### Ausbau von Rotwein

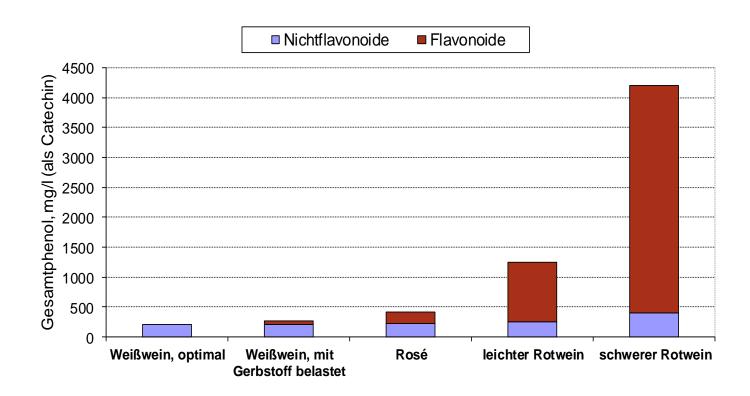
### Tanninmanagement und Redoxführung:

Die Reaktionen von Tannin und Sauerstoff und ihr Einfluss auf die Sensorik



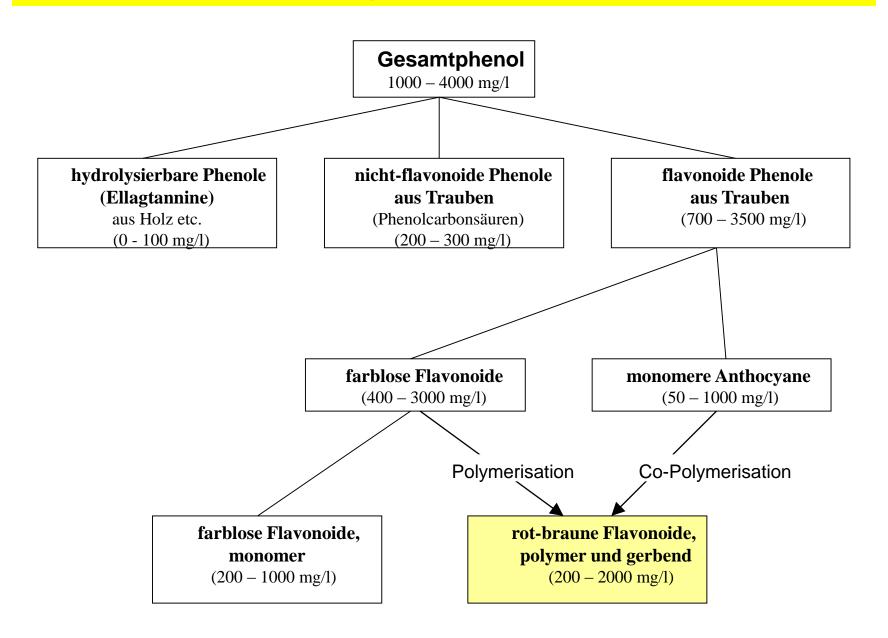
### Gesamtphenolgehalt verschiedener Weinarten

differenziert nach flavonoiden und nichtflavonoiden Phenolen (in mg/L Catechin)

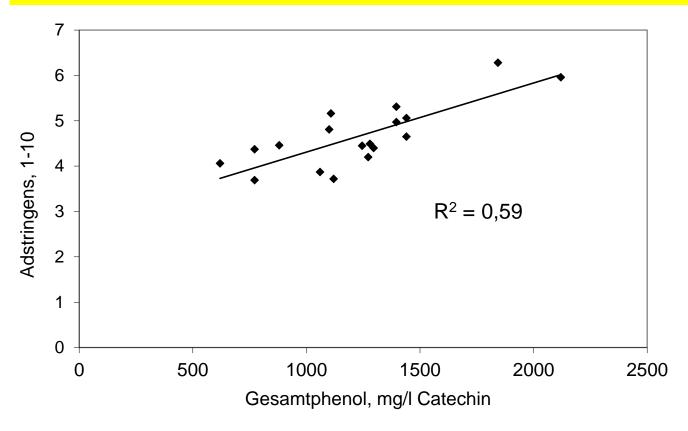


- Der relativ hohe Gesamtphenolgehalt der Rotweine umfasst die Summe von Tanninen und Anthocyanen, welche in Weißweinen fehlen.
- Er ist ein Maßstab für die Intensität der Rotweinart.
- Jedes Labor, das über einen Photometer verfügt, kann den Gesamtphenolgehalt messen.

# Gesamtphenole in Rotwein. Fraktionierung zur Qualitätskontrolle.



# Zusammenhang zwischen Gesamtphenol und Adstringens in 18 deutschen Rotweinen verschiedener Rebsorten



- Die Adstringens ist die primäre sensorische Ausdrucksform des Tannins.
- Sie wird zu ca. 60 % durch den Gesamtphenolgehalt erklärt ähnlich wie der größte Teil des sauren Geschmacks durch die Gesamtsäure erklärt wird.

# Korrelationskoeffizienten (r) zwischen phenolanalytischen und gustativen Parametern bei Rotweinen (nur r > 0,7) (deutsche Rotweine)

	Adstringens	Bittere	Mundfülle
Gesamtphenole	0,79	0,70	
Anthocyane			0,83
flavonoide Phenole	0,77	0,73	
monomere flavonoide Phenole	0,82	0,72	
gerbende flavonoide Phenole	0,77	0,72	

Gesamtphenolgehalt, gesamte flavonoide Phenole, monomere flavonoide Phenole und gerbende flavonoide Phenole beschreiben die Adstringens mit annähernd gleicher Präzision.

Modell Adstringenz: Aluminiumkaliumsulfat

**Modell Bittere: Chininchlorid** 

Modell Mundfülle: Glycerin

## Gängige Methoden zur Bestimmung des Gesamtphenolgehalts in der Betriebskontrolle

#### 1. Photometrisch mittels Folin-Ciocalteu-Reagenz bei 720 nm

Auch anwendbar auf einzelne phenolische Fraktionen nach Fällungsgängen.

Die Ergebnisse werden in mg/l Catechin oder mg/l Gallussäure ausgedrückt (Kalibration!).

1 mg Gallussäure ≈ 1,4 mg Catechin.

#### 2. Photometrisch als A 280 nm (indice des polyphenols totaux)

Die Ergebnisse werden als A 280 bei 10 mm Lichtdurchgang) ausgedrückt.

Weniger spezifisch und reproduzierbar als 1., da Absorptionsmaximum variabel, in mitteleuropäischen Rotweinen bei ca. 285 nm.

Problem der Vergleichbarkeit.

#### 3. Mittels FTIR

Kalibriert mittels der Methoden 1. und 2.

Der Gesamtphenolgehalt ist einfach zu messen und ein elementarer Parameter in der Rotweinbereitung.

### Gängige Methoden zur Bestimmung des Anthocyangehaltes in der Betriebskontrolle

- 1. Photometrisch bei 520 nm vor und nach Zugabe eines Überschusses von SO<sub>2.</sub>
- 2. Photometrisch bei 520 nm vor und nach Ansäuerung auf pH 0,6 mit HCl.

Die Ergebnisse werden üblicherweise als mg/L Malvidinglucosid ausgedrückt.

Dividiert man den Gesamtphenolgehalt durch den Anthocyangehalt, erhält man einen Index für das Tannin-Anthocyan-Verhältnis. Er ergänzt die Aussagekraft des Gesamtphenolgehalts in jungen Rotweinen.

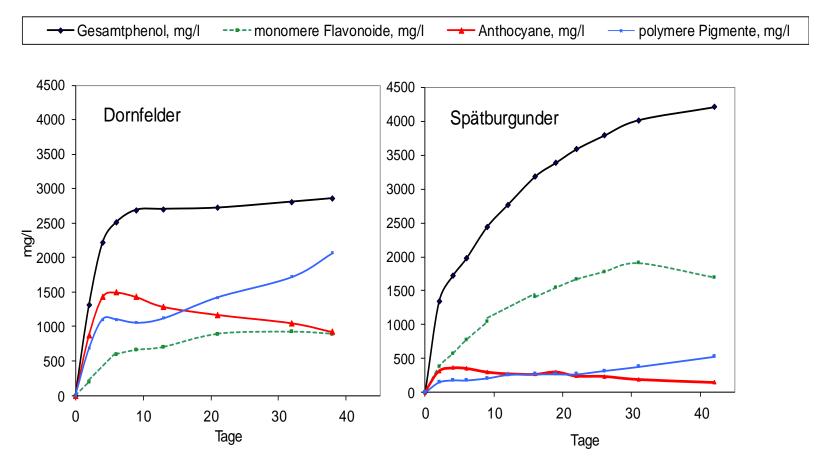
## Zusammenfassung: Analytische Beurteilung von Tannin- und Anthocyangehalt

- Der Gesamtphenolgehalt gibt die Summe von Tanninen und Anthocyanen wieder.
- Er beschreibt auf einfache Weise die Intensität der Rotweinart, jedoch nicht die sensorische Qualität des Tannins.
- Ohne gleichzeitige Kenntnis des Anthocyangehaltes ist er nur beschränkt verwertbar.
- Der Quotient Gesamtphenol : Anthocyan stellt einen Index für das Tannin-Anthocyan-Verhältnis dar.
- Leichte Rotweine weisen 1500-2000 mg/L Gesamtphenol (als Catechin) auf, kräftige Rotweine bis über 4000 mg/L.
- Helle Rotweine (Spätburgunder) weisen im jungen Stadium 150-200 mg/L Anthocyane auf, dunkle Rotweine (Regent, Dornfelder usw.) bis über 1000 mg/L.

