

# Präzise Bestimmung von Gerbstoffen in Weißwein

## Technische Konsequenzen

Die langjährige Anwendung einer sehr spezifischen Methode zur Bestimmung gerbender Phenole in Weißweinen ergab einen weitreichenden Einblick in den Zusammenhang zwischen tatsächlichen Gerbstoffen und Sensorik. Sie lieferte umfangreiches Datenmaterial über den Einfluss verschiedener Vinifikationsverfahren auf den Gerbstoff-Eintrag aus dem Lesegut. Da entgegen der Erwartungshaltung Gerbstoffe bereits im Pulpensaft der Trauben gelöst sind, genügt eine schonende Traubenverarbeitung allein nicht zur Erzielung gerbstoffarmer Weißweine. Volker Schneider, Bingen und Christian Kost, Kost-Analytik in Aspisheim, berichten.

In der Mehrzahl der fruchtigen Weißweine sind Gerbstoffe unerwünscht. Ist ihre Belastung mit Gerbstoffen zu hoch, vermitteln diese ein Gefühl der Adstringenz und tragen zum bitteren Geschmack bei. Im Zusammenwirken mit Sauerstoff schränken sie die Haltbarkeit des Weins ein. Deshalb werden unterschiedliche oenologische Maßnahmen eingesetzt, um ihren Gehalt zu minimieren. Dazu zählen eine mechanisch schonende Traubenverarbeitung, eine scharfe Mostvorklärung, der Verzicht auf den Einsatz von SO<sub>2</sub> vor der Gärung oder der Einsatz von Schönungsmitteln als Reparaturmaßnahme.

Beim Pressen verfolgen die meisten Konstruktionen und Pressprogramme das Ziel, den Gerbstoff-Eintrag zu minimieren. Einige Betriebe verwenden nur den Pressvorlauf zur Erzeugung hochwertiger Weine in der Annahme, dass dieser nur wenige oder keine Gerbstoffe aufweist.

## Kurze Definition der Begriffe

Gerbstoffe sind phenolische Substanzen. In Weißweinen liegen sie in Form der verschiedenen Catechine vor. Dabei handelt es sich um (+)-Catechin, (-)-Epicatechin, (-)-Epigallocatechin, (-)-Epicatechin-3-gallat und (-)-Epigallocatechin-3-gallat. Neben diesen monomeren

Formen der Catechine wirken auch deren dimere und polymere Formen, die man Procyanidine nennt, als Gerbstoff. In jungen Weißweinen machen die Procyanidine nur einen geringen Anteil von etwa 25 % aller Catechine aus (Schneider 1995).

Innerhalb der phenolischen Substanzen zählen die Catechine, auch Flavanole genannt, zur Untergruppe der flavonoiden Phenole. Deren Konzentration in Weißwein entspricht der Summe aller Catechine und ihrer polymeren Formen. Sie beschreibt sehr präzise den Gehalt an Gerbstoffen, die aus der Traube in den Wein übergehen. Sie umfasst jedoch keine aus Holz extrahierten Gerbstoffe, die anderer chemischer Natur sind.

## Gesamtphenolgehalt von Weißwein hat keine Aussage

Chromatographische Methoden (HPLC) ermöglichen die Bestimmung der einzelnen monomeren Catechine und, mit Einschränkungen, auch deren polymerer Formen. In der Praxis spielen sie jedoch keine Rolle, weil die erforderliche instrumentelle Ausstattung meist nicht verfügbar ist. Deshalb versucht man sich immer noch ersatzweise mit der Bestimmung des Gesamtphenolgehaltes mittels Folin-Ciocalteu-Reagenz zu behelfen. Dabei wird



Foto: DWI

angenommen, dass der Gesamtphenolgehalt dem Gehalt an Gerbstoffen entspricht oder in irgendeinem Zusammenhang mit diesem steht. So forderte die Sektindustrie traditionell für Sektgrundweine einen Höchstgehalt an Gesamtphenolen von 200 mg/l.

