

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Gleich ob man Wein als Lebensmittel, Genussmittel oder als Kulturgut bezeichnet, er ist seit vielen Jahrhunderten von großer Bedeutung. Der Genuss des Weines wird auch seit jeher von einer Faszination für dessen Chemie begleitet. Die Alterung von Wein und die damit verbundenen Effekte, ob positiv oder negativ, werden seit langem erforscht.

Für den Geschmack und die Farbe von Rotwein sind insbesondere die Polyphenole von Bedeutung. Die Polyphenolzusammensetzung der Traube unterläuft ab dem Zeitpunkt des Mahlens der Weinbeeren bei der Weinbereitung einer Vielzahl von Reaktionen. Diese Entwicklung setzt sich über die gesamte Lebensdauer eines Weines fort.

Die moderne Analytik ist in der Lage viele verschiedene Substanzen in Trauben und Wein zu detektieren, deren Reaktionen vorherzusagen und im Wein nachzuweisen. Doch ist die Zusammensetzung eines Weines und damit seine Farbe und sein Geschmack weitaus komplexer, als die bekannten Verbindungen und Reaktionen erklären könnten.

Den wohl wichtigsten Teil dieser unbekannt Strukturen machen polymere Verbindungen aus. Diese zumeist aus Anthocyanen und Flavanolen zusammengesetzten Verbindungen haben nachweislich den größten Einfluss sowohl auf die Farbe als auch auf den Geschmack eines Rotweines. Durch ihre komplexe Zusammensetzung stellen sie allerdings auch eine große analytische Herausforderung dar.

Ziel dieser Arbeit ist es, diese polymeren Verbindungen näher zu charakterisieren. Dabei sollen zwei Wege beschritten werden. Auf der einen Seite sollen Polymere aus Rotwein isoliert und untersucht werden; auf der anderen Seite sollen Reaktionen untersucht werden, die zu diesen Verbindungen führen können.

Bislang sind keine genauen Kenntnisse über den Polymerisationsgrad oder die exakte Zusammensetzung solcher Polymere veröffentlicht worden. In dieser Arbeit wurde daher versucht, durch Anwendung verschiedener analytischer Methoden in Verbindung mit der sensorischen Analyse die Zusammenhänge von Struktur und sensorischem Eindruck besser zu verstehen. Durch die gezielte Isolierung und Fraktionierung mittels Gelchromatographie sollte die strukturelle Vielfalt der polymeren Verbindungen eingeschränkt und damit der Analytik zugänglicher gemacht werden. Durch eine deskriptive sensorische Analyse sollten die gustatorischen Eigenschaften der erhaltenen Fraktionen genau beschrieben werden.

Weiterhin sollte die acetaldehyd - induzierte Polymerisation in Modellreaktionen untersucht werden. Diese Reaktion stellt durch ihren direkten Zusammenhang mit dem Sau-

erstoffeintrag in den Wein unter den vielen Reaktionen eine aus technologischer Sicht besonders wichtige dar.

Die methylemethin - verknüpften Dimere und Oligomere von Anthocyanen und Flavanol-
len werden oft als Markersubstanzen für den Sauerstoffeintrag in den Wein betrachtet.
Zunächst sollten die Produkte dieser Reaktion in Modellreaktionen dargestellt werden.
Die Bildung von methylemethin - verknüpften Verbindungen ist eine Polymerisationsre-
aktion. Die entstehenden Verbindungen reagieren schnell weiter, wodurch ihre Kon-
zentrationen stets gering und die Ausbeuten besonders für höhere Oligomere äußerst
niedrig sind. Daher sollte neben der Darstellung auch eine geeignete Methode für ihre
Isolierung gefunden werden. Die Strukturen dieser Verbindungen sollten mittels Mas-
senspektrometrie und NMR Spektroskopie aufgeklärt sowie deren Farbeigenschaften
beschrieben werden.

In den meisten veröffentlichten Studien werden oligomere Addukte aus Anthocyanen
und Flavanolen beschrieben, die nicht stabil sind. Obwohl sie meist in Modellreaktionen
nachgewiesen wurden, können sie - wenn auch nur in sehr geringen Konzentrationen -
auch in Weinen detektiert werden. Jenseits dieser bekannten Reaktionen reagieren die
anfänglich entstandenen Verbindungen weiter zu stabileren Verbindungen. Dies müssen
aber nicht zwingend größere polymere Verbindungen sein. In dieser Arbeit soll daher
die Möglichkeit untersucht werden, mittels eines ^{13}C isotonenmarkierten Acetaldehyds
eine Polymerisation zu starten, deren Sekundärprodukte sich mittels NMR Spektrosko-
pie in der komplexen Matrix Wein einfacher nachweisen lassen.

2 GRUNDLAGEN UND KENNTNISSTAND

2.1 ROTWEIN

Die ersten Weinreben in Europa fanden sich ungefähr 1000 Jahre vor Christus zu Zeiten der Griechen und Phönizier im Mittelmeerraum. Im Römischen Reich wurde Wein bereits kommerziell angebaut. Von dort gelangten der Wein bzw. die Reben in den ersten Jahrhunderten nach Christus nach Frankreich und Deutschland. Im Mittelalter führten die Mönche in ihren Klöstern den Weinbau fort, teilweise schon im heutigen Stil und mit heutigen Methoden. Erst im 17. Jahrhundert vollzog der Wein die Gradwanderung vom Lebensmittel zum Genussmittel. Durch den Zugang zu frischem Trinkwasser, der Einfuhr von Kaffee und Kakao und der Produktion von länger haltbarem Bier war Wein nicht mehr länger das einzige wirklich länger lagerfähige Getränk. Gleichzeitig wurde die Produktion von Glasflaschen billiger und einfacher. Mit der Flaschenlagerung in sauber verkorkten Flaschen entdeckte man, dass ein Wein weiter reift und sich sein Bouquet ändert. Zu dieser Zeit entwickelten sich auch viele der heute noch üblichen Weinstile. Nachdem die Reblaus die Weinwirtschaft in Europa im 19. Jahrhundert schwer geschädigt hatte, entstand in der darauffolgenden Zeit die moderne Weinwirtschaft. Die Erträge wurden höher, und es wurden mit weniger Rebsorten mehr Wein in definierteren "Weinstilen" angebaut (JOHNSON 1994). Als neue, moderne Trends sind sicher die Rückkehr zur Regionalität und damit zu charakteristischen Lebens- und Genussmitteln im Zuge der langsam zunehmenden "Slowfood" Bewegung und vor allem der Trend zu Bioweinen und Nachhaltigkeit im Weinbau zu nennen.