Zieht man die Analytik zur Unterstützung der Sensorik heran, kommt dem Gesamtphenolgehalt in Rotwein die gleiche Bedeutung wie der Bestimmung von Alkohol, Zucker, Säure usw.

## Extraktionsverlauf des Tannins bei der Maischestandzeit zweier unterschiedlicher Rebsorten bei konstant 25° C

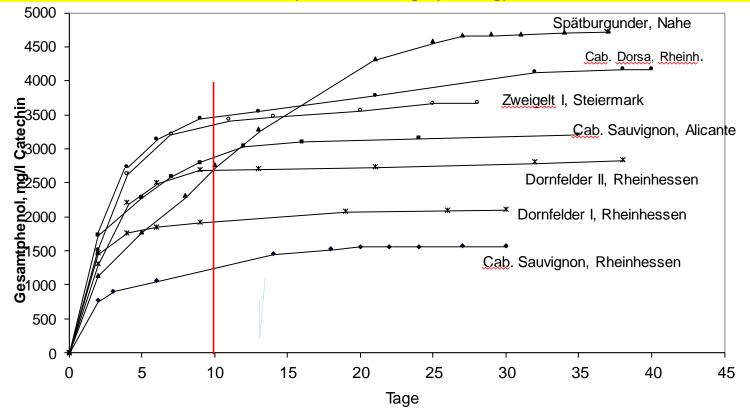
(3 x Remontage pro Tag)



- Die Extraktion der Anthocyane ist bei der Maischegärung (25° C) nach 5-6
  Tagen beendet, während die des Tannins bis zu über sechs Wochen dauern
  kann (nicht muss).
- Die Extraktionsgeschwindigkeit des Tannins ist sortenspezifisch.
   Spätburgunder extrahiert langsam.

# Extraktion von Gesamtphenol während der Maischestandzeit unterschiedlichen Leseguts bei konstant 25° C

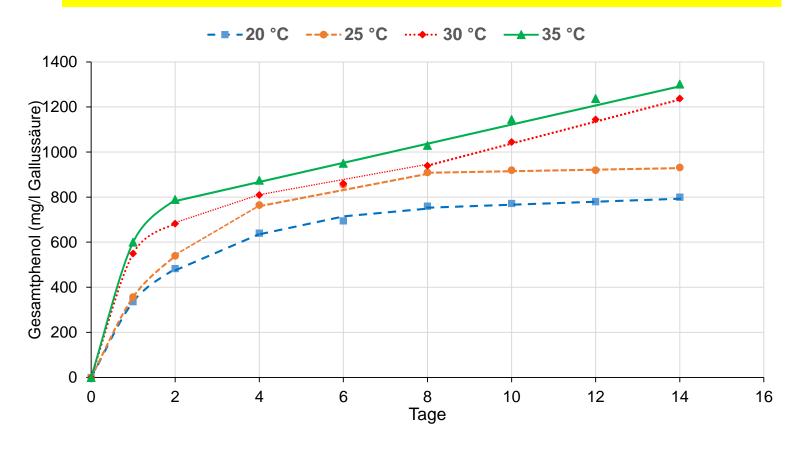
(3 x Remontage pro Tag)



- Die Menge des extrahierbaren Tannins (hier: Gesamtphenol) ist von der Rebsorte und der phenolischen Reife (nicht vom Mostgewicht!) der Trauben vorgegeben.
- Nach 10 Tagen Standzeit bei 25° C sind ca. 85 % des Tannins extrahiert.
   Ausnahme = Spätburgunder.
- Seine Extraktion während der Maischestandzeit steht in keinem Zusammenhang mit dem Vergärungsgrad: Ende der Gärung ≠ Ende der Extraktion.
- Gesamtphenol ist ein brauchbarer Parameter zur Optimierung des Zeitpunkts des Abpressens.

## Extraktion von Gesamtphenol bei Cabernet Sauvignon bei verschiedenen Temperaturen

(nach Lerno et al. 2016)



- Nach 10 Tagen Mazeration bei 30 °C liegen ca. 50 % mehr Gesamtphenol vor als bei 20 °C.
- Ungenügende Temperatur während der Maischestandzeit ist ein seriöses
   Problem und häufigste Ursache ungenügender Tanningehalte in Deutschland.

# Zusammenfassung: Gewinnung von Tannin und Anthocyanen bei Maischegärung

- Tanningehalt und Extrahierbarkeit des Tannins sind von der phenolischen Reife der Trauben vorgegeben; die alkoholische Reife (Mostgewicht) ist weniger bedeutend.
- Die Extraktion von Farbe (Anthocyanen) ist bei der Maischegärung (25 °C) nach 5-6 Tagen beendet, danach wird nur noch Tannin extrahiert.
- Aus der Länge der Maischestandzeit kann nicht auf den extrahierten Tanningehalt geschlossen werden.
- Bei den meisten Rebsorten werden 85 % der phenolischen Substanz (Tannin) innerhalb von 10 Tagen extrahiert (25° C, 3 x Umpumpen per Tag). Ausnahme: Spätburgunder.
- Nachmazeration (nach Gärende) kann zusätzliches Tannin extrahieren, muss es aber nicht.

#### Ziele der Sauerstoffzufuhr während des Ausbaus

### Veränderung der chemischen Struktur des Tannins durch Polymerisation hin zu größeren Molekülen zwecks:

- Optimierung der durch Tannine und Anthocyane hervorgerufenen geschmacklichen Parameter (Adstringens, Bittere, Säure, Mundfülle....)
- Stabilisierung / Intensivierung der Farbe durch Bildung von Tannin-Anthocyan-Polymerisaten.
- Komplexierung der geruchlich wahrnehmbaren Aromatik.
- Primärer (aber nicht einziger) Sauerstoffakzeptor in Rotwein ist das Tannin, welches sich durch Oxidation und nachfolgende Reaktionen der Polymerisation qualitativ verändert.

Die Oxygenierung von Rotweinen verfolgt das Ziel, den geschmacklichen Ausdruck des Tannins zu optimieren. Kein Sauerstoff → hartes Tannin.

### Strukturen monomerer flavonoider Phenole

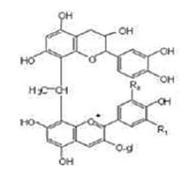
Monomere flavonoide Phenole, welche die Basis des traubenbürtigen Tannins bilden, sind der Grundstruktur C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>. Sie polymerisieren auf verschiedenen Wegen. Aber:

Tannine in Rotwein sind mehr als Flavonoid-Polymerisate unterschiedlicher Kettenlänge; sie sind auch mit anderen Makromolekülen wie Polysacchariden (Mannoproteinen) assoziiert.

### Chemische Mechanismen der Polymerisation

- 1. Polymerisation von "Tannin + Anthocyan" oder "Tannin + Tannin"; ohne Sauerstoff.
- 2. Polymerisation über Ethylbrücke des Typs "Phenol-Ethyl-Phenol"; mit Sauerstoff.
  - Erfordert Sauerstoff zur Bildung von Ethanal durch gekoppelte Oxidation von Phenolen und Ethanol.
  - Fünf Mal schneller als Polymerisation des Typs 1.