Schon seit den 1960er Jahren weiß man, dass die flavonoiden Phenole nur einen verschwindend geringen Bruchteil der Gesamtphenole von Weißwein darstellen (Rebelein 1965, Puisais et al. 1968, Kramling und Singleton 1969, Pompei und Peri 1971). Der Rest besteht aus nichtflavonoiden Phenolen, überwiegend Phenolcarbonsäuren. Diese wirken in Wein jedoch nicht als Gerbstoffe, weil ihre Gehalte nahe oder unterhalb ihrer geschmacklichen Wahrnehmungsschwelle liegen. Bestenfalls tragen sie zur Mundfülle bei. Auch ihre Beteiligung an der Alterung von Weißwein ist geschmacklich und farblich nicht relevant (Singleton und Noble 1976, Arnold et al. 1980, Vérette et al. 1988, Smith und Waters 2012).

Für die unterschiedlichen Gesamtphenolgehalte der Weißweine sind in erster Linie variable Gehalte von nichtflavonoi-

den Phenolen verantwortlich. Ihnen gegenüber tritt der Anteil der flavonoiden Phenole quantitativ völlig in den Hintergrund (Abb. 1). Weißweine mit hohem Gesamtphenolgehalt können fast frei von Flavonoiden sein, während solche mit niedrigem Gesamtphenolgehalt durchaus erhebliche Mengen davon aufweisen können. Daraus resultiert, dass es absolut keinen Zusammenhang zwischen Gesamtphenolgehalt und Flavonoidgehalt gibt.

Die übliche Bestimmung des Gesamtphenolgehaltes nach Folin-Ciocalteu ist eine unspezifische Reduktionsmethode, mittels der außer Phenolen auch Zucker, SO<sub>2</sub>, Ascorbinsäure und andere nichtphenolische Weininhaltsstoffe erfasst werden (Singleton und Rossi 1965, Somers und Ziemelis 1980, Moutounet 1981). Dadurch ergeben sich in Weißweinen unrealistisch hohe Werte, wobei der Fehler leicht 50 % erreichen kann. Somit zeigt dort diese Methode einen absoluten Mangel an Spezifität zur Bestimmung der Gesamtphenole im Allgemeinen als auch der flavonoiden Phenole im Speziellen.

Wenn man mit einigem Aufwand die vorgenannten Fehlerquellen beseitigt, ergeben sich Gesamtphenolgehalte von 80 bis 250 mg/l für gängige Weißweine. Wenn aber ein solcher Wein mit 200 mg/l Gesamtphenol nur 10 mg/l Flavonoide aufweist, ergibt dies einen Flavonoid-Anteil von nur 5 %. Das entspricht dem Standardfehler der Methode. Folglich mangelt es auch ihr an Präzision.

### Spezifische photometrische Bestimmung von Gerbstoff

Um die vorgenannten Probleme zu lösen, wurden in den 1970er Jahren photometrische Methoden mittels Vanillin zur Bestimmung des sogenannten Catechinwertes entwickelt (Rebelein 1965, Pompei und Peri 1971). Vanillin ist ein zyklischer Aldehyd, der relativ spezifisch mit Flavonoiden reagieren sollte, sodass dieser Catechinwert prinzipiell dem Gehalt an Flavonoiden entsprechen würde. Leider lieferte auch diese Methode unrealistisch überhöhte Werte (Schneider 1989, 1995) und wurde aufgegeben.

In der Fortentwicklung wurde das Vanillin durch einen anderen zyklischen Aldehyd namens 4-(Dimethylimino)-zimtaldehyd (DAC) ersetzt (Zironi et al. 1992). Dessen Reaktion ist in Weißweinen extrem spezifisch. Deshalb kann sie direkt in der filtrierten Probe eingesetzt werden, wo sie absolut störungsfrei abläuft. Von

besonderem Interesse dabei ist, dass auch Zucker, SO<sub>2</sub> und Ascorbinsäure nicht stören, was den direkten Vergleich der Werte zwischen Most und Wein ermöglicht. Für die Chemiker: Die Bestimmung beruht auf einer Kondensationsreaktion des DAC an der Position 8 des A-Ringes der Flavonoide unter Bildung eines farbigen Produktes, das bei 640 nm photometriert wird.

