

# Mikrooxidation junger Rotweine

## 3. Einfluß unterschiedlicher Verfahren und Intensitäten

*Die Mikrooxidation ist eine Technik zum gezielten Ausbau von Rotwein und zur Beschleunigung der Reifung insbesondere junger Weine. Sie bedient sich der aktiven Zufuhr von Sauerstoff, um die gewünschten sensorischen Ergebnisse durch eine Polymerisation von Tannin und Farbe herbeizuführen. Im dritten Teil seiner Ausführungen behandelt Volker Schneider, Bingen, den Einfluß unterschiedlicher Techniken und Intensitäten der Sauerstoffzufuhr.*

In den vorangegangenen Teilen dieser Reihe wurde die Reifung der Rotweine beschrieben als eine Polymerisation ihres Tannins. Sie umfaßt die Verbindung farbloser Tanninmoleküle untereinander zu braunen Pigmenten, von Tanninen und Anthocyanen zu tiefroten Farbpigmenten, und eine damit einhergehende Minderung des ursprünglichen Gehaltes monomerer Anthocyane.

Ein Teil dieser Reaktionen wird durch Säure katalysiert und läuft unter anaeroben Lagerbedingungen von selbst ab. In Anwesenheit von Sauerstoff wird die Entwicklung beschleunigt. Phenolische Verbindungen sind die primären Sauerstoffakzeptoren. Ihre Oxidation induziert eine nachfolgende Polymerisation, wobei Peroxide und Acetaldehyd wichtige Intermediärprodukte sind. Diese Art der Polymerisation ist weitgehend regenerativer Natur, weil sie die oxidierten Phenole ohne Einwirkung eines Reduktionsmittels wieder in ihren ursprünglichen reduzierten Zustand zurückführt. Sie erklärt, warum Rotweine mit ihrem mehr oder weniger hohen Tanningehalt relativ große Mengen an Sauerstoff umsetzen können, ohne die von Weißwein her bekannten Erscheinungen der Oxidation zu zeigen (1,2,4,6,7,8,9,10,47,48).

Die sensorischen Konsequenzen der oxidativen Polymerisation bestehen in einer Farbintensivierung durch die Bildung SO<sub>2</sub>-stabiler polymerer Farbpigmente, einem Abbau des aus der Gärung resultierenden Jungweinaromas sowie einer Minderung der anfänglichen Härte und Unreife im Geschmack. In diesem Zusammenhang wird oft eine Verringerung der geschmacklichen Intensität von Bittere und Adstringenz angeführt (11,12,16,17,23,29,35).

Die klassische Reifung im Holzfaß trägt dem chemischen Sauerstoffbedarf der Rotweine Rechnung. Sie erlaubt eine kontinuierliche und moderate Zufuhr von Sauerstoff, die sich in einem Bereich von nur wenigen mg/l O<sub>2</sub> pro Monat bewegt. Diese Bedingungen gelten besonders für den Ausbau im Barrique (15,17,29).

Die natürliche Aufnahme von Sauerstoff reduziert sich erheblich durch den Ausbau in Großbehältern in Verbindung mit dem Einsatz rationeller Kellertechnik. Als Gegenmaßnahme wurde zunächst ein häufiges Abstechen über Luft, das Befüllen der Behälter von oben und ein kontrolliertes Hohlliegen unter Luft vorgeschlagen (12,16,17,29,31). Die Weiterentwicklung dieser empirischen und auf jeden Fall unpräzisen Maßnahmen führte zur gezielten Dosage exakt abgemessener Sauerstoffmengen direkt in den Wein. Dazu werden unterschiedliche technische Lösungen auf dem Markt angeboten (32,33). Ihnen allen gemeinsam ist ein gesintertes Frittenmaterial geringer Porosität, welches das Einbringen von Sauerstoff oder Luft in Form kleiner Gasbläschen in den Wein ermöglicht. Sie unterscheiden sich in Automatisierungsgrad und technischer Konfiguration der Meß- und Regeleinrichtungen. Ihr wesentlicher Vorteil besteht darin, die Zufuhr geringer und genau bemessener Sauerstoffmengen pro Zeitintervall zu ermöglichen, wobei die Parameter Zeit und Menge frei programmierbar sind.

Damit ist jedoch noch nicht die Frage beantwortet, wieviel Sauerstoff ein gegebener Rotwein wirklich verarbeiten muß, um eine positive sensorische Entwicklung zu entfalten. Grundsätzlich sind Tanningehalt, das Tannin-Anthocyan-Verhältnis, die Vorbehandlung und der Momentanzustand des Weines entscheidende Parameter, die die Wirkung einer gegebenen Menge Sauerstoff differenzieren und das Oxidationsverhalten relativieren. Schweflige Säure und insbesondere Feinhefe sind der Oxidation gegenüberläufig, während Ellagtannin, aus dem Holz extrahiert oder als Handelspräparat zugesetzt, die Polymerisation katalytisch beschleunigt (Teil 2). Die farblichen Schäden einer übertriebenen aktiven Sauerstoffzufuhr bestehen weniger in einer Bräunung als in einem generellen Farbverlust (Teil 1).