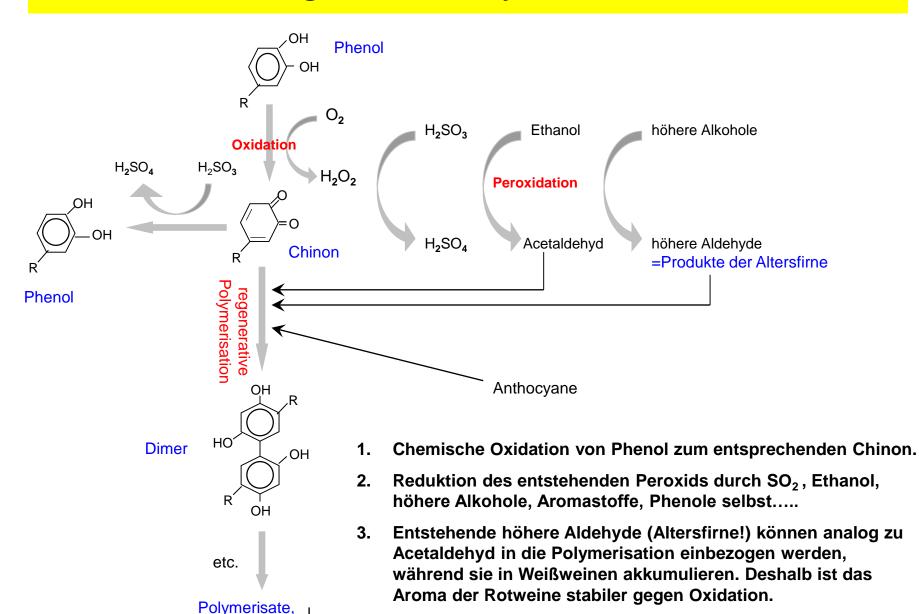
Dimer ohne Ethylbrücke



Dimer mit Ethylbrücke

- Die Oxygenierung f\u00f6rdert die Bildung von Polymerisaten des Typs "Phenol-Ethyl-Phenol", z. B. "Tannin – Ethyl – Tannin - Ethyl – Tannin - Ethyl – Anthocyan".
- Sauerstoffeintrag verfolgt das Ziel, die Reifung des Rotweins zu beschleunigen und sein Tannin weicher zu gestalten.

### Oxidation und regenerative Polymerisation von Phenolen



braun-rot

Reduktion der Chinone durch Anlagerung eines Phenols

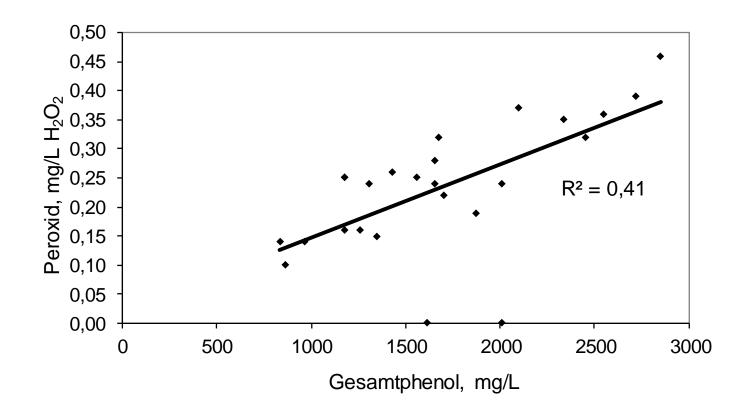
(regenerative Polymerisation) oder durch SO<sub>2</sub>.

# Regeneration phenolischer OH-Gruppen durch Polymerisation eines Chinons mit einem Phenol

Die regenerative Polymerisation entspricht einer Reduktion ohne Einwirkung eines Reduktionsmittels.

# Momentane Konzentration an Peroxiden (als H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) während der Oxygenierung von Rotweinen (ohne freie SO<sub>2</sub>) in Abhängigkeit vom Gesamtphenolgehalt.

Bestimmung enzymatisch mittels NADP-Peroxidase.

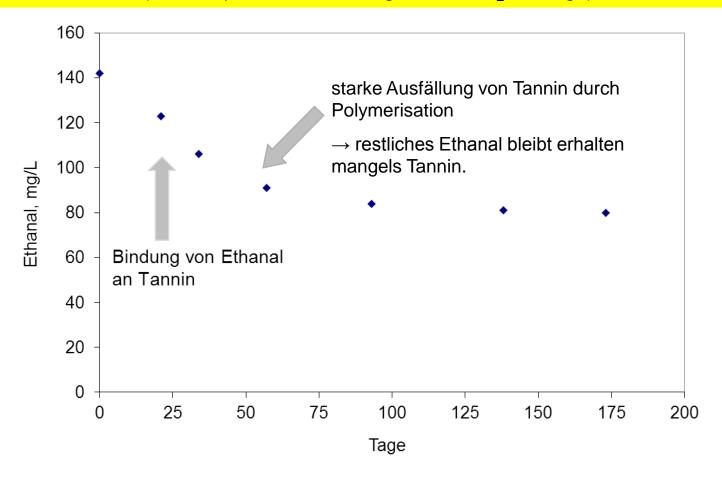


Die Oxidation von Phenolen führt zur Bildung von Peroxiden. Bei der Oxygenierung von Rotweinen in Abwesenheit von SO<sub>2</sub> können intermediäre Peroxide zu nachweisbaren Konzentrationen akkumulieren.

Unter vergleichbaren Bedingungen korreliert die momentane Konzentration intermediärer Peroxide mit dem Gehalt an Gesamtphenol.

### Bindung von Ethanal in Rotwein unter Luftabschluss

(Gesamtphenol = 3200 mg/l, freie  $SO_2 = 0$  mg/l)



Ethanal entsteht durch Oxidation von Ethanol mit Peroxid.

Freier Ethanal wird allmählich an das Tannin gebunden und verschwindet.

Starke Akkumulation von Ethanal unter oxidativen Bedingungen (keine SO<sub>2</sub>) führt zu einer Ausfällung von Tannin, sobald ein gewisser Polymerisationsgrad überschritten wird.

# Zusammenfassung: Oxidation und regenerative Polymerisation von Phenolen

- Die Oxidation des Tannins beschleunigt seine Polymerisation.
- Bei der regenerativen Polymerisation (Chinon + Phenol) werden die durch Oxidation verloren gegangenen OH-Gruppen der Phenole wieder hergestellt (regeneriert).
- Die regenerierten Phenole sind erneut der Oxidation zugänglich. Dadurch kann das Tannin der Rotweine ungleich mehr Sauerstoff binden, als sich aus der Stöchiometrie ergibt.
- Die Fähigkeit der Rotweine zur Sauerstoffaufnahme kennt daher keinen festen Endpunkt und ist theoretisch unbegrenzt.
- Bei der Oxidation von Phenolen entsteht intermediäres Peroxid, welches durch SO<sub>2</sub>, Ethanol (→ Acetaldehyd), Aromastoffe und Phenole selbst reduziert wird.
- Die Fähigkeit der Sauerstoffumsetzung findet ihre <u>praktische</u> Grenze im vorliegenden Phenolgehalt (evtl. Ausflockung, oxidative Zerstörung der Farbe) und der oxidativen Zerstörung des Aromas durch temporäre Akkumulation intermediären Peroxids.
- Entstehender Acetaldehyd wird an Tannin gebunden (Ethyl-Brücke!)

#### Verfahren der Sauerstoffzufuhr

#### Passive Zufuhr von Sauerstoff

- während Lagerung in Holz oder Reifetanks (HD-PE),
- durch Behandlungsmaßnahmen (Abstich, Befüllen der Tanks von oben, Filtration, Rühren usw.)
- in Flasche aus Kopfraum und durch Flaschenverschluss in Abhängigkeit von der Sauerstoff-Barrierewirkung des Verschlusses

#### **Aktive Zufuhr von Sauerstoff**

- durch belüftendes Umpumpen,
- durch Ansaugen von Luft über Belüftungsrohr, Flotationsanlage
- durch bewusstes Hohlliegenlassen (nur in der Kälte)
- durch Micro-Oxygenierung

### Herausforderungen bei der Sauerstoffzufuhr

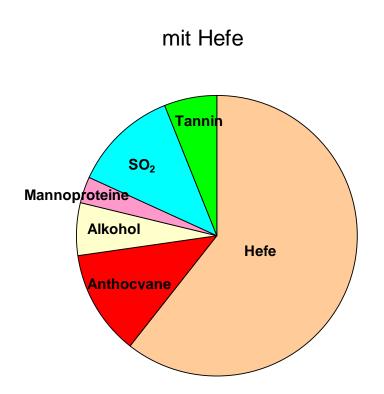
Abstimmung der Sauerstoffzufuhr auf Menge und Art der verschiedenen Sauerstoff-Akzeptoren:

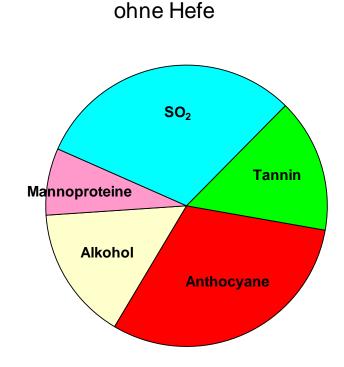
- Phenole
- Hefe
- SO<sub>2</sub>

Diese Sauerstoff-Akzeptoren verhalten sich kompetitiv.

Praktische Herausforderung ist, die Zufuhr von Sauerststoff (in mg/L) ähnlich gut zu beherrschen wie die Dosage von SO<sub>2</sub>.