Die photometrische Methode mittels DAC hat in den vergangenen drei Jahrzehnten ihre Leistungsfähigkeit für die routinemäßige Ermittlung des Flavonoidgehaltes von Weißweinen unter Beweis gestellt. Sie zeichnet sich durch Präzision, Spezifität, Schnelligkeit und Robustheit aus (Schneider 1995). Sie erfasst präzise alle Catechine in einem einzigen Summenwert, ausgedrückt in mg/l Catechin. Dies ist vergleichbar mit der Gesamtsäure, welche die Summe aller Einzelsäuren in g/l Weinsäure ausdrückt.

### Zusammenhang mit der Sensorik

Die Ergebnisse der DAC-Methode korrelieren eng mit der sensorisch wahrgenommenen Adstringenz. Der geschmackliche Differenzschwellenwert liegt bei circa 3 mg/l Catechin. Das heißt, dass ein Weißwein nach Zugabe von 3 mg/l Catechin als adstringierender wahrgenommen wird.

Die Mehrheit der fruchtigen Weißweine des deutschsprachigen Raums weist Flavonoidgehalte unter 10 mg/l auf. Dies ist nur ein Bruchteil der noch in den 1990er Jahren gemessenen Gehalte, bedingt durch technischen Fortschritt. Für eine

optimale Beständigkeit gegenüber typischer Alterung haben sich Gehalte von nicht mehr als 5 mg/l als sinnvoll erwiesen. Unter diesen Bedingungen ist der Wein annähernd frei von Gerbstoffen.

### Anwendung der Methode bei Wein

Der analytische Ansatz ist der alleinigen sensorischen Bewertung von Adstringenz aus drei Gründen überlegen:

- Er weist auch Flavonoide aus, die sich in der Phase des jungen Weins noch nicht geschmacklich zu erkennen geben und erst im Verlauf der Lagerung sensorisch in den Vordergrund treten. Falls nötig, können sie präventiv durch Schönungsmaßnahmen gemindert werden.
- Er verhindert eine überflüssige oder gar strapaziöse Schöpfung gegen Gerbstoff von Weinen, in denen man aufgrund defizitärer Sensorik Gerbstoffe zu finden glaubt, ohne dass solche tatsächlich vorliegen. Die Praxis hat gezeigt, dass Gerbstoffe oft durch die Brandigkeit von schlecht integriertem Alkohol oder das Kratzen von flüchtiger Säure vorgetäuscht werden.
- In der stilistischen Differenzierung der Weine innerhalb eines Betriebes spielt meist die Variation von Restzucker und Säure eine erhebliche Rolle. Dies gilt vor allem bei mehreren Weinen der gleichen Rebsorte. Einzelne Betriebe haben eine weitere Differenzierung über die Adstringenz herbeigeführt: Sie wird dabei zu einer zusätzlichen geschmacklichen Dimension. In diesem Fall werden