Der Polymerisationsgrad des Tannins steht in einem engen Zusammenhang mit der geschmacklich wahrnehmbaren Tannizität, die mittels der beiden sensorischen Parameter Adstringenz und Bittere gemessen wird (23,49). Seine Geschmacksintensität wird durch das Ausmaß seiner Polymerisation entscheidend mitbestimmt. Tanninmoleküle mittlerer Größe weisen die höchste Adstringenz auf. So wurde in reifenden Früchten ein Abbau von Adstringenz mit zunehmender Polymerisation des Tannins beobachtet (50). Dem gegenüber steht eine Zunahme der Adstringenz, wenn Catechin in wäßriger Lösung vom Monomer zum Tetramer polymerisiert (51). Sinngemäß nehmen auch Adstringenz und Bittere von Weißweinen zu, wenn deren polymerisierbare Phenole, überwiegend solche flavonoider Struktur, zu solchen höheren Molekulargewichts polymerisieren (52,53,54). Analoge Beobachtungen in Apfelwein ergaben schließlich ein Maximum für Bittere beim Tetramer und für Adstringenz beim Octamer (55,56).

Es ist offenkundig, dass zumindest in Anthocyan-freien Produkten wie Weiß- und Apfelwein die sensorische Intensität des Tannins mit seiner Polymerisation zunimmt. Doch diese Tatsache widerspricht den geschmacklichen Folgen, die für die Polymerisation in Rotwein postuliert werden. Gezielte sensorische Studien sind für Rotwein nicht verfügbar, da die farbliche Entwicklung einseitig im Vordergrund einschlägiger Untersuchungen steht. Andererseits sind die durch das Tannin hervorgerufene Adstringenz und Bittere das typische Geschmacksmerkmal von Rotweinen, das sie von Weißweinen unterscheidet. Die Auswirkung der Polymerisation auf die Tannizität des Rotweins ist daher von herausragender praktischer Bedeutung. Sie gewinnt zusätzliches Gewicht, wenn die Mikrooxidation zur gezielten Polymerisation eingesetzt wird.

Die vorliegende Untersuchung versteht sich als Beitrag zur Klärung der Frage, wie sich die Zufuhr unterschiedlicher Sauerstoffmengen auf die Qualität von Rotweinen auswirkt und welchen Einfluß die verfahrenstechnischen Parameter der Sauerstoffversorgung dabei ausüben.

### **Material und Methoden**

In die Untersuchungen wurden zwei 98er Rotweine einbezogen, von denen der Portugieser einen solchen mit geringem (1080 mg/l Gesamtphenol) und der Dornfelder einen solchen mit hohem (1890 mg/l Gesamtphenol) Tanningehalt repräsentiert. Sie waren sterilfiltriert, ungeschwefelt und vier Monate alt. Die Behandlungen erfolgten mit reinem Sauerstoff nach zwei verschiedenen Methoden.

Die Zufuhr einer Sättigungskonzentration Sauerstoff, entsprechend 8,5 mg/l O<sub>2</sub>, erfolgte diskontinuierlich über eine gesinterte Edelstahlfritte mit 20 µ Porendurchmesser gegen eine polarimetrische Sauerstoffelektrode. Nach Inertisierung des Kopfraums mit Stickstoff wurde die Bindung des Sauerstoffs mittels einer hermetisch eingeführten Elektrode gleichen Typs verfolgt, bis der gelöste Sauerstoff vollständig verbraucht war. Dieses Verfahren wurde entsprechend der Anzahl der beabsichtigten Sättigungskonzentrationen wiederholt. So wurden zeitlich gestaffelte Dosagen von 1 • 8,5 bis 5 • 8,5 mg/l O<sub>2</sub> realisiert.

Zur Übersättigung mit Sauerstoff wurde der Wein durch eine Begasungseinheit gefördert, der Sauerstoff im Überschuß zugeführt wurde. Damit wurde eine Übersättigung von 42-43 mg/l O<sub>2</sub> erreicht. Zur Messung der Sauerstoffzehrung und für weitere sensorische und analytische Untersuchungen wurden Proben des so behandelten Weins unter inerten Bedingungen sofort abgefüllt und mit Schraubverschlüssen versehen.

Die analytische Auswertung erfolgte gemäß den in Teil 1 beschriebenen Methoden. Die sensorische Bewertung wurde mittels quantitativer deskriptiver Analyse nach vollständiger chemischer Umsetzung des zugeführten Sauerstoffs und Einstellung eines einheitlichen Niveaus von 30 ± 3 mg/l freier SO<sub>2</sub> durchgeführt. Elf geschulte Prüfer bewerteten verdeckt verschiedene sensorische Attribute anhand einer Intensitätsskala von 0 bis 10, wobei Null keiner Wahrnehmung des entsprechenden Attributs entsprach. Das Aromaprofil konnte dabei auf zwei Attribute komprimiert werden, die die Varianten am stärksten differenzierten: Buntfrüchte und trockene Kräuter.

### **Oxidation beschleunigt sich autokatalytisch**

Die Sauerstoff-Umsatzrate ist ein Maß für die Geschwindigkeit, mit der ein Wein gelösten Sauerstoff bindet. Wird ein Wein mit Sauerstoff versetzt, treten die sensorischen Folgen dieser Behandlung erst ein, wenn sich der anfänglich gelöste Sauerstoff mit Weinhaltstoffen umgesetzt hat. Danach ist er

nicht mehr vorzufinden. Nun erst können eventuelle Qualitätsvorteile und die Nützlichkeit einer weiteren Sauerstoffzufuhr beurteilt werden. Deshalb ist es wichtig zu wissen, wie lange ein Wein braucht, um den zugeführten Sauerstoff chemisch umzusetzen. Die Dauer zur Umsättigung einer Sättigungskonzentration von 8-9 mg/l O<sub>2</sub> schwankt in einem weiten Bereich von wenigen Stunden bis zu einem Monat, wobei in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle einige Tage genügen. Sie hängt von zahlreichen weinspezifischen Parametern ab (16,17,26,29).