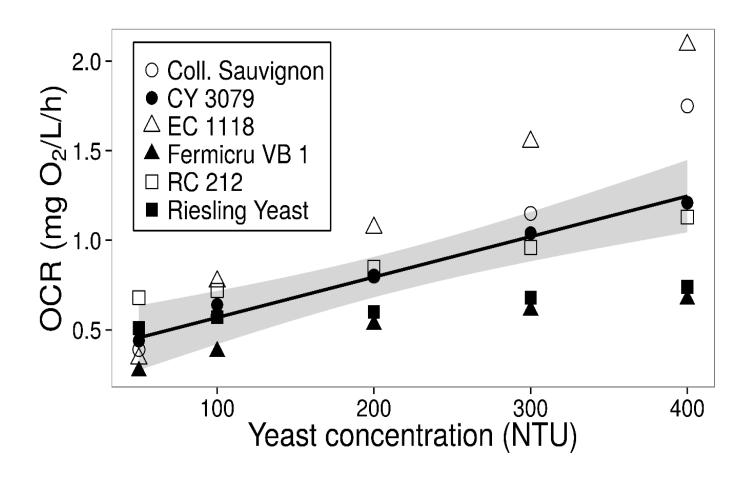
### Einfluss von Feinhefe und Filtration auf die Reaktionen des Sauerstoffs mit den Inhaltsstoffen des Rotweins





Der Anteil des Sauerstoffs, die mit dem Tannin reagiert, ist ganz erheblich von Menge und biochemischem Status der suspendierten Feinhefe abhängig.

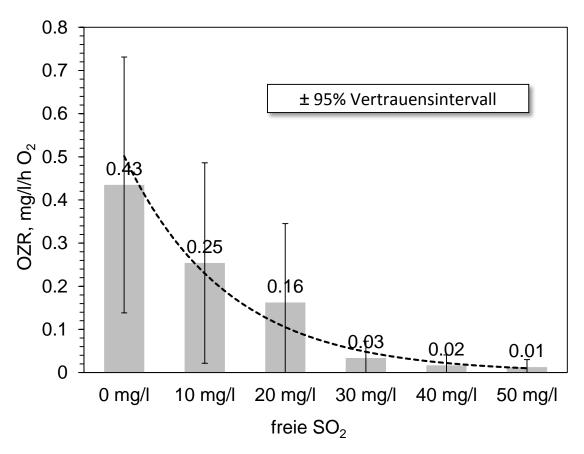
## Verbrauch gelösten Sauerstoffs durch postfermentative Hefe: 1. Einfluss der Hefekonzentration (NTU) in Suspension



Während den ersten Monaten nach der Gärung konsumiert postfermentative Hefe 0.5 - 1.0 mg/I / h  $O_2$  bei einer typischen Hefe-Konzentration von 200 NTU. Dieser Sauerstoff steht nicht mehr zur Reaktion mit dem Tannin zur Verfügung.

### Verbrauch gelösten Sauerstoffs durch postfermentative Hefe: 2. Einfluss von freier SO<sub>2</sub>

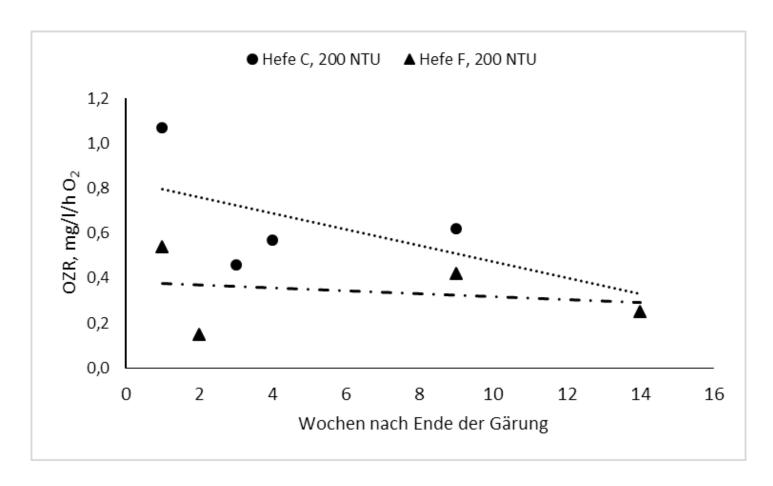
(pH 3,5; Mittelwerte aus 6 Hefestämmen; Hefekonzentration = 200 NTU)



Die Fähigkeit postfermentativer Hefe zur Zehrung von Sauerstoff ist nur bei geringen Gehalten an freier SO<sub>2</sub> (< 20 mg/l) technisch relevant.

Bei höheren SO<sub>2</sub>-Gehalten reagiert der Sauerstoff mit Phenolen und / oder der SO<sub>2</sub> selbst.

### Verbrauch gelösten Sauerstoffs durch postfermentative Hefe: 3. Einfluss von Alter und Lagerdauer



Die Sauerstoffzehrung postfermentativer Hefe nimmt während der Alterung sehr langsam und unregelmäßig ab.

In Abhängigkeit von Hefemenge, SO<sub>2</sub> und Lagerdauer werden 10-60 % des Sauerstoffs durch die Hefe gezehrt und stehen so für Reaktionen mit der Weinmatrix nicht mehr zur Verfügung.

### Verbrauch gelösten Sauerstoffs durch SO<sub>2</sub>

#### Stöchiometrisch / theoretisch:

$$SO_2$$
 +  $\frac{1}{2}O_2$  +  $H_2O \rightarrow H_2SO_4$   
64 + 18 + 16  $\rightarrow$  98  
4 + 1

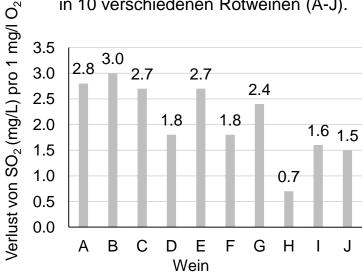
$$4 \text{ mg SO}_2 = 1 \text{ mg/L O}_2$$

Nach den Gesetzen der Stöchiometrie führt 1 mg/L O<sub>2</sub> zur Oxidation von 4 mg/L SO<sub>2</sub>.

In diesem Fall reagiert der Sauerstoff vollständig mit SO<sub>2</sub>.

#### **Praktisch:**

Verluste von SO<sub>2</sub> (mg) pro 1 mg O<sub>2</sub> nach der Umsetzung von 10 mg/l O<sub>2</sub> in 10 verschiedenen Rotweinen (A-J).



Im Rotwein werden nur ca. 50 % (2,1 mg  $SO_2$  pro 1 mg  $O_2$ ) des  $O_2$  durch  $SO_2$  abgefangen.

Der restliche Sauerstoff steht zu Reaktionen mit Phenolen bereit oder wird durch Hefe gezehrt.

### Verbrauch gelösten Sauerstoffs durch Phenole

Geschwindigkeit \* (mg O<sub>2</sub>/L/h) der Bindung von Sauerstoff durch einzelne phenolische Fraktionen der Rotweine. (nach Vivas 1999)

Fraktion	Konzentration, mg/l	mg O₂/L/h
monomere Catechine	1000	0,051
oligomere Procyanidine	1000	0,049
polymere Procyanidine	1000	0,043
Anthocyane (60 % Malvidin)	1000	0,560
Tannin-Anthocyan-Verbindungen	1000	0,048

<sup>\*</sup> Ermittelt während der ersten Stunde nach Sättigung des Milieus mit Sauerstoff. Lösungsmittel = 12 % Ethanol von pH 3,5.

Anthocyane reagieren mit Sauerstoff ca. 10 Mal schneller als andere phenolische Fraktionen → Oxidationsempfindlichkeit der Anthocyane.

# Durchschnittliche passive O<sub>2</sub>-Aufnahme bei kellertechnischen Behandlungen im Klein- und Mittelbetrieb

Vorgang	O <sub>2</sub> , mg/L
Umlagerung, Einlauf unten	0,5 – 1,0
Umlagerung mit gelockerter Saugleitung	5 - 8
Umlagerung, Einlauf oben, über Auslaufbogen	2 - 4
Umlagerung, Einlauf oben, ober Reißrohr	7 - 8
Zentrifugation	3 - 4
Kieselgurfiltration	2 - 4
Cross-Flow-Filtration	0,5 – 1,0
Rühren	1 - 4
Transport in teilbefüllten Tanks	5 - 8
Abfüllung	1 - 2
Lagerung im großen Holzfass, pro Jahr	10
Lagerung im Barrique, pro Jahr	20 - 40

Je größer die Gebindeeinheiten, desto geringer ist der Sauerstoffeintrag in mg/L
→ Problem der Behandlung großer Gebinde.