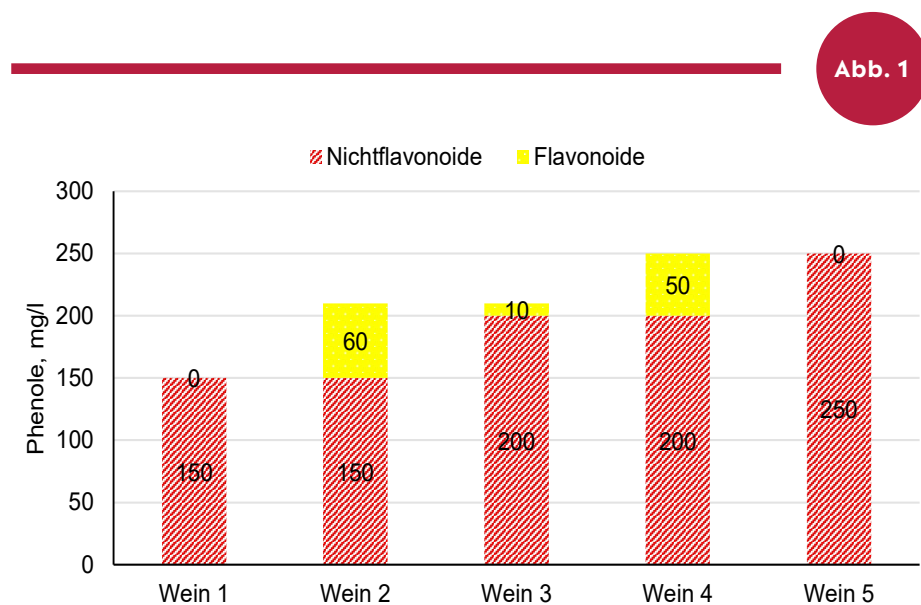
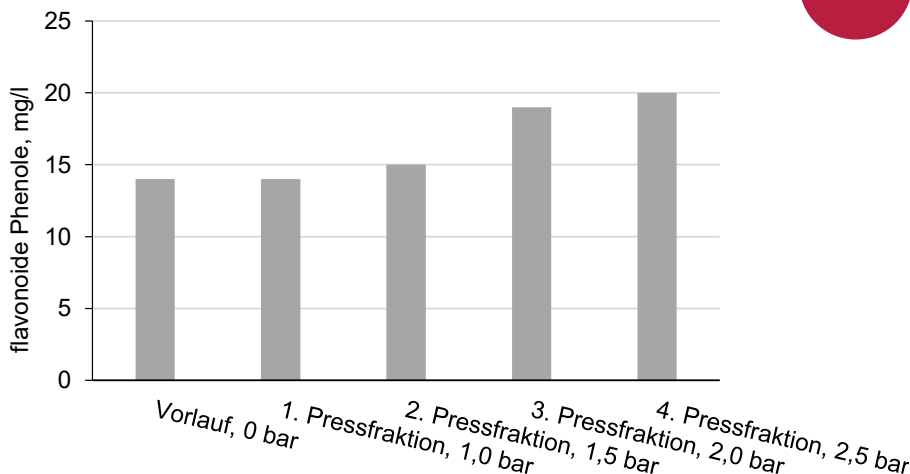


Abb. 1

Unterschiedliche Flavonoidgehalte bei gleichem Gesamtphenolgehalt in verschiedenen Weißweinen

Abb. 2



Zunahme flavonoider Phenole eines weißen Mostes während des Pressvorgangs in einer pneumatischen Tankpresse

Flavonoide genauso routinemäßig gemessen wie Zucker und Säure. Voraussetzung ist der Einsatz geeigneter Vinifikationsverfahren, die unterschiedliche Flavonoidgehalte liefern.

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Bewertung der Gehalte flavonoider Phenole in Weißweinen.

### Ergebnisse von Mosten und Einfluss der Traubenverarbeitung

In den Jahren 2018 und 2019 wurden die Flavonoidgehalte von Mosten aus verschiedenen Betrieben und Rebsorten sowie deren Abhängigkeit von den Vinifikationsbedingungen untersucht.

- Unter gängigen Bedingungen der Traubenverarbeitung (Handlese, Entrappung, keine Maischestandzeit, kein Einsatz von SO<sub>2</sub> vor der Gärung, Beschickung pneumatischer Pressen mittels Schnecke) ergab der Mostvorlauf aus der unbewegten Presse einen durchschnittlichen Gehalt an flavonoiden Phenolen von 20,1 mg/l, wobei die Einzelwerte um beachtliche 42 % um diesen Mittelwert schwankten. Dabei handelte es sich um acht Rebsorten aus insgesamt 17 Weinbergen.
- Das Entrappen und die Einstellung des Entrappers (schnell/langsam) hatten keinen messbaren Einfluss auf die Flavonoidgehalte. Dies mag bei längerer Maischestandzeit anders aussehen.
- Die im ersten Punkt genannten Werte verringerten sich allmählich während der Standzeit in der Presswanne, bedingt durch die Aufnahme und enzymatische Umsetzung von Sauerstoff mit

einer Mostoxidation als Folge (Schneider 1998). Durch Zugabe von SO<sub>2</sub> (50 mg/l) wurden sie stabilisiert.