Tabelle 1 zeigt exemplarisch für zahlreiche Weine die Abhängigkeit der Sauerstoff-Umsatzrate, ausgedrückt in mg/l • h O<sub>2</sub>, von der Anwesenheit schwefliger Säure und Ellagtannins sowie der Anzahl vorausgegangener Sauerstoffsättigungen. Wenn ein Rotwein mehreren aufeinanderfolgenden Sauerstoffsättigungen unterworfen wird, ist der Zeitbedarf zur Umsetzung einer Sättigungskonzentration stets geringer als der Zeitbedarf zur Umsetzung der vorhergehenden Sättigungskonzentration. Die Geschwindigkeit, mit der Sauerstoff gebunden wird, nimmt mit der Anzahl direkt aufeinander folgender Sättigungen zu. Der unbehandelte Wein wies eine Sauerstoff-Umsatzrate von 1,20 mg/l • h O<sub>2</sub> nach der vierten Sättigung auf, wenn diese sofort nach vollständiger Umsetzung des Sauerstoffs aus der dritten Sättigung durchgeführt wurde. Erfolgte die vierte Sättigung jedoch zwei Wochen später, lief die Umsetzung des Sauerstoffs wieder mit der ursprünglichen Geschwindigkeit von 0,06 mg/l • h O<sub>2</sub> ab, wie sie für die erste Sättigung beobachtet wurde.

Unter den Bedingungen kontinuierlicher Sauerstoffzufuhr ist die Oxidation autokatalytisch. Eine Oxidation erleichtert nachfolgende Oxidationen. Die Neigung des Weins zur Oxidation steigt und die involvierten Reaktionen beschleunigen sich. Die Erklärung liegt in der der Oxidation nachlaufenden Polymerisation. Dabei werden die oxidierten Phenole, die Chinone, wieder in ihre ursprüngliche Phenolform zurückgeführt, die ihrerseits erneut oxidierbar ist. Gleichzeitig werden ursprünglich nicht oxidierbare Phenole in den Pool oxidierbaren Substrates einbezogen. Solche Phenole, deren Oxidierbarkeit erst durch die Polymerisation hergestellt wird, weisen ein niedrigeres Redoxpotential auf, oxidieren schneller und beschleunigen so die Sauerstoff-Umsatzrate (4).

Obwohl die Autokatalyse die Sauerstoff-Umsatzrate zunächst erhöht, wird die ursprüngliche Umsatzrate wieder hergestellt, wenn der Wein einige Zeit unter Abschluß von Sauerstoff gehalten wird. Insofern ist der autokatalytische Effekt ein vorübergehendes Phänomen. Die Ursachen sind nicht völlig geklärt. Polymerisation und das Verschwinden der Chinone während anaerober Lagerung sind teilweise dafür verantwortlich, dass die ursprüngliche Kinetik der Sauerstoffbedingung wieder hergestellt wird.

Schweflige Säure erhöht die Sauerstoff-Umsatzrate, und Ellagtannin wirkt in die gleiche Richtung. Die Effekte sind jedoch differenziert in Abhängigkeit von der Menge des umgesetzten Sauerstoffs zu betrachten. Nach der Umsetzung von 2 • 8,5 mg/l O<sub>2</sub> zeigte der Zusatz von 150 mg/l Ellagtannin nämlich keinen Einfluß mehr auf die Sauerstoff-Umsatzrate. Sein katalytischer Effekt bei der Oxidation verschwindet mit seiner oxidativen Zerstörung (35). Deshalb sind die ursprünglichen Gehalte zugesetzten oder aus dem Barrique extrahierten Ellagtannins nach einiger Zeit moderat oxidativen Ausbaus nicht mehr wiederzufinden, sei es sensorisch oder analytisch. Schweflige Säure schwindet ebenso mit zunehmendem Sauerstoffumsatz, indem sie durch intermediäre Peroxide zu Sulfat oxidiert wird (12,16,17,26,27,29,57).

### **Effekt wiederholter Sauerstoffzufuhr**

Die Tabellen 2 und 3 geben die Veränderungen der Weine wider, nachdem sie durch aufeinanderfolgende Sättigungen mit zunehmenden Mengen Sauerstoff versetzt und danach auf ein vergleichbares Niveau freier SO<sub>2</sub> eingestellt wurden. Obwohl bis zu 42,5 mg/l O<sub>2</sub> umgesetzt wurden, traten keine sichtbaren Eintrübungen auf. Die Abnahme von Anthocyanen und niedermolekularen Flavonoiden sowie die Zunahme polymerer Pigmente spiegeln den steigenden Polymerisationsgrad wider.

Unabhängig von einer vorausgegangenen Aufschwefelung war die Bräunung unbedeutend. Die Farbdichte nahm nur in dem Portugieser zu, wenn dieser ohne SO<sub>2</sub> oxidiert wurde. Der Acetaldehydgehalt stieg im Portugieser stärker als im Dornfelder an, ohne jedoch aus dem üblichen und tolerierbaren Rahmen zu fallen. Er entspricht der Nettokonzentration, die sich ergibt aus der Bildung von Acetaldehyd durch die gekoppelte Oxidation von Ethanol und Phenolen, und seinem Verbrauch durch Einbindung in das polymerisierende Tannin (1,2,6,10,12,17,29,30,38).