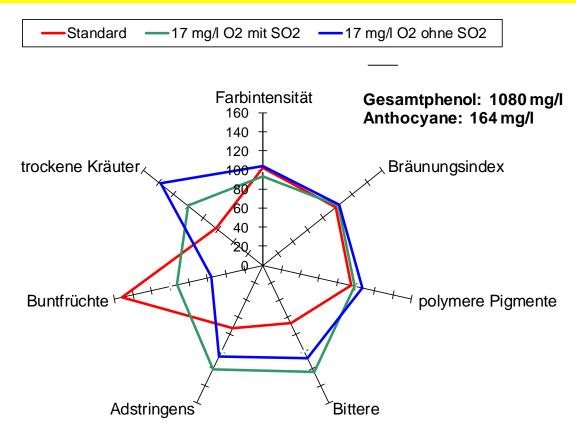
Bis die in Rotwein störende CO<sub>2</sub> ausgetrieben ist, hat der Wein bereits eine gewisse Menge an Sauerstoff aufgenommen!

### Verfahren aktiver Sauerstoffzufuhr Vor- und Nachteile

Verfahren	Wirkung
Abzug / Umpumpen über Luft / Befüllungen von oben	Geringe O <sub>2</sub> -Aufnahme (~1 mg/L) beim ersten Umpumpen / Abstich durch CO <sub>2</sub> -Entbindung, relativ hohe O <sub>2</sub> -Aufnahme (2-4 mg/L) bei weiteren Umpump-Vorgängen.
Ansaugen von Luft über Saugstutzen der Pumpe	Variabel, eher hohe O <sub>2</sub> -Aufnahme, schwer zu regulieren.
Ansaugen von Luft durch poröses Belüftungsrohr saugseitig an Pumpe	Variable, eher hohe O <sub>2</sub> -Aufnahme.
Ansaugen von Luft über Flotationsanlage	O <sub>2</sub> -Aufnahme regulierbar über Druck, nur mit niedrigem Gegendruck, sonst zu hohe O <sub>2</sub> -Aufnahme.
Mikro-Oxygenierung	Dosage (mg / L / Monat) variabel einstellbar.
Kontrolliertes Hohlliegenlassen	Aus mikrobiologischen Gründen nur bei unter 10° C, eventuell Rühren.
Holzfass, Barrique	Langsame O <sub>2</sub> -Aufnahme durch das Holz und aus Kopfraum.
Flex- (PVC)-Tanks	Rasche O <sub>2</sub> -Aufnahme durch gasdurchlässigen Kunststoff, abhängig von Größe (Verhältnis von Wandfläche : Volumen).

### Einfluss von SO<sub>2</sub> auf die Oxidation (2 x 8,5 mg/L O<sub>2</sub>) von Portugieser Rotwein nach Filtration.

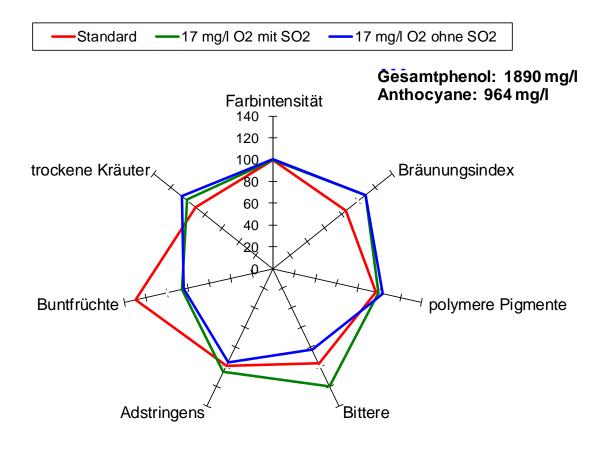
Daten in % vom Mittelwert = 100 %.



In Rotweinen mit <u>geringem</u> Gesamtphenolgehalt führt die Umsetzung von Sauerstoff zu starken Aromaschäden durch Überoxidation, wenn keine freie SO<sub>2</sub> anwesend ist. SO<sub>2</sub> spielt hier eine wesentliche Rolle als Sauerstoffakzeptor und unterstützt die reduzierende Wirkung des Tannins.

### Einfluss von SO<sub>2</sub> auf die Oxidation (2 x 8,5 mg/L O<sub>2</sub>) von Dornfelder Rotwein nach Filtration.

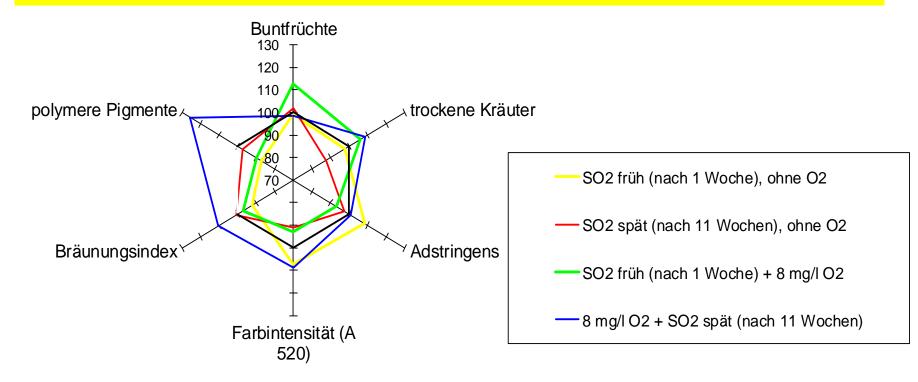
Daten in % vom Mittelwert = 100 %.



Unter vergleichbaren Bedingungen spielt die  $SO_2$  eine geringere Rolle als Sauerstoffakzeptor, wenn der Wein mehr Gesamtphenole und Anthocyane aufweist. Insgesamt führt die Umsetzung von Sauerstoff hier zu geringen Verlusten an Fruchtaroma.

# Einfluss des Schwefelungszeitpunkts (60 mg/L SO<sub>2</sub>) auf die Oxygenierung (8 mg/L O<sub>2</sub>) von Spätburgunder (filtriert).

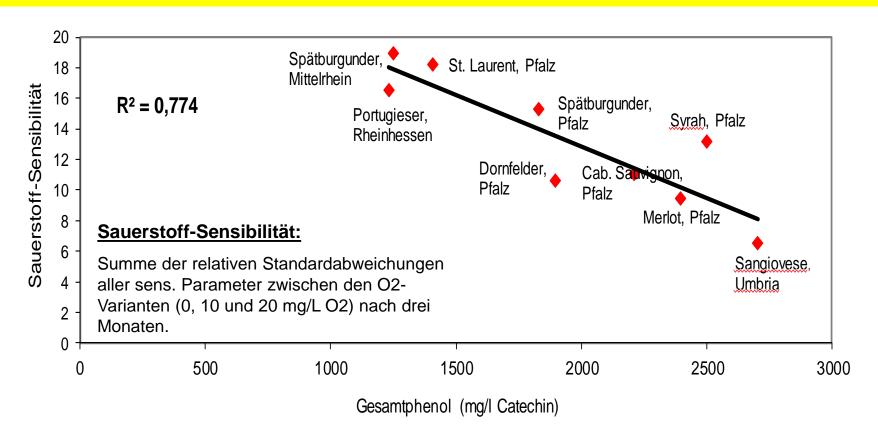
Daten in % vom Mittelwert = 100 %.



- SO<sub>2</sub> früh, kein O<sub>2</sub> → schwächste Aromatik und hellste Farbe, höchste Adstringens.
- O<sub>2</sub> vor SO<sub>2</sub> spät → höchste Farbintensität, starke Aromaschäden.
- $SO_2$  früh und  $O_2$  danach  $\rightarrow$  stärkste Fruchtaromatik mit geringster Adstringens und Farbe.

Die zeitlich Abfolge von SO<sub>2</sub> und Belüftung hat erheblichen Einfluss auf das sensorische Profil. Dieser Einfluss nimmt zu in dem Maße, wie die Gehalte an Gesamtphenol und Hefe abnehmen

## Einfluss des Gesamtphenolgehaltes auf die Oxygenierung (0, 10 und 20 mg/L O<sub>2</sub>) von Rotweinen (filtriert, mit SO<sub>2</sub>).



Je höher der Gesamtphenolgehalt, desto weniger spricht der Wein auf eine bestimmte Menge Sauerstoff sensorisch an und desto mehr Sauerstoff benötigt er zu seiner Reifung.

Der Gesamtphenolgehalt liefert ein Indiz dafür, wie viel Sauerstoff ein Rotwein zu seiner Reifung benötigt bzw. verträgt.

### Klassifizierung junger Rotweine in Hinblick auf ihren Ausbau

Тур	Gesamtphenol (GP) (mg/L Catechin)	Anthocyane (A) (mg/L Malvidingl.)	GP : A	Art des Ausbaus
leicht	1500 - 2000	150 – 200	7,5 – 13,3	<ul> <li>Tank mit 2 x Umpumpen über Luft,</li> <li>große alte Holzfässer 3 – 12 Monate</li> </ul>
mittel	2000 – 3000	200 – 400	5,7 - 15	<ul> <li>Teilmenge in Barriques,</li> <li>Restmenge in großen</li> <li>Holzfässern oder Tanks mit 1-2</li> <li>Mal belüftendem Umpumpen</li> </ul>
stark	3000 – 4000	400 – 600	5,0 – 10,0	<ul> <li>Mikro-Oxygenierung kurzzeitig,</li> <li>Barriques ca. 1-2 Jahre mit 1-2</li> <li>Mal belüftendem Umpumpen</li> </ul>
konzentriert, überextrahiert	4000 - 5000	600 - 1000	4,0 - 8,3	<ul> <li>Mikro-Oxygenierung langzeitig,</li> <li>Barriques mindestens 2 Jahre mit mehrmaligem belüftendem Umpumpen</li> </ul>

Aus dem Sauerstoffbedarf, der in erster Näherung aus dem Gesamtphenolgehalt resultiert, ergibt sich die Art des Ausbaus (Tank / altes Holz / neues Holz).