Der Wein wird heutzutage in Europa aus Reben von *Vitis Vinifera* gewonnen, selten allerdings wurzelrein, meistens wird der traubentragende Teil der Rebe auf andere *Vitis* Arten aufgepfropft. Die Pflanze wird dann in Reihen etwa 1-2 m hoch kultiviert. Im Winter werden die Reben beschnitten. Durch mehr oder weniger starke Entlaubung wird im Sommer der Lichteinfall beeinflusst. Die Beeren wachsen ab Juni und reifen dann bis zur Ernte von August bis Oktober. Bei den meisten Rotweintrauben ist nur die Schale pigmentiert, das Fruchtfleisch ist meist weißlich wie bei Weißweintrauben. Ausnahmen sind sogenannte Färbertrauben und Dornfelder, Regent etc. Die Beeren sind von einer dünnen Haut umgeben, die im weiteren Verlauf der Verarbeitung maßgeblich zum Geschmack des Weines beiträgt, da hier viele charakteristische Polyphenole, vor allem die Anthocyane, enthalten sind. Ebenso wie die Beerenhaut tragen die polyphenolreichen Kerne in den Beeren zum Geschmack des Weines bei (VOGT et al. 1984). Während der Reifung der Beeren steigt der Säuregehalt zunächst an, später fällt er im glei-

chen Maße wie das Mostgewicht und damit steigt der Zuckergehalt. Insgesamt werden die Beeren schwerer. Der Most aus reifen Beeren hat einen Zuckergehalt von 120 bis 250 g/L und einen Säuregehalt von 6 bis 12 g/L (VOGT et al. 1984; WÜRDIG und WOLLER 1989).

Das Grundprinzip der Rotweinbereitung besteht darin, die Beeren zu pressen und die damit erzeugte Maische zu vergären. Anschließend werden die festen Bestandteile der Maische durch Pressen und Filtrieren abgetrennt. Der Jungwein wird wenn nötig geschönt und kann dann reifen, bevor er in Flaschen abgefüllt wird. Dieses Prinzip besteht schon seit den Anfängen der Weinbereitung - mit Ausnahme der Flaschenabfüllung. Heute kann der Oenologe durch verschiedene Technologien und Methoden in jedem Schritt der Weinbereitung immer gezielter den Prozess steuern und so bestimmte Eigenschaften des Endproduktes Wein fördern.

Im Zuge der Weinbereitung werden die Trauben zunächst gemahlen. Teilweise werden dabei auch die Rappen entfernt. Zur Maische wird dann meist SO₂ zugegeben, um die natürlich vorkommende Mikroflora zu unterdrücken, da meist mit Reinzuchthefen vergoren wird. Während der ca. 14 Tage dauernden Fermentation wird durch alkoholische Gärung Zucker in Alkohol umgewandelt. Der Gehalt an Alkohol steigt solange, bis entweder kein vergärbare Zucker mehr vorhanden ist, oder der Alkoholgehalt über 15 % steigt, wodurch die Hefe abstirbt und die Gärung endet. Durch den steigenden Alkoholgehalt werden während dieser Zeit Polyphenole aus den festen Bestandteilen der Trauben in die Flüssigkeit extrahiert. Hierbei handelt es sich zum einen um Anthocyane, die aus den Zellen der Beerenhaut extrahiert werden, aber auch um Tannine, die aus den Kernen oder den eventuell verbliebenen Rappen extrahiert werden. Ist der gewünschte Alkoholgehalt erreicht, wird der junge Wein abgepresst. Anschließend vollzieht er meist noch eine zweite bakterielle Fermentation, den sogenannten biologischen Säureabbau, bei dem Milchsäurebakterien Äpfelsäure in Milchsäure umwandeln. Durch Schönungsmittel werden Trubstoffe wie Hefereste entfernt. Wird in industriellem Maßstab gearbeitet, wird der Wein meist in Edelstahltanks gepumpt (JOHNSON 1994). Diese haben im Gegensatz zu den früher üblichen und heutzutage für qualitativ hochwertigere Weine weiterhin verwendeten Holzfässern keine Durchlässigkeit für Sauerstoff. Die Reifung in Holzfässern hat diverse Einflüsse auf den Wein. Zum einen kann Luft und damit Sauerstoff von außen durch die Fassdauben in den Wein gelangen, zum anderen können flüchtige Stoffe und Wasser aus dem Fass entweichen. Dieser Austausch trägt maßgeblich zur Reifung des Weines bei, da durch den Sauerstoff Reaktionen in Gang gesetzt werden, die besonders das Polyphenolprofil des Weines beeinflussen. Durch das Entweichen von Wasser kommt es zu einer Aufkonzentrierung des Weines. Um in einem Edelstahltank solche Effekte zu erzielen, muss der Oenologe zu technologischen Mitteln, wie etwa der Mikrooxygenierung und der Zugabe von Eichenholzchips, greifen (FLECKNOE-BROWN 2002). Auch im weiteren Verlauf muss darauf