In der Sensorik zeigten beide Weine einen tendenziellen Anstieg von Bittere und Adstringenz in dem Maße, wie sie Sauerstoff umsetzten. Dieser Effekt war in dem tanninarmen Portugieser stärker als im Dornfelder ausgeprägt. Das Aufschwefeln vor der Oxidation hatte darauf weniger Einfluß als der Gesamtphenolgehalt. Tanninreiche Rotweine sprechen weniger auf Oxidation als tanninarme an.

Gleichzeitig stellten sich Veränderungen im geruchlich wahrnehmbaren Aromaprofil ein. Im Portugieser verringerte sich mit zunehmender Sauerstoffzufuhr die Geruchsintensität von Buntfrüchten, während der Geruch nach trockenen Kräutern zunahm. Dieser Bildung von Oxidationsaromen konnte durch SO<sub>2</sub> vor der Oxidationsphase nicht vorgebeugt werden. Anders fielen die Aromaveränderungen im Dornfelder aus. In ihm nahm der Geruch nach trockenen Kräutern stets ab, während sich der nach Buntfrüchten in Anwesenheit von schwefliger Säure ebenfalls verringerte. Insgesamt können die oxidationsbedingten Veränderungen des Aromaprofils beim Portugieser, und in geringerem Ausmaß beim Dornfelder, als der Qualität nachteilig angesehen werden.

Das Postulat einer Minderung von Adstringenz und Bittere durch oxidativen Ausbau von Rotwein bestätigte sich nicht unter den Bedingungen aktiver Sauerstoffzufuhr. Im Gegenteil verstärkten sich diese Parameter mit zunehmender Polymerisation des Tannins. Mehrere Erklärungen sind möglich. Eventuell hat die Polymerisation das durchschnittliche Molekulargewicht des Tannins nicht auf einen Wert jenseits des Maximums für Adstringenz angehoben, ab dem geschmacklich weniger intensive Moleküle möglich sind. Darüber hinaus hängen Reaktionsmechanismen und Endprodukte der Polymerisation von der Intensität der vorgelagerten Oxidation ab (15). Es kann festgestellt werden, dass eine aktive Sauerstoffzufuhr in der Größenordnung von einer oder mehrerer Sättigungskonzentrationen allein kein brauchbares Mittel darstellt, um Rotweine geschmacklich abzurunden. Andererseits treten in der Praxis oft ungewollt Sauerstoffaufnahmen in diesem Ausmaß durch eine zu strapaziöse Weinbehandlung auf (41). Daher liegen die hier applizierten Sauerstoffmengen nicht außerhalb des Bereiches realer Praxisbedingungen. Wenn dennoch die Umsetzung von Sauerstoff zu einer Minderung von Adstringenz und Bittere führen soll, kann es sich nur um Mengen von weniger als einer Sättigungskonzentration handeln. Mangelnde Zeit für eine sensorisch positive Reifung kann nicht durch eine übertriebene Sauerstoffzufuhr kompensiert werden.

Da flavonoide Phenole als molekulare Bausteine des Tannins mangels Flüchtigkeit nicht geruchlich aktiv sind, müssen die auftretenden Veränderungen des Aromas als Nebenreaktionen aufgefasst werden. Die Bildung und vorübergehende Akkumulation intermediärer Peroxide während der Oxidation führt zur Synthese neuer geruchlich aktiver Verbindungen (53). Ihre Fähigkeit zur Oxidation von Ethanol zu Acetaldehyd und von höheren Alkoholen zu höheren Aldehyden wurde nachgewiesen (1). Weniger oxidationsbedingtes Fehl aroma wurde in Rotweinen mit hohem Anthocyanengehalt beobachtet, weil Anthocyane als leichtest oxidierbare Phenole Sauerstoff abfangen und so die farblosen Tannine vor Oxidation schützen (25). Anthocyane sind schwächere Peroxid-Bildner. Schließlich wurde die Entstehung einer geruchlich aktiven Verbindung während oxidativer Lagerung nachgewiesen, die ein Oxidationsaroma ähnlich dem Sherry aufweist und wie Catechin reagiert (58).

### **Ellagtannin puffert Oxidation ab**

In Anwesenheit von Ellagtannin ergibt die Oxidation völlig andere Resultate. Tabelle 4 gibt einen Vergleich der Veränderungen, die sich im Portugieser zwei Monate nach seiner Oxidation ohne bzw. mit 150 mg/l Ellagtannin eingestellt hatten. Die Oxidation wurde auf zwei Intensitätsniveaus ohne sichtbare Eintrübung durchgeführt. Freie schweflige Säure lag bereits zu Beginn der Oxidation vor und wurde im Anschluß auf ein vergleichbares Niveau korrigiert.

Der mit Ellagtannin behandelte Wein wies nach der Oxidation mehr Anthocyane und polymere Pigmente als der unbehandelte und sogar als die nicht oxidierte Variante auf. Umgekehrt nahmen die niedermolekularen Flavonoide entsprechend stärker ab. Bereits die alleinige Zugabe von Ellagtannin führt unter anaeroben Lagerbedingungen zu einer Erhöhung des Gehaltes von Anthocyanen und polymeren Pigmenten (Teil 2), und dieser Effekt wird bei Zutritt von Sauerstoff verstärkt. Ellagtannine haben die Eigenschaft, die Polymerisation zwischen farblosen Tanninen und Anthocyanen zu beschleunigen, Anthocyane vor oxidativer Zerstörung zu schützen, und die Bräunung zu mindern (35,59). Nach starken Oxidationen können sie jedoch die Bildung und Ausfällung unlöslicher Pigmente beschleunigen (Teil 2). Schließlich reduzieren sie auch die Synthese von Acetaldehyd in der Folge der Oxidation.