#### Differenzierung von Gesamtphenol durch T:A-Verhältnis:

## Polymerisationsreaktionen in Rotwein in Abhängigkeit vom Weintyp

Art	Weintyp	sensorische Folgen bei Überoxidation
Tannin – Tannin	Rotwein mit wenig Farbe und viel Tannin, z.B. Spätburgunder	Altersfirne ("trockene Kräuter"), Intensivierung der Adstringens bei Alterung, im Extremfall Bräunung.
Anthocyan – Anthocyan	Rotwein mit viel Farbe und wenig Tannin, z.B. Dornfelder, Regent	Abbau von Mundfülle durch Verlust von Anthocyanen, im Extremfall Ausflockung von Farbe
Tannin – Anthocyan  Rotweine mit ausgeglichenem Tannin- Anthocyan-Verhältnis (GP: A = 4: 1, molar), z. B. Cabernet Sauvignon, Portugieser		Relativ stabil in Geruch und Geschmack während Lagerung, gut alterungsfähig.

Die Bedeutung von Gesamtphenol erfährt durch das Tannin-Anthocyan-Verhältnis (GP : A) eine zusätzliche Differenzierung.

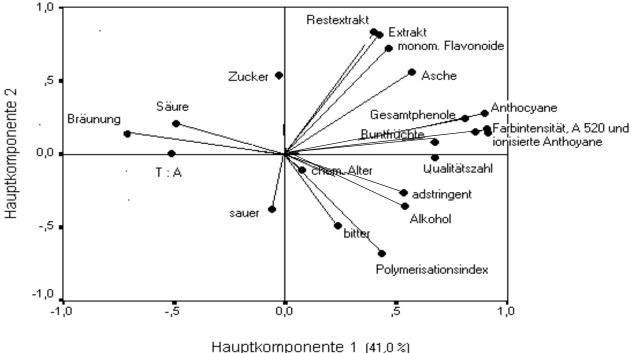
Anthocyane machen das Tannin geschmacklich weicher und verbessern seine Löslichkeit; sie verschwinden durch Polymerisation während der Lagerung. Farbe schmeckt man!

Aber: Wenig Tannin / viel Anthocyan → erhöhte Sauerstoff-Sensibilität.

### Differenzierung von Gesamtphenol durch T: A - Verhältnis:

### **Dornfelder: Principal Component Analysis analytischer** und sensorischer Daten.

Beispiel für eine Rebsorte mit geringem Sauerstoffbedarf.

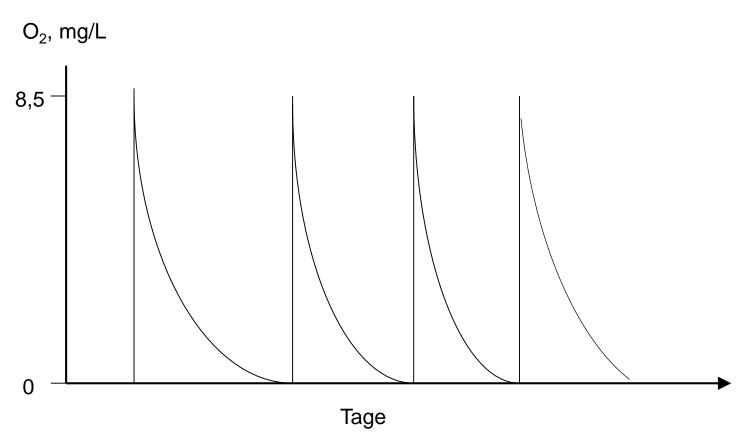


Bei Dornfelder nimmt die Qualitätszahl zu in dem Maße, wie Gesamtphenol und alle Anthocyanabhängigen Parameter (Farbe, A 520, Gesamt- und ionisierte Anthocyane) zunehmen.

Chemisches Alter und Polymerisation des Tannins (und damit O<sub>2</sub>-Zufuhr) sind bei dieser Rebsorte von geringem Einfluss.

Dornfelder spricht auf O<sub>2</sub> eher negativ an, da er wenig Tannin (und viel Anthocycan) enthält.

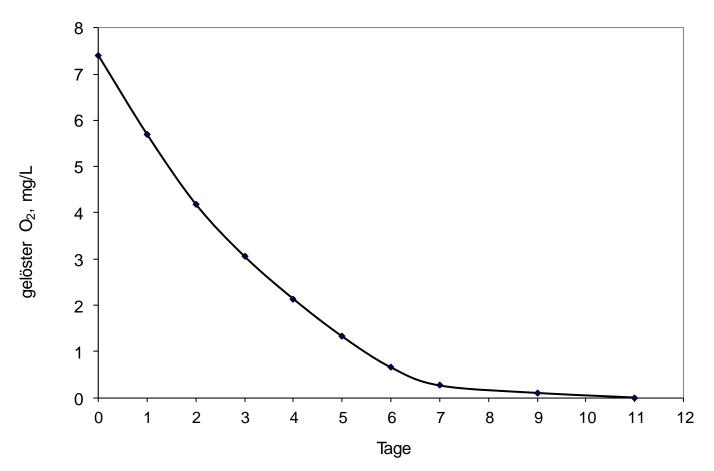
## Schema mehrerer aufeinander folgenden Sättigungen mit Sauerstoff



Ein Wein kann bei Kellertemperatur bis zu 8 mg/l  $O_2$  aufnehmen (Sättigung). Erst nach dessen Minderung bzw. Verschwinden durch Bindung kann es zu einer erneuten Aufnahme von  $O_2$  kommen.

## Langsame vs. schnelle Oxygenierung: Typischer Verlauf der Bindung von gelöstem Sauerstoff in Rotwein

(Luftabschluss, kein Kopfraum)



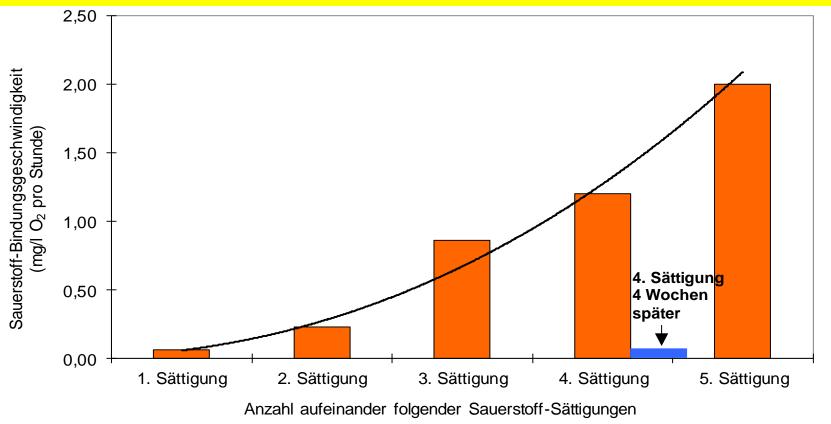
Die Geschwindigkeit der Bindung gelösten Sauerstoffs ist von seiner momentanen Konzentration abhängig und folgt meist einer negativen exponentiellen Funktion.

In der Praxis ist gelöster Sauerstoff nach einer Woche zu ca. 90 % verschwunden, sofern kein weiterer Sauerstoff, z. B. über die Oberfläche, aufgenommen wird.

### Langsame vs. schnelle Oxygenierung: Überoxidation, Szenarium I:

Bindungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs (mg/L O<sub>2</sub>/ h) bei aufeinander folgenden Sättigungen (8 mg/L O<sub>2</sub>) von Spätburgunder Rotwein.

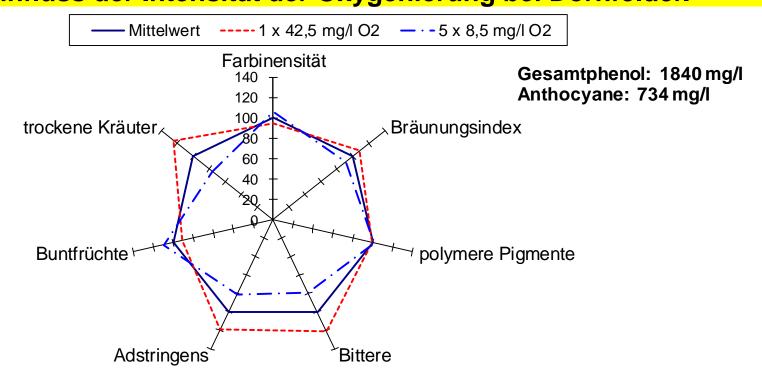
Eine Sättigung erfolgt direkt nachdem der O<sub>2</sub> aus der vorhergehenden Sättigung gebunden ist.