geachtet werden, ob und wie viel Sauerstoff, z.B. beim Abfüllen der Flaschen, in den Wein gelangt. Ist der Wein in der Flasche, entscheidet der Verschluss, ob es zu einer weiteren Aufnahme von Sauerstoff und damit zu einer weiteren Veränderung des Weines kommt. Ein Naturkorken lässt eine weitere Aufnahme zu; ist der Wein mit einem Drehverschluss verschlossen, dringt kein Sauerstoff mehr in die Flasche, und es wird einzig noch der Sauerstoff aufgenommen und verbraucht, der im Kopfraum der Flasche enthalten ist. Die Sauerstoffaufnahme kann je nach Verschluss zwischen 0,002 und 0,065 ppm pro Tag schwanken (CROCHIERE 2007). Die Eingriffsmöglichkeiten beim Weinausbau von der Lese bis zum Abfüllen sind vielfältig und beruhen meist auf Sauerstoffmanagement bzw. der Gabe von SO₂.

2.2 POLYPHENOLISCHE VERBINDUNGEN IN ROTWEIN

Phenolische Verbindungen mit mindestens einer Hydroxygruppe kommen im Wein in vielfältiger Art vor. Die meisten von ihnen fallen in die Gruppe der Polyphenole. Weitere Untergruppen sind die Flavonoide, mit einem C₆-C₃-C₆ Grundkörper, und Nicht-Flavonoide, die meist ein C₆-C₁ oder ein C₆-C₃ Grundgerüst aufweisen. Wichtige Vertreter der Nicht-Flavonoide sind die Phenolcarbonsäuren, wie Gallussäure (I) oder Cumarsäure (II), sowie Stilbene wie das Resveratrol (III), die ein C₆-C₂-C₆ Grundgerüst aufweisen. Die Flavonoide lassen sich noch in viele weitere Untergruppen einteilen (siehe Abbildung 2-1).

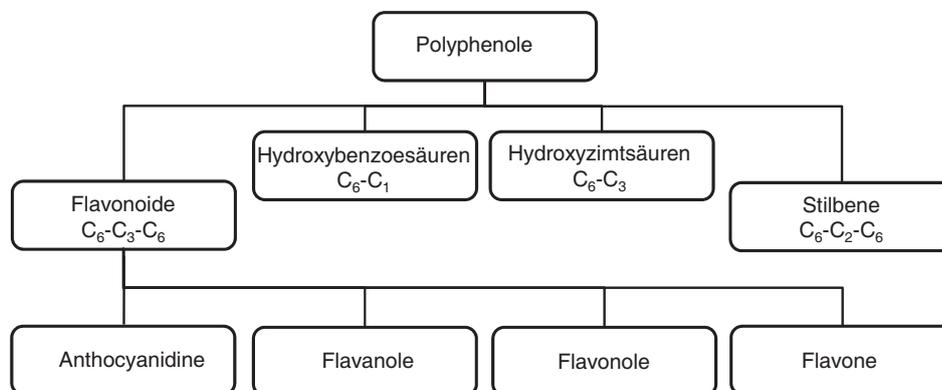


Abbildung 2-1 Einteilung der Polyphenole nach ihren Grundstrukturen (nach (IRITI und FAORO 2009))

Die Biosynthese (Abbildung 2-2) phenolischer Verbindungen nimmt ihren Anfang bei den Kohlenhydraten aus der Photosynthese. Diese werden auf dem Shikimisäureweg über Shikimisäure (IV) zu den aromatischen Aminosäuren Tyrosin (V) und Phenylalanin (VI) oder über mehrere Zwischenschritte zu Hydroxybenzoesäuren umgewandelt. Aus den Aminosäuren werden dann die Hydroxyzimtsäuren durch Desaminierung gebildet. Diese werden als CoenzymA-Ester (VII) mit drei MalonylCoA Einheiten zu Chalkonen umgewandelt, die weiter zu Flavononen isomerisiert werden. Letztere, z.B.

das Naringenin (VIII), sind der zentrale Punkt in der Umwandlung zu den anderen Flavonoidklassen (MACHEIX et al. 1990).