Die Zugabe von Ellagtannin führt erwartungsgemäß zunächst zu einer Zunahme von Bittere und Adstringenz gegenüber dem unbehandelten Standard. Nach der Umsetzung von Sauerstoff ist dieser Effekt nicht mehr zu beobachten, weil das Ellagtannin auf oxidativem Weg in weniger geschmacksintensive Bruchstücke zerfällt. Die Intensivierung von Bittere und Adstringenz, wie sie durch die Oxidation ohne Ellagtannin auftritt, bleibt in dessen Anwesenheit aus bzw. ist nicht signifikant. Es ist daher naheliegend, dass Ellagtannin die oxidative Polymerisation zu Molekülgrößen vorantreibt, die jenseits des Maximums für Adstringenz und Bittere liegen.

Die aromatischen Veränderungen folgten dem bereits bekannten Muster, wonach die Oxidation das Attribut "Buntfrüchte" mindert und "trockene Kräuter" verstärkt. Die zusätzliche Anwesenheit von Ellagtannin hatte darauf keinen Einfluß, wenn sich die Sauerstoffzufuhr auf 8,5 mg/l beschränkte. Nach Umsetzung von 32 mg/l O<sub>2</sub> wies die mit Ellagtannin oxidierte Variante jedoch signifikant mehr "Buntfrüchte" und weniger "trockene Kräuter" im Geruch auf, ohne indessen das reduktive Jungweinaroma des gänzlich unbehandelten Standards zu erreichen. Diese Befunde bestätigen die bereits bekannte Wirkung von Ellagtannin dahingehend, dass es die Polymerisation beschleunigt und den Rotwein vor den negativen Folgen der Oxidation schützt.

### **Langsame und schnelle Oxidation**

Wie gezeigt, kann eine gegebene Sauerstoffmenge auf zwei Arten in den Wein eingebracht werden: als einmalige Zugabe der Gesamtmenge oder in zeitlich gestaffelten Zugaben von Teilmengen. In Abhängigkeit dessen erfolgt eine starke oder eine moderate, langsame Oxidation. Eine starke Oxidation ergibt sich nach Übersättigung mit 42-43 mg/l O<sub>2</sub> mittels einer Begasungseinheit im Durchfluß. Im Gegensatz dazu können aufeinanderfolgende Dosagen von jeweils maximal einer Sättigungskonzentration (8,5 mg/l) erfolgen, wenn der Sauerstoff über eine Fritte dem unter atmosphärischen Druck stehenden Gebindeinhalt zugegeben wird, nachdem der Sauerstoff der vorhergehenden Sättigung durch Bindung verschwunden ist (60). Dieses Verfahren führt zu einer langsamen Oxidation, selbst wenn nach fünf Sättigungen die gleiche Sauerstoffmenge wie im Fall der starken Oxidation appliziert wurde.

Tabelle 5 zeigt die unterschiedlichen Resultate, wie sie durch Zusatz von 1 • 42,5 bzw. 5 • 8,5 mg/l O<sub>2</sub> erhalten wurden. In beiden Weinen ergab die starke Oxidation eine stärkere Bräunung, eine geringere Farbintensität, höhere Verluste an Anthocyanen und mehr Acetaldehyd als die moderate Oxidation, obwohl die Menge des umgesetzten Sauerstoffs identisch war. Die sensorische Auswertung zeigte in beiden Weinen eine höhere Intensität des Geruchs nach trockenen Kräutern für die starke Oxidation. Sie ergab eine höhere Adstringenz im Portugieser als die langsame Oxidation, jedoch weniger Bittere und Adstringenz im Dornfelder.

Es kann zusammengefaßt werden, dass für eine identische Menge Sauerstoff die zeitlich abgesetzte Zugabe von Teilmengen vorteilhafter für die Farbentwicklung und die Verhinderung von trocken-vegetativen Oxidationsaromen ist als die einmalige Zugabe der Gesamtmenge. Nicht zuletzt kann eine starke Oxidation, besonders in Anwesenheit von Ellagtannin, zu Verlusten von Tannin durch Ausfällung führen.

### **SO<sub>2</sub> stoppt Folgereaktionen**

Durch Sauerstoff induzierte Polymerisationsreaktionen beginnen mit der Bereitstellung des gelösten Sauerstoffs, addieren sich zu der Säure-katalysierten Polymerisation und erhöhen so die Geschwindigkeit des gesamten Polymerisationsgeschehens. Sie beschleunigen sich auf autokatalytischem Weg von selbst, wenn das Sauerstoffangebot unbegrenzt ist. Wenig ist indessen bekannt über das was geschieht, wenn der gelöste Sauerstoff aufgebraucht und seine weitere Zufuhr unterbunden ist.

Tabelle 6 enthält analytische Daten vom Dornfelder, der nach vollständiger Umsetzung unterschiedlicher Sauerstoffmengen sofort bzw. nach einem Monat aufgeschwefelt wurde. Die Polymerisation wird widergegeben in der Abnahme von Anthocyanen, niedermolekularen Flavonoiden und Gesamtphenolen sowie der Zunahme polymerer Pigmente. Alle Daten belegen eine geringere Polymerisation, wenn sofort nach dem Verbrauch des gelösten Sauerstoffs statt einen Monat später aufgeschwefelt wird. Ebenso führt das späte Aufschwefeln zu einer stärkeren Akkumulation von Acetaldehyd. Seine Bildung durch gekoppelte Oxidation von Phenolen und Ethanol ist geringer in geschwefelten Weinen (10).