Die Oxidation bei nicht limitiertem  $O_2$ -Angebot ist autokatalytisch, d.h., ihre Geschwindigkeit nimmt exponentiell zu.

Grund: Entstehende Phenolpolymerisate haben niedrigeren pK-Wert (pK 8,5 bei Dimer statt pK 9,0 bei Monomer), sind daher stärker ionisiert und binden deshalb Sauerstoff schneller als ihre niedermolekularen Vorläuferstufen → Reaktionskaskade.

# Langsame vs. schnelle Oxygenierung: Überoxidation, Szenarium II: Schnelle vs. langsame Zufuhr von Sauerstoff. Einfluss der Intensität der Oxygenierung bei Dornfelder.



Bezogen auf die gleiche Gesamtmenge (mg/L) von Sauerstoff führt seine Zufuhr in Form zeitlich versetzter Teilmengen zu qualitativ besseren Resultaten als die einmalige Dosage der Gesamtmenge.

Grund: Regenerative Polymerisation läuft der Oxidation der Phenole hinterher  $\rightarrow$  Autokatalyse

Lösung: Mikrooxygenierung - sofern der Wein überhaupt zusätzlichen Bedarf an Sauerstoff aufweist.

### Langsame vs. schnelle Oxygenierung: Mikro- vs. Makro-Oxygenierung

### **Makro-Oxygenierung:**

### Mikro-Oxygenierung:

Schnelle Oxygenierung der Art 5 mg / L / Tag, einmalig an einem Tag.

Langsame Oxygenierung der Art 0,5 mg / L / Tag, kontinuierlich über mehrere Monate.

- → Akkumulation von gelöstem O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Acetaldehyd bis zu mehreren mg/L.
- → O₂-Bindung schneller als O₂-Zufuhr, kaum gelöster O₂ und Folgeprodukte nachweisbar.
- → Regenerative Polymerisation läuft der Oxidation hinterher.
- → Regenerative Polymerisation hebt Effekt der Oxidation sofort auf.

- → Oxidierbare Phenole werden rasch aufgebraucht und eventuell zerstört.
- → Oxidierbare Phenole werden regeneriert und bleiben erhalten.

- Die O<sub>2</sub>-Aufnahme im Rahmen gängiger kellertechnischer Behandlungsmaßnahmen entspricht eher einer Makro-Oxygenierung, kann aber durchaus funktionieren.
- Die Mikro-Oxygenierung erfordert erhebliche handwerkliche Erfahrung, um die O₂-Dosage (1-10 mg / L / Monat) auf die Menge und Vielfalt der beteiligten Sauerstoff-akzeptoren abzustimmen. Ziel: O₂-Zufuhr < O₂-Bindung → wenig gelöster O₂.</li>
- Zeitlich versetztes, zwei- bis dreimaliges Umpumpen über Luft zum Austreiben der CO<sub>2</sub> kann Sauerstoffbedarf einfacher Rotweine stillen.

### **Experimentelle Ermittlung des Sauerstoffbedarfs**

- 1. Zwei Flaschen von 0,75 L (rv-Volumen = 785 mL) mit Schlauch unterschichtig und randvoll befüllen. Ziel: Keine O<sub>2</sub>-Aufnahme beim Befüllen.
- 2. Eine Flasche sofort zuschrauben → Standard.
- 3. Aus zweiter Flasche mit Pipette 20 mL entnehmen und zuschrauben. Im Kopfraum steht eine O<sub>2</sub>-Menge von 7,7 mg/L O<sub>2</sub> zur Verfügung.

  Berechnungsgrundlage: Luft enthält 20,8 %-vol. O<sub>2</sub>, 1 mL O<sub>2</sub> = 1,4 mg O<sub>2</sub>.
- 4. Täglich umschütteln, ohne Flaschen zu öffnen.
- 5. Verkostung gegen Standard nach 1-2 Wochen, ggf. nach Korrektur der freien SO<sub>2</sub>.

International gängige Empfehlungen (Lehrmeinungen) beziehen sich meist auf *high phenol red wines* und können nicht verallgemeinernd auf mitteleuropäische Verhältnisse übertragen werden.

## Die häufigsten Fehler beim Sauerstoffmanagement der Rotweine

- Zu hohe Sauerstoffzufuhr, z. B. durch Holz, zu Weinen mit wenig Tannin.
- Micro-ox bei Rotweinen, die mangels Tannin dafür ungeeignet sind.
- Irreversible Überoxidation durch zu spätes Aufschwefeln bei Lagerung in Barriques → Ausflockung von Tannin und Farbe
- Zu geringe Sauerstoffzufuhr zu Weinen mit viel Tannin.
- Die natürliche Sauerstoffaufnahme wird über- oder unterschätzt.

#### **Grundregeln:**

Fruchtiger Rotwein: SO<sub>2</sub> früh, O<sub>2</sub> danach und moderat.

Lagerfähiger Rotwein, für Barrique, vin de garde: SO<sub>2</sub> relativ spät; O<sub>2</sub> gezielt in Abhängigkeit von Tannin, SO<sub>2</sub> und Feinhefe.

## **Zusammenfassung: Aktive und passive Zufuhr von Sauerstoff**

- Die passive O<sub>2</sub>-Aufnahme während Ausbau und Behandlungsmaßnahmen bis zum vollständigen Austreiben störender CO<sub>2</sub> kann für Rotweine mit geringem Gehalt an Gesamtphenol genügen, sodass weiterer Sauerstoff kontraproduktiv wirken kann.
- Die passive O<sub>2</sub>-Aufnahme bei Behandlungen ist stark von der Gebindegröße und eventuell entweichender CO<sub>2</sub> abhängig.
- Im hefetrüben Rotwein konsumiert die Hefe erhebliche Mengen an Sauerstoff ohne sensorische Konsequenzen.
- Der Bedarf eines geklärten Rotweins an O<sub>2</sub> und seine Widerstandsfähigkeit gegen Oxidation wird in erster Linie durch seinen Gehalt an Gesamtphenol (und SO<sub>2</sub>) wiedergegeben.
- Dieser Grundsatz erfahrt eine weitere Differenzierung durch den Anthocyan-Anteil am Gesamtphenol bzw. das Tannin:Anthocyan-Verhältnis.
- Bezogen auf eine bestimmte Menge Sauerstoff, wirkt seine Dosage in Form zeitlich gestaffelter Teilmengen besser als die einmalige Zugabe der Gesamtmenge.
- Überoxidation führt zu einer temporären Akkumulation von Peroxid, zur Zerstörung von Aroma, zu harten Tanninen oder zur Ausflockung von Tannin.
- Durch die Wahl des Flaschenverschlusses mit seiner spezifischen Sauerstoff-Barrierewirkung kann die weitere Entwicklung des Rotweins beeinflusst werden (Nano-Oxygenierung).

## Vorbereitung zur Abfüllung: Der Sauerstoff in der Flasche. Der Begriff des "total package oxygen" (TPO)



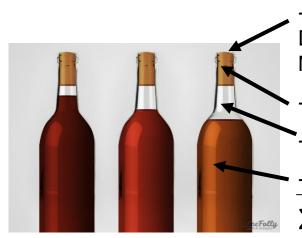
- Sauerstoff, der durch den Kork diffundiert (im Allgemeinen hohe Diffusion für synthetische Korken, sehr variable Diffusion für Naturkorken, und gleichmäßig geringe Diffusion für Schrauber).
- Sauerstoff, der im Gewebe des Korks enthalten ist.
- '- Sauerstoff, der im Kopfraum der Flasche enthalten ist.
- Sauerstoff, der bei der Abfüllung bereits gelöst ist oder wird.
- $\sum$  = total package oxygen (TPO), in mg
- . = Gesamtmenge des in der Flasche enthaltenen  $O_2$ , in mg

Auf der Flasche läuft die Reifung weiter. Deren Geschwindigkeit ist vom TPO abhängig.

Aber: Aus dem TPO ergibt sich auch die Abnahme der SO<sub>2</sub> in der Flasche. Wenn die freie SO<sub>2</sub> vollständig durch Oxidation verschwunden ist, tritt i. A. ein Luftton (freier Acetaldehyd) auf.

1 mg  $O_2 \rightarrow Oxidation von \sim 2$  mg  $SO_2 \rightarrow Verluste von freier und gesamter <math>SO_2$  (Folie 27).

Zur Herstellung der  $SO_2$ -Stabilität muss  $O_2$ -Aufnahme spätestens eine Woche vor der Abfüllung unterbunden werden, damit noch gelöster  $O_2$  vor der Abfüllung abreagieren und ggf. nachgeschwefelt werden kann.