- Während des Pressvorganges (2,5 h, bis 2,5 bar Druck) führte die mechanische Belastung der Maische zu einer mäßigen Erhöhung der Flavonoidgehalte in den Pressfraktionen. Die letzten Fraktionen wiesen die höchsten Gehalte auf (Abb. 2). Dabei beliefen sich die Unterschiede zwischen zwei pneumatischen Membranpressen unterschiedlicher Hersteller auf 10 bis 20 %.
- Nach Vereinigung der Pressfraktionen mit dem Vorlauf wies die Gesamtmenge der so erhaltenen Moste Flavonoidgehalte auf, die um nur circa 10 % höher als im Vorlauf lagen. Somit führt die Pressung mittels zeitgemäßer Membranpressen nur zu einer unwesentlichen Erhöhung dieser Gehalte. Die Erhöhung von pH-Wert und Kalium sowie die Minderung der Gesamtsäure sind ungleich stärker. Unter diesen Bedingungen verliert die teilweise praktizierte getrennte Verarbeitung von Vorlauf und Pressfraktionen ihre Bedeutung, wenn es um die Minderung des Gerbstoffeintrages geht.

- Die Flotation der ungeschwefelten Moste mit Luft verringerte die ursprünglichen Flavonoidgehalte von durchschnittlich 20,1 mg/l auf 3 ± 1 mg/l. Flotation mit Luft nach Mostschwefelung, Flotation mit Stickstoff und jede andere Form der Mostvorklärung in Anwesenheit freier SO<sub>2</sub> erhielten die Gehalte auf ihrem ursprünglich hohem Niveau.
- Während der Gärung kommt es zu einer durchschnittlichen Abreicherung der flavonoiden Phenole um 25 %, unabhängig von ihren Ausgangsgehalten und der Mostverarbeitung. Ursache ist eine teilweise Adsorption durch Hefe.

### Flavonoide Phenole im Pulpensaft

Die im ersten Punkt genannten Flavonoidgehalte von durchschnittlich 20 mg/l bereits im Mostvorlauf und 10 % höhere Werte nach dessen Verschnitt mit den Pressfraktionen verblüffen. Schließlich betragen sie ungefähr das Vierfache von denen typisch deutscher Weißweine. In diesen würden sie eine deutliche Adstringenz hervorrufen, die meist abgelehnt wird. Eine mögliche Erklärung der zwischen Most und Wein stark abweichenden Gehalte könnte in einer oxidativen Mostverarbeitung ohne SO<sub>2</sub> zu suchen sein, die in deutschen Anbaugebieten relativ weit verbreitet ist. Sie würde die angeführte Abreicherung der Flavonoiden vor Eintritt der Gärung erklären.

Bei Rebsorten mit sensorisch relevanten Gehalten an Aromathiolen wie Sauvignon blanc und Scheurebe geht eine oxidative Mostverarbeitung jedoch stark zu Lasten der Sortenaromatik. Moste aus solchen Sorten als auch mikrobiologisch belastetes Lesegut erfordern den Einsatz von SO<sub>2</sub> vor der Gärung. Vor diesem Hintergrund wurden die technischen Parameter der Vinifikation variiert und zwar mit dem Ziel, auch unter reduktiven Bedingungen flavonoidarme Moste zu erzielen. Die sechs Ergebnisunterpunkte zeigen, dass dies selbst durch eine extrem schonende Traubenverarbeitung nicht unbedingt ge-

Tab. 1: Bewertung der Gehalte flavonoider Phenole in Weißwein

Gehalt (mg/l Catechin)	Interpretation
1	Niedrigster gemessener Wert
3 - 6	Typische deutsche Weißweine
~ 10	Durch flavonoide Phenole bedingte Adstringenz kann wahrgenommen werden
15 - 25	Weißweine aus Ländern mit konsequent reduktiver Vinifikation
über 20	Betonte Adstringenz, die stets als solche wahrgenommen wird.

lingt. In allen Fällen wies der Mostvorlauf ohne wesentliche mechanische Belastung des Leseguts relativ hohe Gehalte von flavonoiden Phenolen auf. So stellt sich die Frage nach der Ursache.