Die Beobachtungen belegen, dass die durch Sauerstoff induzierte Polymerisation nicht an die Anwesenheit des Sauerstoffs als solches geknüpft ist. Wird die Polymerisation durch Sauerstoffzufuhr beschleunigt, schreitet sie selbst nach Bindung des Sauerstoffs mit erhöhter Geschwindigkeit fort, solange keine schweflige Säure hinzutritt. Diese der eigentlichen Oxidation nachlaufende Polymerisation wird durch eine Zunahme des polymerisierbaren Substrates erklärt (4). Mittels schwefliger Säure kann eine derartig angeregte Polymerisation unter Kontrolle und zum optimalen Zeitpunkt zum Stillstand gebracht werden.

Ein ähnliches Bild wurde nach Begasung des gleichen Weins mit  $1 \cdot 42,5 \text{ mg/l O}_2$  erreicht. Diese Sauerstoffmenge war nach 13 Tagen aufgebraucht. Die Wirkung der schwefligen Säuren, die zu verschiedenen Zeitpunkten während der dreizehntägigen Sauerstoffzehrung zugegeben wurde, geht aus Tabelle 7 hervor. Erfolgt das Aufschwefeln erst nach vollständiger Bindung des gelösten Sauerstoffs, ist das endgültige Ausmaß der Polymerisation weiter fortgeschritten, als wenn in den noch sauerstoffhaltigen Wein hineingeschwefelt wird. Dieser Effekt kann hilfreich werden, falls nach einer aktiven Sauerstoffzufuhr chemische Alterung, Farbzerstörung und Oxidationsaromen außer Kontrolle zu verlaufen drohen.

### **Praktische Konsequenzen**

Eine beschränkte Aufnahme von Sauerstoff ist der Qualität vieler Rotweintypen förderlich. Sie beschleunigt die Polymerisation des Tannins, die ein elementares Charakteristikum der Reifung von Rotweinen darstellt. Doch im Tank ausgebaute Weine sind oft mit Sauerstoff unterversorgt. Diese Situation motivierte zur Entwicklung von Verfahren der Mikrooxidation zwecks aktiver Sauerstoffzufuhr.

Die Umsetzung von bis zu  $42\text{-}43 \text{ mg/l O}_2$  führt in jungen Rotweinen zu einer höheren Farbdichte, nachdem die freie  $\text{SO}_2$  auf ein vergleichbares Niveau eingestellt wurde. Die Bräunung ist unbedeutend.

Wichtiger sind jedoch die Veränderungen in Geschmack und Geruch. Obwohl von Rotweinen eine als angenehm empfundene Adstringenz und Bittere erwartet wird, ist eine Minderung der geschmacklichen Härte des Jungweins ein direktes Ziel der beschleunigten Reifung durch Sauerstoffzufuhr. Vorläufige Resultate weisen jedoch eher auf gegenteilige Effekte hin. Die zunehmende Polymerisation des Tannins, wie sie durch Oxidation induziert wird, führte in den meisten Fällen zu einer Verstärkung der sensorisch wahrnehmbaren Bittere und Adstringenz. Gleichzeitig wurden die Fruchtaromen zugunsten trocken-vegetativer Aromen gemindert. Diese Veränderungen werden für die meisten Weintypen negativ gewertet. Sie treten in dem tanninarmen Portugieser stärker hervor als im Dornfelder. Sie werden nicht unbedingt durch eine Überoxidation hervorgerufen, sondern können bereits nach einer einfachen Sauerstoffsättigung beobachtet werden, wie sie in der Praxis oft ungewollt auftritt.

Der Zusatz von Ellagtannin vor der Oxidation beschleunigte die Polymerisation zusätzlich und verbesserte die farbliche Entwicklung. Er verhinderte aber eine Zunahme von Bittere, Adstringenz sowie die Entstehung oxidativer Fehleraromen. Obwohl eine gewisse Sauerstoffaufnahme zur Ausbildung von Komplexität sicher vorteilhaft ist, erscheint die aktive Zufuhr von Sauerstoff im Bereich einer Sättigungskonzentration kein geeignetes Mittel zur Minderung geschmacklicher Härte. Diese Beobachtung schließt eine solche Wirkung von Sauerstoff keineswegs aus, doch sind die erforderlichen Mengen auf jeden Fall geringer als eine einmalig aufgenommene Sättigungskonzentration.

Im Sinne der definierten Zielsetzung und für eine gegebene Sauerstoffmenge ist die einmalige Zugabe der Gesamtmenge weniger vorteilhaft als die zeitliche gestaffelte Zugabe von Teilmengen. Die Polymerisation benötigt Zeit, um die Folgen zu intensiver Sauerstoffzufuhr abzuf puffern. Selbst nach vollständiger Umsetzung des gelösten Sauerstoffs läuft sie mit erhöhter Geschwindigkeit weiter, solange sie nicht mittels  $\text{SO}_2$  unter Kontrolle gebracht wird. Sie ist verantwortlich für autokatalytische Effekte, wenn das Sauerstoffangebot unbeschränkt ist.

Als Konsequenz dieser Erkenntnisse sollte die Mikrooxidation auf folgende Rahmenbedingungen beschränkt werden:

- vorherige Anreicherung des Weins mit Ellagtannin durch Lagerung in Eiche oder Zusatz handelsüblicher Tanninpräparate;
- zeitlich gestaffelte Zufuhr geringer Sauerstoffmengen unterhalb einer Sättigungskonzentration, wie sie auch durch einfaches Umpumpen über Luft erreicht werden kann;

- sorgfältiges Beobachten der Folgereaktionen, um sie rechtzeitig durch Aufschwefeln zum Abbruch bringen zu können.