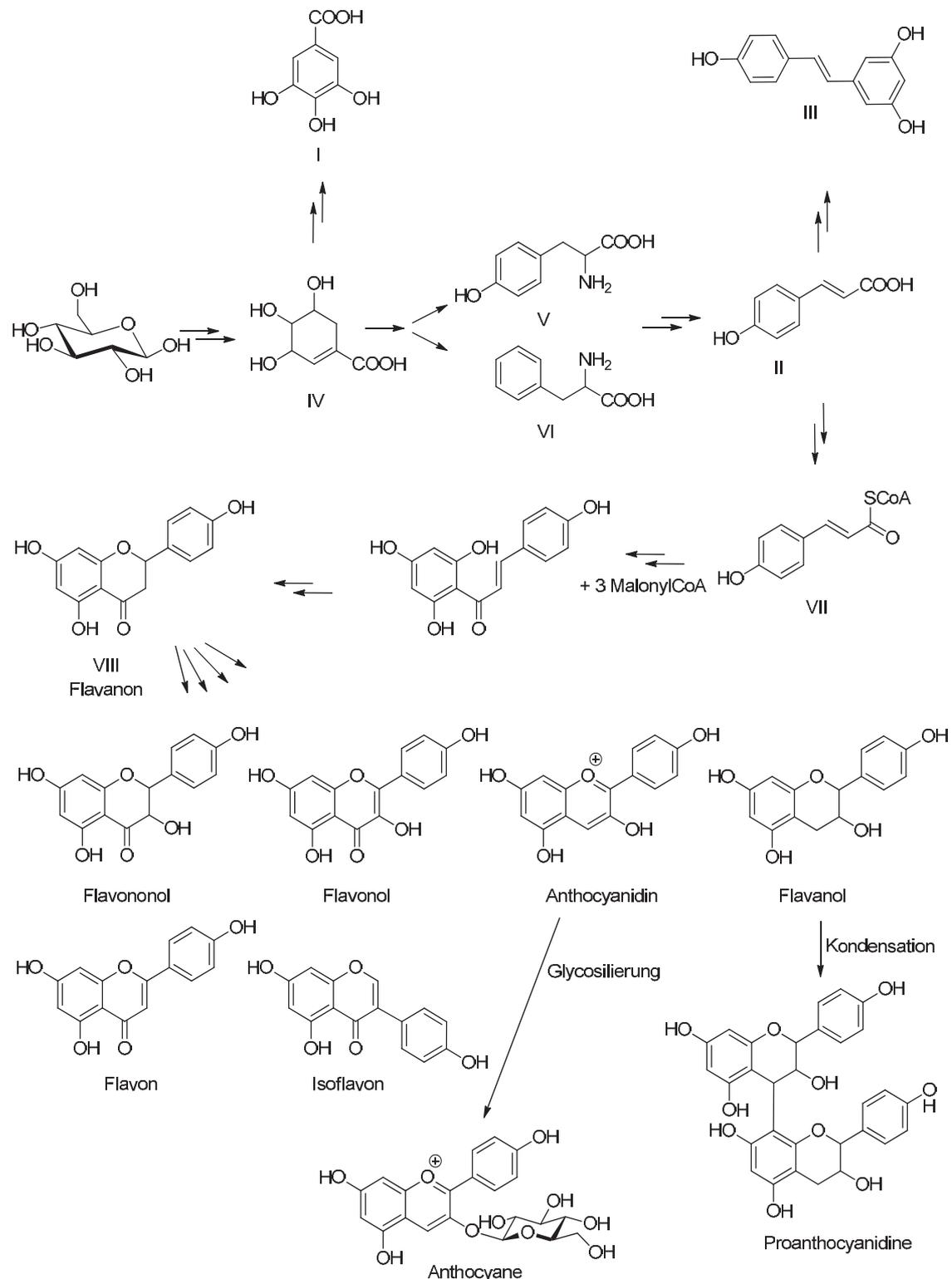
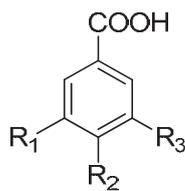


Abbildung 2-2 Biosynthese von Polyphenolen in Anlehnung an (MACHEIX et al. 1990; IRITI und FAORO 2009)

2.2.1 PHENOLCARBONSÄUREN

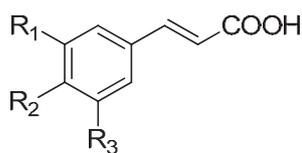
Hydroxybenzoesäuren kommen in Trauben und im Wein in verschiedenen Formen vor. Abbildung 2-3 zeigt die Strukturen der freien Säuren. Gallussäure zum Beispiel kann auch als Ester mit Flavanolen vorliegen. Des Weiteren bilden die Hydroxybenzoesäuren zusammen mit Zuckern wie Glucose die hydrolysierbaren Tannine. Außerdem können sie unter oxidativen Bedingungen bei der Weinbereitung direkt kondensieren, wobei Verbindungen wie die Ellagsäure entstehen. In jungem Wein liegen die Konzentrationen der Hydroxybenzoesäuren (in Summe) je nach Rebsorte zwischen 20 und 35 mg/L, wobei die Gallussäure mengenmäßig die Wichtigste ist (MONAGAS et al. 2005a). Flavanol-Gallate kommen überwiegend in den Traubenkernen vor, wo bis zu 30% der Flavane bzw. Proanthocyanidine galloyliert sind (PRIEUR et al. 1994). Da der Grad der Galloylierung von polymeren Proanthocyanen die Adstringenz des Weines steigern kann, ist verständlich, warum es entscheidend ist, wie stark die Trauben bei der Verarbeitung zerquetscht werden und wie lange der Most und die Maische zusammenbleiben (VIDAL et al. 2003).



Name	R ₁	R ₂	R ₃
Gallussäure	OH	OH	OH
Protocatechusäure	OH	OH	H
Vanillinsäure	OCH ₃	OH	H
Syringasäure	OCH ₃	OH	OCH ₃

Abbildung 2-3 Strukturen der wichtigsten Hydroxybenzoesäuren in Rotwein nach(RIBERÉAU-GAYON et al. 2003)

Auch die Hydroxyzimtsäuren (Abbildung 2-4) kommen vorwiegend in gebundener Form in den Trauben vor. Die wichtigsten darunter sind die Ester mit anderen Hydroxy-säuren wie der Weinsäure oder der Chinasäure. Die Ester der Weinsäure nennt man Cumar-, Kaftar- und Fertarsäure, je nachdem, um welche Hydroxyzimtsäure es sich handelt. Die Ester der Chinasäure werden unter dem Begriff Chlorogensäuren zusammengefasst (MACHEIX et al. 1990), die auch in anderen Getränken wie Kaffee eine wichtige Rolle spielen. In gebundener Form sind die Säuren leichter wasserlöslich. Während der Weinbereitung und auch später während der Weinalterung werden diese Ester gespalten, und es werden die freien Säuren freigesetzt (MONAGAS et al. 2005a). Eine weitere wichtige Form in roten Trauben sind die Ester der Anthocyan-Glucoside. Bis auf den Spätburgunder kommen in allen roten Trauben acylierte Glucoside vor (HOLBACH et al. 1997; HOLBACH et al. 2001). In einem jungen Wein liegen die Hydroxyzimtsäuren und ihre Derivate (ohne Anthocyane) in Konzentrationen von 3 bis 6 mg/L vor (MONAGAS et al. 2005a).