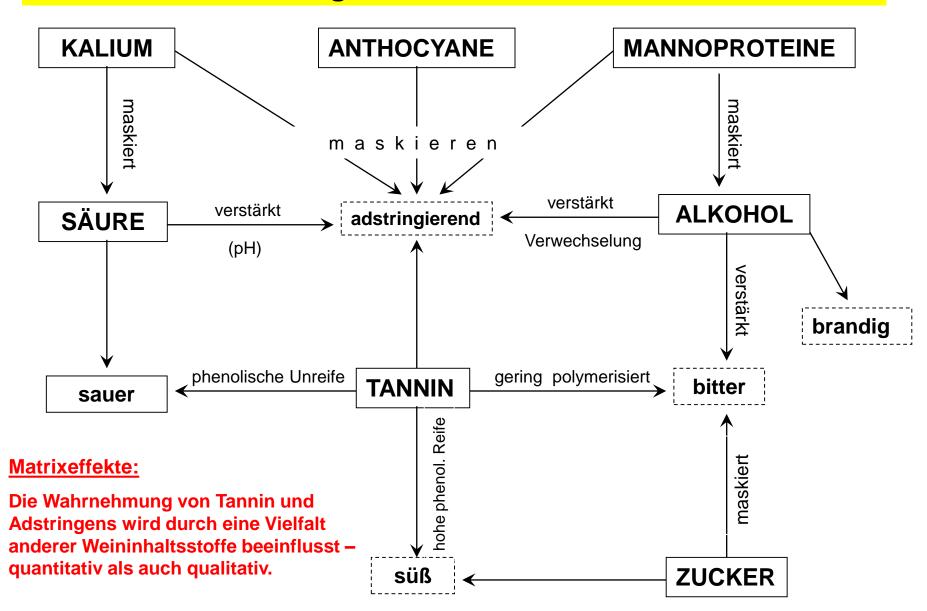


Gerät zur nicht-invasiven Messung des gasförmigen (im Kopfraum) und gelösten (im Wein) Sauerstoffs mittels Lumineszenz-Technik.



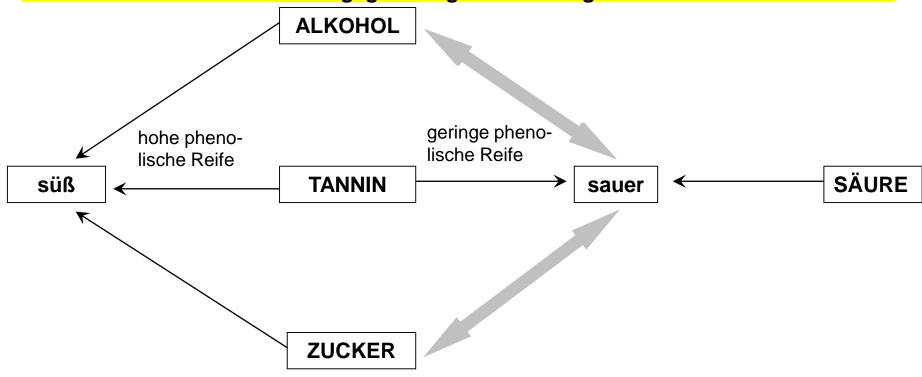
Es muss helles Glas verwendet werden.

## Geschmackliche Ausdrucksformen des Tannins; Wechselwirkung mit anderen Weininhaltsstoffen



## Wechselwirkung von Tannin und Säure: Beeinflussung des sauren Geschmacks durch Tannin und andere Inhaltsstoffe von Rotwein

= gegenseitige Maskierung



#### Reifes vs. unreifes Tannin:

Tannin aus reifem Lesegut kann einen süßen, solches aus unreifem Lesegut einen sauren Beigeschmack aufweisen.

Die sensorische Beurteilung des Tannins ist erst möglich, nachdem der saure Geschmack unter Kontrolle gebracht wurde (Ansätze mit KHCO<sub>3</sub>).

### Vorbereitung zur Abfüllung: Vorversuche zur Feinentsäuerung mit KHCO<sub>3</sub>

Herstellung der Versuchslösung zur Entsäuerung mit $KHCO_3$ und Durchführung der Versuche.					
Herstellung der Versuchslösung	100 g KHCO <sub>3</sub> mit Wasser auf 1000 ml auffüllen und lösen.				
Anwendung der Versuchslösung pro 100 ml Wein	0,1 ml / 100 ml Wein entspricht im Tank: + 0,1 g/l KHCO <sub>3</sub>				
	+ 0,25 ml	+ 0,50 ml	+ 0,75 ml	+ 1,00 ml	+ 1,25 ml
Entspricht im Tank:	+ 0,25 g/l	+ 0,50 g/l	+ 0,75 g/l	+ 1,00 g/l	+ 1,25 g/l

Der BSA allein genügt oft nicht zur Herstellung eines harmonischen Säurebildes.

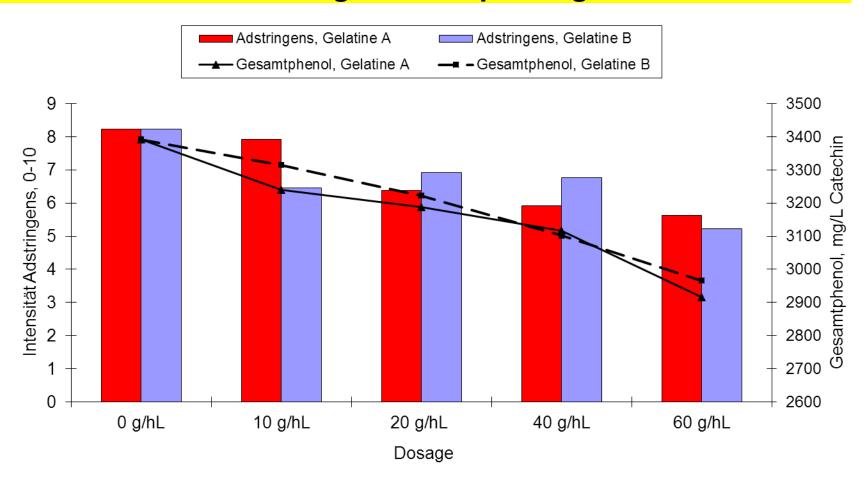
In deutschen Rotweinen liegt die vom Verbraucher präferierte Säure bei ca. 4,5 g/L.

Nur Rotweine aus Lesegut hoher phenolischer Reife vertragen 5,0 g/L Säure und mehr.

Bei der Entsäuerung von Rotwein mit KHCO<sub>3</sub> gilt ein Entsäuerungsfaktor von fast 1,34 (nicht 0,67).

Es interessiert ausschließlich die benötigte Menge KHCO<sub>3</sub>, nicht die berechnete Endsäure!

## Wirkung von zwei Gelatinen (A und B) auf Gesamtphenol und Adstringens bei Spätburgunder



Wird zu Minderung der Adstringens eines Rotweins mit einem eiweißhaltigem Schönungsmittel wie Gelatine geschönt, besteht ein enger Zusammenhang zwischen Aufwandmenge des Schönungsmittels, Minderung des Gesamtphenolgehalts und Minderung der Adstringens.

## Zusammenfassung: Minderung der Adstringens durch Schönung und / oder Entsäuerung

- Eine störend hohe Adstringens kann durch zu viel Tannin, Tannin schlechter Qualität oder zu viel Säure hervorgerufen werden.
- Das Tannin kann erst nach Einstellung der Säure sensorisch definitiv beurteilt werden.
- Vor Schönungen sollte zuerst versucht werden, die Säure nach unten zu korrigieren, da Säure die Adstringens verstärkt und die Mundfülle mindert (Vorversuche mit KHCO<sub>3</sub>).
- Gelatine ist am effizientesten zur Minderung hoher Tanningehalte; andere Präparate erfordern ungleich höhere Aufwandmengen bezogen auf die gleiche Wirkung.
- Gelatine-Dosagen ab 10 g/hl ergeben sensorisch signifikante Unterschiede, Dosagen um 20 g/hl sind oft sinnvoll bei rauen Rotweinen.
- Im Einzelfall kann die Adstringens gemindert und das Tannin besser integriert werden, wenn der Gehalt an Mannoproteinen (Handelspräparate, Hefe) erhöht wird.
- Zufuhr von Sauerstoff ist keine geeignete Maßnahme zur kurzfristigen Minderung von Adstringens.

### **Zur Vertiefung:**



### **GEISENHEIMER BERICHTE**

Tanninmanagement und Redoxführung in Rotweinen

Die Rolle von Sauerstoff, Reduktionsmitteln und Holz

Veröffentlichungen der Hochschule GEISENHEIM University

Volker Schneider

REIHE: PRAXIS WEINBAU - ÖNOLOGIE