## **Literatur**

47. Dallas C., Ricardo da Silva J.M., Laureano O.; 1995: Degradation of oligomeric procyanidins and anthocyanins in a Tinta Roriz red wine during maturation. *Vitis* 34, 51-56.
48. Timberlake C.F., Bridle P.; 1977: Anthocyanins: Color augmentation with catechin and acetaldehyde. *J. Sci. Food Agric.* 28, 539-544.
49. Schneider V.; 2000: Die Adstringenz der Rotweine. Das gute Gefühl beim Trinken. *Das Deutsche Weinmagazin* 18, 18-23.
50. Goldstein J.L., Swain T.; 1963: Changes in tannins in ripening fruits. *Phytochemistry* 2, 371-383.
51. Delcour J.A., Vandenberghe M.M., Corten P.F., Dondeyne P.; 1984: Flavor thresholds of polyphenolics in water. *Am. J. Enol. Vitic.* 35, 134-136.
52. Schneider V.; 2000: Gerbstoffe in Weißwein. Fruchttige Weine mit schonender Behandlung. *Das Deutsche Weinmagazin* 23, 30-35.
53. Schneider V.; 2000: Die Aromastabilität von Weißweinen. *Das Deutsche Weinmagazin* 25, 10-14.
54. Arnold R.A., Noble A.C., Singleton V.L.; 1980: Bitterness and astringency of phenolic fractions in wine. *J. Agric. Food Chem.* 28, 675-678.
55. Lea A.G.H.; 1978: The analysis of cider phenolics. *Ann. Nutr. Alim.* 32, 1051-1061.
56. Lea A.G.H., Arnold G.M.; 1978: The phenolics of cider: bitterness and astringency. *J. Sci. Food Agric.* 29, 478-483.
57. Schneider V.; 1999: SO<sub>2</sub>-Stabilisierung: Luftton-Fehler im Rotwein vermeiden. *Das Deutsche Weinmagazin* 25, 18-21.
58. Wulf L.W., Nagel C.W.; 1980: Identification and changes of flavonoids in Merlot and Cabernet Sauvignon wines. *J. Food Sci.* 45, 479-484.
59. Schneider V.; 1999: Önologische Tannine im Rotwein. Holzton, aber kein Barrique. *Das Deutsche Weinmagazin* 22, 34-38.
60. Riba J.P.; 1990: L'oxygène en solution: Solubilité et lois de transfert. *Revue Fr. d'Oenologie* 124, 14-19.

**Tabelle 1:** Sauerstoff-Umsatzrate ( $\text{mg/l} \cdot \text{h O}_2$ ) in Rotwein nach aufeinanderfolgenden Sättigungen mit Sauerstoff ( $\approx 8,5 \text{ mg/l O}_2$ ). Einfluß von schwefliger Säure, Ellagtannin und der Anzahl vorausgegangener Sättigungen. Rebsorte Portugieser.

Behandlung	keine	+ 75 mg/l $\text{SO}_2$	+ 150 mg/l Ellagtannin
1. Sättigung	0,06	0,06	0,12
2. Sättigung	0,23	0,75	0,35
3. Sättigung	0,86	1,06	0,75
4. Sättigung	1,20	2,00	1,13
5. Sättigung	2,00	3,21	1,97



**Tabelle 2:** Veränderungen von Portugieser nach Umsetzung steigender Mengen Sauerstoffs in Abhängigkeit von der schwefligen Säure.

Sauerstoffzufuhr durch aufeinanderfolgende Sättigungen à 8,5 mg/l O<sub>2</sub>. Auswertung nach Korrektur der freien SO<sub>2</sub> auf 30 mg/l. Sensorische Mittelwerte eines Attributs mit einem gemeinsamen Buchstaben unterscheiden sich statistisch nicht bei p < 0,05.

	Oxidation ohne SO <sub>2</sub>				Oxidation mit SO <sub>2</sub> (80 mg/l)			
O <sub>2</sub> gebunden, mg/l	0	8,5	25,5	42,5	0	8,5	25,5	42,5
Bräunungsindex	1,09	1,13	1,12	1,08	1,09	1,16	1,15	1,15
Farbintensität	2,67	2,61	2,84	3,08	2,67	2,38	2,49	2,50
Anthocyane, mg/l	154	151	144	142	164	161	159	159
polymere Pigmente	0,24	0,27	0,27	0,29	0,24	0,26	0,24	0,21
niedermolekul. Flavonoide, mg/l	227	226	220	216	227	226	224	222
Acetaldehyd, mg/l	7	13	18	29	2	9	20	29
Bittere	2,88 a	4,00 b	5,25 c	4,25 b	2,88 a	5,50 bc	5,13 b	6,00 c
Adstringenz	2,88 a	3,75 b	4,75 c	4,25 bc	2,88 a	4,25 b	5,38 c	6,63 d
Buntfrüchte	6,75 a	4,25 b	2,50 c	3,50 bc	6,75 a	4,13 b	3,38 b	4,00 b
trockene Kräuter	1,88 a	3,50 b	4,13 b	4,25 b	1,88 a	3,00 b	4,13 c	4,25 c

**Tabelle 3:** Veränderungen von Dornfelder nach der Umsetzung steigender Mengen Sauerstoffs in Abhängigkeit von der schwefligen Säure.