Name	R ₁	R ₂	R ₃
Cumarsäure	H	OH	H
Kaffeesäure	OH	OH	H
Ferulasäure	OCH ₃	OH	H
Sinapinsäure	OCH ₃	OH	OCH ₃

Abbildung 2-4 Strukturen der wichtigsten Hydroxyzimtsäuren nach (RIBERÉAU-GAYON et al. 2003)

2.2.2 FLAVONOIDE

Die Flavonoide leiten sich vom Flavan Grundgerüst ab, einem heterozyklischen, trizyklischen, teils aromatischem System (Abbildung 2-5). Der A-Ring der im Wein vor-

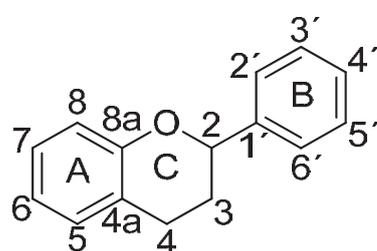


Abbildung 2-5 Flavan Grundgerüst

kommenden Flavonoide ist immer 5,7-Dihydroxy-substituiert. Der B-Ring unterscheidet zwischen den einzelnen Substanzen einer Klasse. Die Positionen 3', 4' und 5' können entweder hydroxyliert oder methoxyliert sein. Der Pyranring C kann entweder gesättigt, wie bei den Flavanolen, ungesättigt wie bei den Flavonolen oder auch aromatisch wie bei den Anthocyanen sein.

2.2.2.1 ANTHOCYANE

Die Anthocyane sind für den Rotwein wohl die wichtigsten Flavonoide, denn sie bilden die Grundlage seiner Farbe. Anthocyanidine kommen in Wein stets glycosyliert vor. In den meisten europäischen Reben kommen fast ausschließlich 3-O-Monoglycoside vor. Die 3,5-O-Diglykoside kommen in amerikanischen *Vitis* Arten vor, in Europa nur in Spuren (CASTILLO-MUÑOZ et al. 2009). Außer den in Abbildung 2-6 abgebildeten 5 Monoglucosiden kommen in Wein noch weitere Derivate der Anthocyane vor. Vorrangig sind dabei die acetylierten und cumaroylierten Verbindungen zu nennen, bei denen die Position 6 der Glucose mit Essigsäure bzw. Cumarsäure verestert ist. Weitere von den Anthocyanen abstammende Verbindungen wie die Pyranoanthocyane werden in Abschnitt 2.3 näher beschrieben. Aus den vielen Anthocyanen und ihren Derivaten ergibt sich ein Profil, das mitunter zur Rebsortencharakterisierung herangezogen werden kann (FISCHER et al. 2007; VON BAER et al. 2007; VON BAER et al. 2008).

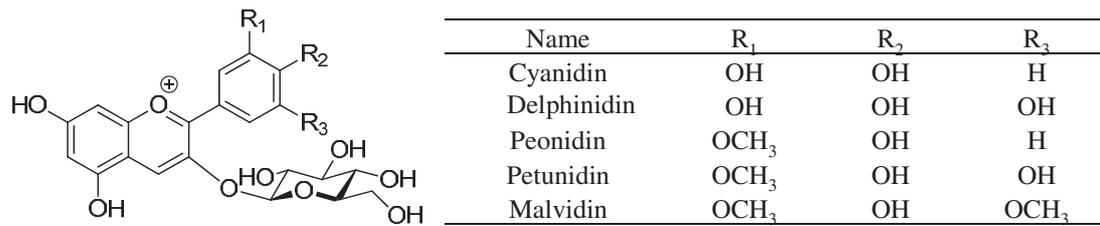


Abbildung 2-6 Strukturen der fünf im Wein vorkommenden 3-O-Monoglucoside nach (RIBERÉAU-GAYON et al. 2003)

Die Struktur und damit die Eigenschaften der Anthocyane sind pH Wert abhängig. Im leicht sauren wässrigen Milieu liegen die rote Flavyliumkationform und die anderen Formen in einem Gleichgewicht vor. Je nach Anthocyan kann dieses Gleichgewicht unterschiedlich sein (MARKAKIS 1982). Einen Überblick bietet Abbildung 2-7.