Um jeglichen mechanischen Einfluss der Traubenverarbeitung von der Weinrebe bis nach dem Pressen konsequent auszuschließen, wurden aus 16 Parzellen unterschiedlicher Rebsorten je fünf gesunde Trauben entnommen. Jede einzelne Traube wurde mit der Hand leicht ange-drückt, entsprechend der schonendsten Form der Ganztraubenpressung. Die so erhaltenen Moste wurden umgehend mit SO<sub>2</sub> (100 mg/l) versetzt, geklärt und auf ihre Flavonoidgehalte hin untersucht. Es ergab sich ein Mittelwert von 18,6 mg/l flavonoiden Phenolen in dem Pulpensaft der insgesamt 80 Trauben. Die mittlere Standardabweichung zwischen den Trauben einer Parzelle betrug 28,1 %.

Die Daten lassen noch keine gesicherte Abhängigkeit von Rebsorte und Anbaugelände erkennen. Sie deuten bestenfalls darauf hin, dass der Pulpensaft von Riesling weniger Flavonoide als der anderer Rebsorten enthält. Weiter zeigte sich eine positive Korrelation (r = 0,63) mit dem Mostgewicht. Dies spiegelt die Eigenschaft der Traube wider, mit zunehmender Reife verstärkt flavonoide Phenole einzulagern.

### Konsequenzen für die Trauben- und Mostverarbeitung

In der technischen und wissenschaftlichen Literatur sind keine Angaben zum

Flavonoidgehalt des Pulpasaftes weißer Trauben zu finden. Trotzdem gilt es als etablierte Lehrmeinung, dass flavonoide Phenole ausschließlich in den festen Traubenbestandteilen lokalisiert sind und aus diesen in Abhängigkeit von der Maischestandzeit und der mechanischen Belastung des Lesegutes extrahiert werden. Daraus ergeben sich die verschiedenen Bestrebungen zu ihrer Minimierung durch mechanisch schonende Traubenverarbeitung, Ganztraubenpressung, ausschließliche Verwendung des Vorlaufs und Verzicht auf Maischestandzeit. Die hier vorgestellten Daten belegen erstmals, dass flavonoide Phenole in oenologisch relevanten Mengen bereits im Pulpensaft gelöst vorliegen. Sie zeigen weiterhin:

- Die vom Pulpensaft vorgegebenen Flavonoide finden sich zwangsläufig im Most wieder, ohne dass die geringste mechanische Belastung oder Maischestandzeit des Leseguts erforderlich ist.
- Ihre Mengen sind größer als die, welche im Rahmen einer oft praktizierten Maischestandzeit von ein bis zwei Tagen aufgenommen werden (Abb. 3). Sie sind weiterhin höher als die, welche im Verlauf des Pressvorgangs zusätzlich aus den festen Traubenbestandteilen extrahiert werden (Abb. 2). Diese Feststellung gilt jedoch nur für zeitgemäße Membranpressen und ihre richtige Handhabung.
- Eine schonende Traubenverarbeitung ergibt nicht zwangsläufig Weißweine, die frei von Flavonoiden oder Gerbstoffen sind. Gleiches gilt für die Ganztrau-

benpressung oder die alleinige Verwendung des Vorlaufs.