Sauerstoffzufuhr durch aufeinanderfolgende Sättigungen à 8,5 mg/l O<sub>2</sub>. Auswertung nach Korrektur der freien SO<sub>2</sub>

auf 30 mg/l. Sensorische Mittelwerte eines Attributs mit einem gemeinsamen Buchstaben unterscheiden sich statistisch nicht bei  $p < 0,05$ .

	Oxidation ohne SO <sub>2</sub>			Oxidation mit SO <sub>2</sub> (80 mg/l)		
O <sub>2</sub> gebunden, mg/l	0	17	42,5	0	17	42,5
Bräunungsindex	0,42	0,52	0,54	0,42	0,53	0,56
Farbintensität	27,0	25,5	26,7	25,5	25,6	28,9
Anthocyane, mg/l	774	752	712	964	944	857
polymere Pigmente	1,39	1,37	1,31	1,34	1,43	1,43
niedermolekulare Flavonoide, mg/l	280	280	260	405	330	285
Acetaldehyd, mg/l	2	1	12	1	5	19
Bittere	3,29 a	3,29 a	3,07 a	3,86 b	4,79 c	4,00 b
Adstringenz	2,86 a	3,57 ab	4,00 b	3,71 b	3,93 b	4,07 b
Buntfrüchte	3,86 b	3,43 b	3,86 b	5,57 c	3,50 b	2,60 a
trockene Kräuter	3,86 c	2,71 b	2,29 b	2,29 b	2,57 b	1,71 a

**Tabelle 4:** Einfluß von Ellagatannin auf das Oxidationsverhalten von Portugieser Rotwein.

Sauerstoffzufuhr durch aufeinanderfolgende Sättigungen à 8,5 mg/l O<sub>2</sub>. Werte zwei Monate nach Oxidation und

Korrektur der freien SO<sub>2</sub> auf 30 mg/l. Sensorische Mittelwerte eines Attributs mit einem gemeinsamen Buchstaben unterscheiden sich statistisch nicht bei p < 0,05.

O <sub>2</sub> gebunden, mg/l	0	8,5		34	
Ellagtannin, mg/l	0	0	150	0	150
Bräunungsindex	1,09	1,23	1,16	1,15	0,98
Farbintensität	1,95	2,04	2,38	2,50	2,83
Anthocyane, mg/l	164	161	176	159	187
polymere Pigmente	0,24	0,26	0,34	0,20	0,27
niedermolekulare Flavonoide, mg/l	227	224	201	225	195
Gesamtphenol, mg/l	1080	1070	1090	1070	1050
Acetaldehyd, mg/l	2	9	6	29	16
Bittere	2,88 a	5,50 b	3,50 a	6,00 b	3,50 a
Adstringenz	2,88 a	4,25 b	3,50 a	6,63 c	3,13 a
Buntfrüchte	6,75 a	4,13 c	4,63 c	4,00 c	5,50 b
trockene Kräuter	1,88 a	3,00 b	3,13 b	4,25 c	3,38 b

**Tabelle 5:** Langsame (5 • 8,5 mg/l O<sub>2</sub>) und schnelle (1 • 42,5 mg/l O<sub>2</sub>) Oxidation im Vergleich.

Werte nach Korrektur der freien SO<sub>2</sub> auf 30 mg/l. Sensorische Mittelwerte eines Attributs mit einem gemeinsamen Buchstaben unterscheiden sich statistisch nicht signifikant bei p < 0,05.

Wein	Portugieser		Dornfelder	
Verfahren	1 • 42,5 mg/l O <sub>2</sub>	5 • 8,5 mg/l O <sub>2</sub>	1 • 42,5 mg/l O <sub>2</sub>	5 • 8,5 mg/l O <sub>2</sub>
Bräunungsindex	1,06	1,01	0,64	0,54
Farbintensität	2,47	2,88	13,89	15,63
Anthocyane, mg/l	174	190	629	712
polymere Pigmente	0,27	0,27	1,29	1,31
Acetaldehyd, mg/l	35	17	21	12
Bittere	3,88 b	3,55 b	2,00 a	3,07 b
Adstringenz	3,63 b	2,88 a	2,71 a	4,00 b
Buntfrüchte	5,63 a	5,50 a	3,29 b	3,96 b
trockene Kräuter	4,25 a	3,38 b	2,57 b	1,57 c

**Tabelle 6:** Einfluß des Aufschwefelns (50 mg/l freie SO<sub>2</sub>) nach der Bindung des gelösten Sauerstoffs auf die Polymerisation in Dornfelder.

O <sub>2</sub> gebunden, mg/l	0	2 • 8,5		5 • 8,5	
Zeit (Tage) zwischen O <sub>2</sub> -Bindung und Aufschwefeln	0	0	30	0	30
Anthocyane, mg/l	944	752	724	712	627
Polymere Pigmente	1,34	1,37	1,46	1,31	1,48
niedermolekulare Flavonoide, mg/l	405	290	260	260	245
Gesamtphenol, mg/l	1890	1870	1840	1850	1800
Acetaldehyd, mg/l	1	1	42	12	33

**Tabelle 7:** Einfluß des Aufschwefelns (50 mg/l freie SO<sub>2</sub>) während der Bindung des gelösten Sauerstoffs auf die Polymerisation in Dornfelder.

Zeit (Tage) zwischen O <sub>2</sub> -Zufuhr und Aufschwefeln	0	1	2	13
O <sub>2</sub> gelöst, mg/l	38	26	24	0
Anthocyane, mg/l	890	846	818	629
polymere Pigmente	0,95	1,07	1,07	1,29
niedermolekulare Flavonoide, mg/l	265	260	260	225
Acetaldehyd, mg/l	10	25	21	21