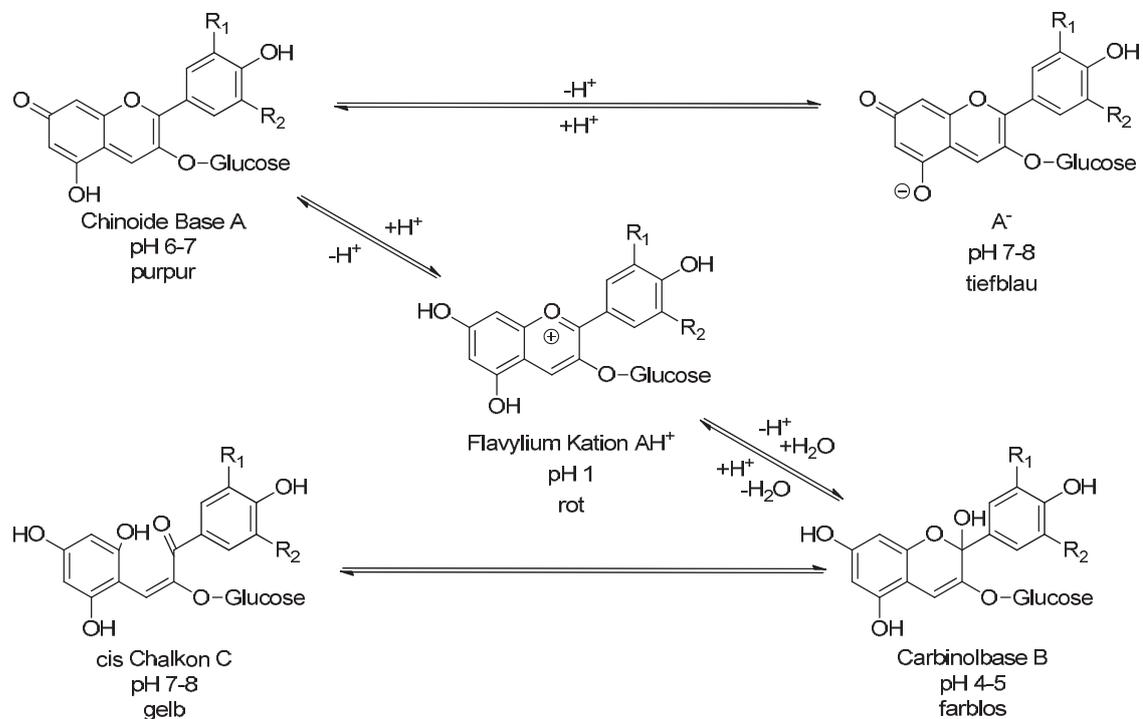


Abbildung 2-7 Farb- und Strukturänderung des Anthocyangrundgerüsts in Abhängigkeit vom pH Wert. R₁,R₂=OH, H oder OCH₃ (In Anlehnung an (MAZZA und MINIATI 1993)

Nicht nur der pH Wert beeinflusst die Farbe des Anthocyan. Das Absorptionsmaximum hängt auch vom Substitutionsmuster am B-Ring ab. So haben Hydroxygruppen einen bathochromen Effekt, Methoxygruppen hingegen einen hypsochromen (MAZZA und MINIATI 1993). Des Weiteren spielt besonders im Wein der Effekt der Copigmentierung eine wichtige Rolle, da bei wein-üblichen pH Werten die Flavyliumkationform, und damit die rote Farbe, nicht vorherrschend ist. Unter Copigmentierung versteht man den Effekt, dass andere farblose polyphenolische Verbindungen Komplexe mit Anthocyanen eingehen, wodurch die Lage und die Höhe des Absorptionsmaximums der entsprechenden Lösung beeinflusst werden. Es handelt sich dabei sehr wahrscheinlich um

hydrophobe π - π Wechselwirkungen, bei denen die delokalisierten π Orbitale in einer planaren Anordnung der Moleküle überlappen. Durch Substituenteneffekte wird der Effekt auf das Absorptionsmaximum beeinflusst. Es gibt Copigmente mit einem hyperchromen Effekt und solche mit einem bathochromen. Viele Copigmente haben beide Eigenschaften. Dabei ist die Verschiebung des Absorptionsmaximums nicht aus der Struktur des Copigmentes vorhersehbar. Der Effekt der Copigmentierung ist von vielen Faktoren abhängig. Am wichtigsten ist dabei die Konzentration der Anthocyane und Copigmente und ihr molares Verhältnis. Eine weitere Farbsteigerung, die der Copigmentierung sehr ähnlich ist, ist die Wechselwirkung zwischen Anthocyanmolekülen selbst. Dabei kommt es ebenfalls zu einer Farbsteigerung und im Gegensatz zur Copigmentierung zu einer hypsochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums (BOULTON 2001).

Die Weinbeeren enthalten je nach Rebsorte sehr unterschiedliche Mengen an Anthocyanen. In einer Studie mit nordamerikanischen Trauben bzw. Weinen hatten Merlot Trauben einen Anthocyanengehalt von rund 1,1 g/kg. Der daraus ausgebaute Wein hatte beim Abfüllen 10 Monate später einen Anthocyanengehalt von nur noch 338 mg/L. Die Pinot Noir Trauben hatten bei Vollreife einen Gehalt von knapp 800 mg/kg, der entsprechende Wein hatte beim Abfüllen nur noch eine Anthocyankonzentration von 170 mg/L (MAZZA et al. 1999). Auf diese Abnahme im Anthocyanengehalt wird in Abschnitt 2.3 näher eingegangen.

2.2.2.2 FLAVANOLE UND PROANTHOCYANIDINE

Im Wein und den Trauben kommen ausschließlichen Flavan-3-ole vor. Flavan-3,4-diole kommen nur selten und dann meist in Holz oder Rinde von Bäumen vor (MACHEIX et al. 1990). Sie gelten als Vorstufen bei der Biosynthese von Flavan-3-olen. Durch die zwei Stereozentren an Position 2 und 3 ergeben sich pro Substitutionsmuster am B-Ring zwei Isomere. Bei (+)-Catechin stehen der B-Ring und die Hydroxygruppe an Position 3 *trans*-ständig, bei (-)-Epicatechin *cis*. Der B-Ring kommt in Wein entweder di- oder trihydroxyliert vor, was im Fall des letzteren durch den Zusatz "Gallo" im Namen verdeutlicht wird. Die Flavan-3-ole kommen im Wein ausschließlich als Aglykone vor. Die Position 3 kann allerdings mit einem Molekül Gallussäure verestert sein. Aus den monomeren Flavan-3-olen bilden sich die Proanthocyanidine, dabei handelt es sich um dimere bis polymere Kondensationsprodukte. Für den Wein spielen die Flavan-3-ole und die Proanthocyanidine eine wichtige Rolle, da sie den größten Effekt auf die Adstringenz und das Mundgefühl des Weines haben (NOBLE 2002). Die oligomeren und polymeren Proanthocyanidine sind ebenfalls unter dem Begriff Tannine bekannt. Es muss allerdings unterschieden werden zwischen den kondensierten Tanninen, also den Proanthocyanidinen und den hydrolysierbaren Tanninen. Dabei handelt es sich um Po-

lyesterverbindungen aus Gallussäure oder Ellagsäure und Kohlenhydraten oder in seltenen Fällen anderen Polyolen (MACHEIX et al. 1990). Die Hauptquelle für hydrolysierbare Tannine sind Holzfässer bzw. Holzchips. Auch ein direkter Zusatz als Weinzusatzstoff bei der Weinbereitung ist möglich. Die zu Grunde liegenden Säuren kommen allerdings auch in den Beerenhäuten und Samen vor. Sie spielen wegen ihrer leichten Oxidierbarkeit und ihres Aromas eine wichtige Rolle (RIBERÉAU-GAYON et al. 2003).