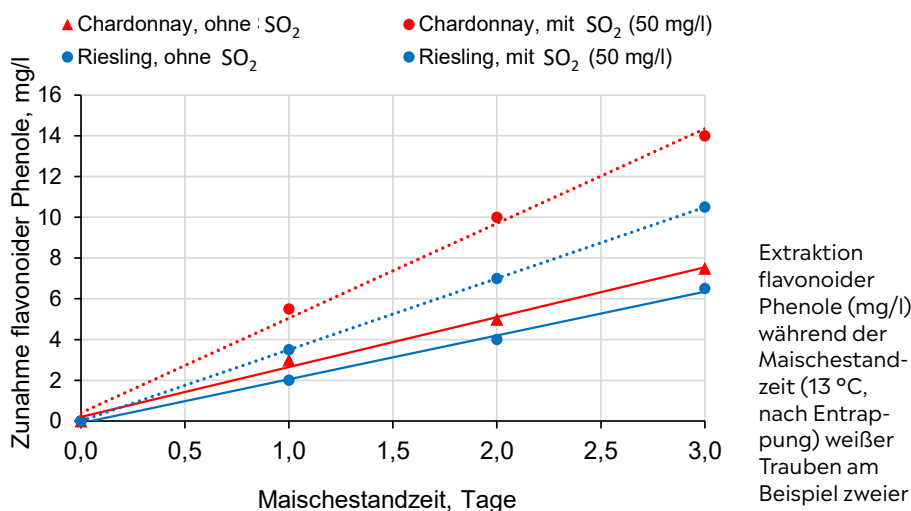
- Eine durchgreifende Minderung der Flavonoide ergibt sich nur durch eine oxidative Mostverarbeitung mittels Verzicht auf SO<sub>2</sub> vor der Mostvorklärun auf weniger als 100 NTU Resttrub. Dies entspricht einer Mostoxidation, wobei die flavonoiden Phenole ausflocken und mit dem Mosttrub abgetrennt werden (Schneider 1998). Gegenüber der dadurch erzielten Minderung treten die Effekte aller anderen technischen Parameter in den Hintergrund.
- Alle Maßnahmen reduktiver Vinifikation wie der konsequente Einsatz von SO<sub>2</sub> vor der Gärung, der Einsatz von Stickstoff in der Presse sowie bei der Flotation konservieren die flavonoiden Phenole auf ihrem ursprünglichen hohen Niveau mit allen Folgen für das Mundgefühl des späteren Weins.
- Die wesentlichste Stellschraube zur Regulierung des Gerbstoffgehaltes liegt in der Entscheidung für eine reduktive oder oxidative Mostverarbeitung.

### Zusammenfassung

Mittels einer neuen, aber relativ unbekannt Methode können selbst geringste Mengen gerbender Phenole in weißen Weinen und Mosten spezifisch im Routinebetrieb gemessen werden. Da solche Phenole flavonoider Struktur erheblich zu Adstringenz und Bittere beitragen, sind sie in Weißwein meist nicht erwünscht. Ihre Bestimmung kann die Sensorik unterstützen, während der Gesamtphenolgehalt von Weißwein ohne Aussage bleibt.

Aus der traditionellen Annahme heraus, dass solche Phenole nur in den festen Bestandteilen der Trauben lokalisiert sind, ergeben sich die verschiedenen Maßnahmen schonender Traubenverarbeitung mit dem Ziel, ihren Übergang in den Most zu minimieren. Neuere Datenmaterial belegt aber, dass ein großer Teil von ihnen bereits im Pulpensaft der Trauben gelöst vorliegt und sich unabhängig von der mechanischen Belastung des Leseguts im Most wiederfindet. Diese Mengen können größer sein als die, welche im Rahmen einer Maischestandzeit und im Verlauf des Pressvorgangs extrahiert werden. Der Einsatz von SO<sub>2</sub> vor der Mostvorklärun oder der Verzicht darauf ist entscheidend zur Beeinflussung des Gerbstoffgehaltes der Weißweine. Literaturangaben können per Mail hier erfragt werden: Schneider.Oenologie@gmail.com

Abb. 3



Extraktion flavonoider Phenole (mg/l) während der Maischestandzeit (13 °C, nach Entrappung) weißer Trauben am Beispiel zweier Rebsorten.