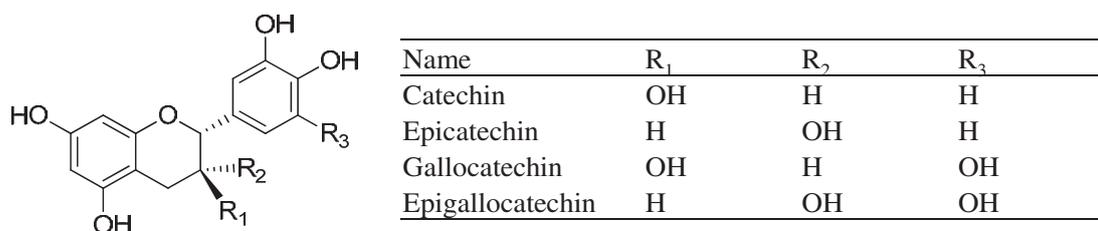


Abbildung 2-8 Strukturen der Flavan-3-ole in Rotwein nach (RIBERÉAU-GAYON et al. 2003)

Für die monomeren Flavan-3-ole gibt es zahlreiche Möglichkeiten der Verknüpfung. Die Einheiten werden durch eine direkte Bindung zwischen Position 4 und 8 bzw. 4 und 6 verbunden. Die Hydroxygruppe an Position 4 und die interflavanoide Bindung sind dabei stets *trans*-ständig, die Stereochemie an Position 4 richtet sich also danach, welches monomere Epimer (Catechin oder Epicatechin) als obere Einheit fungiert. Für das Epimerenpaar Catechin und Epicatechin führt das bereits zu acht verschiedenen Dimeren (siehe Abbildung 2-9). Oligomere, die ausschließlich aus diesen beiden Monomeren bestehen, also nur dihydroxylierte B-Ringe beinhalten, bezeichnet man auch als Procyanidine. Trihydroxylierte Verbindungen werden als Prodelphinidine bezeichnet. Diese Benennung fußt auf der Eigenschaft der Proanthocyanidine, unter dem Einfluss von Hitze und Säure die entsprechenden Anthocyanidine freizusetzen (THOMPSON et al. 1972; FLETCHER et al. 1977). Dimere, die durch eine einfache interflavanoide Bindung gebildet werden, fasst man unter dem Begriff B-Typ zusammen. Bildet sich zusätzlich zu der 4 - 6 bzw. 4 - 8 Bindung eine Etherbrücke zwischen Position 2 der oberen und Position 7 oder 5 der unteren Einheit, spricht man vom A-Typ. Diese kommen im Wein nicht vor.

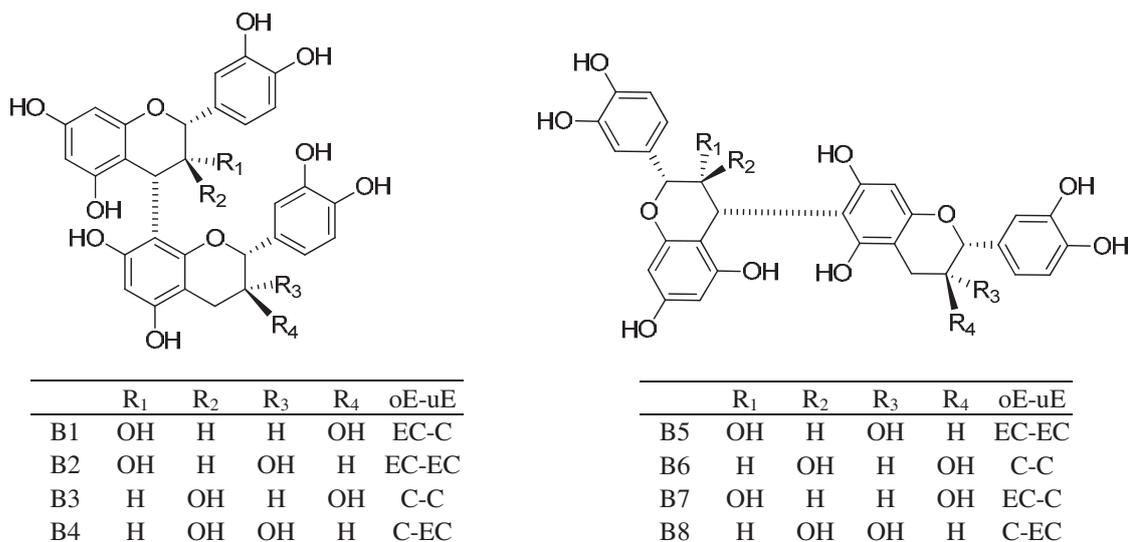


Abbildung 2-9 Strukturen der acht möglichen dimeren Procyanidine, oE = obere Einheit; uE untere Einheit; EC = Epicatechin; C = Catechin

Die Verteilung der oligomeren und polymeren Proanthocyanidine in den Weintrauben ist sehr unterschiedlich (siehe Tabelle 2-1). Oligomere und polymere Proanthocyanidine kommen hauptsächlich in den Kernen, den Beerenhäuten und den Stielen vor. Für den Wein spielen hauptsächlich die Kern- und Schalenproanthocyanidine eine Rolle, da die Menge an Stielen, die tatsächlich extrahiert wird, eher gering ist (SOUQUET et al. 2000). Die Proanthocyanidine in den Beerenhäuten zeichnen sich durch einen recht hohen Polymerisationsgrad (mdp, mean degree of polymerization) von ungefähr 30 und die Anwesenheit von Prodelphinidinen, also Epigallocatechin – Einheiten, aus. Nur ein kleiner Anteil der Einheiten ist mit Gallussäure verestert (SOUQUET et al. 1996). Die Kern - Proanthocyanidine sind mit einem mdp von 10 deutlich kleiner. Allerdings ist hier fast ein Drittel der Einheiten galloyliert. In den Kernen kommen keine Gallo-Derivate vor (PRIEUR et al. 1994). In den Stielen liegen die Verhältnisse ungefähr mittig zwischen den beiden anderen. Der mdp ist etwas höher als der in den Kernen, der Anteil an galloylierten Einheiten ist halb so groß wie in der Beerenhaut. Außerdem kommen hier, wenn auch in kleinen Konzentrationen, Prodelphinidine vor (SOUQUET et al. 2000). Alle diese Daten beruhen auf der säurekatalysierten Spaltung der Polymere in Anwesenheit eines Nucleophils, ein Verfahren, das als Thiolyse bezeichnet wird (vergleiche Abschnitt 2.5). Eine andere Methode ist die Untersuchung der Extrakte mittels MALDI-TOF-MS. Dabei wird zwar nicht der mdp bestimmt, es können aber die kleineren Oligomere in ihrer Zusammensetzung bestimmt werden. Dabei konnten zum Beispiel auch Prodelphinidine in Traubenkernextrakten nachgewiesen werden (YANG und CHIEN 2000; REED et al. 2005).

Tabelle 2-1 Verteilung der Proanthocyanidine in verschiedenen Teilen der Weintraube nach (SOUQUET et al. 2000)

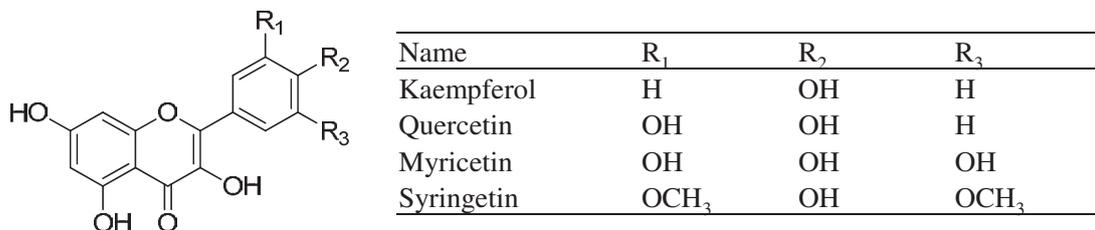
	Mdp	Galloylierung %	EGC [%]	EC [%]	C [%]
Beerenhaut	28,2	5,2	22,7	67,2	5
Kerne	10,4	32,5	0	54,4	13,2
Stiele	9,2	15,6	2,4	67,7	14,4

mdp = Mittlerer Polymerisationsgrad (mean degree of polymerization), EGC = Epigallocatechin, EC = Epicatechin, C = Catechin

Diese Verteilung der Procyanidine spielt für die Weinbereitung eine essentielle Rolle, da die Proanthocyanidine einen Großteil des Mundgefühls des Weines ausmachen und die Struktur, Größe und Zusammensetzung der Tannine ihre sensorischen Eigenschaften stark beeinflussen. Die Traubenschalen sind natürlich leichter zu extrahieren als die Kerne oder die Stiele, so dass die Maischestandzeit darüber entscheidet, wie sich das Tanninprofil entwickelt. Weiterhin spielen die Anthocyane, die in den meisten Rebsorten ebenfalls in den Traubenschalen enthalten sind, eine wichtige Rolle, da sie im Verdacht stehen, durch ihre leichte Wasserlöslichkeit die Extrahierbarkeit der Tannine zu erhöhen (SINGLETON und TROUSDALE 1992).

2.2.2.3 FLAVONOLE UND DIHYDROFLAVONOLE

Anders als Flavanole, die nur als Aglykone, und Anthocyane, die nur als Glykoside in Wein und Trauben vorkommen, kommen die Flavonole sowohl frei als auch glykosiliert vor. Des Weiteren kommen sie in vielen unterschiedlichen Glykosilierungsformen vor. Vorwiegend handelt es sich dabei um 3-O-Glucoside, aber auch Diglykoside wie Quercetin-3-O-rhamnosyl-Glucosid (Rutin) oder auch Glucuronide sind bekannt. In den Trauben kommen die Flavonole wie die Anthocyane in den Beerenhäuten vor. Sie sind in Weißwein für die gold-gelbe Farbe verantwortlich, in Rotwein hingegen unterstützen sie als Copigmente die rote Farbe. In den Trauben liegen die Gehalte je nach Rebsorte zwischen 30 und 100 mg/kg (MACHEIX et al. 1990). In jungen Rotweinen wurden Konzentrationen zwischen 10 und 20 mg/L bestimmt (MONAGAS et al. 2005a).

**Abbildung 2-10** Strukturen der Flavonole in Rotwein nach (RIBERÉAU-GAYON et al. 2003)

Dihydroflavonole haben einen gesättigten C-Ring. Sie kommen ebenfalls in Trauben und im Wein vor. Astilbin (Dihydroquercetin-Rhamnosid) und Engeletin (Dihydrokaempferol-Rhamnosid) sind die Hauptvertreter dieser Klasse. Sie kommen ebenfalls in