

## Farbpigmente in Rotwein der Rebsorte Portugieser, Dornfelder und Cabernet Sauvignon: Einfluss ausgewählter technologischer Maßnahmen, Copigmentierung und Alterung

<b>Koordinierung:</b>	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Bonn
<b>Forschungsstelle I:</b>	Dienstleistungszentrum Ländlicher Raum DLR - Rheinpfalz Abt. Weinbau und Oenologie, Neustadt Dr. H-P. Lorenz/Prof. Dr. U. Fischer
<b>Forschungsstelle II:</b>	Technische Universität Braunschweig Institut für Lebensmittelchemie Prof. Dr. P. Winterhalter
<b>Industriegruppe:</b>	Deutscher Weinbauverband e.V., Bonn
	Projektkoordinator: Dr. K. Rückrich, Deutscher Weinbauverband e.V., Bonn
<b>Laufzeit:</b>	2001 - 2003
<b>Zuwendungssumme:</b>	€ 301.760,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

### Ausgangssituation:

Durch den Wandel der Verbraucherpräferenzen gewinnt im Absatzverhältnis Weiß-/Rotwein der Rotwein national und international an Bedeutung. Obwohl die Zusammensetzung der Anthocyane zur Beurteilung der Rebsortenauthentizität herangezogen wird, lagen bisher kaum Erkenntnisse vor, die den modifizierenden Einfluss der Rotweintechnologie charakterisieren. Ebenso lagen keine Erkenntnisse über die Rolle der Copigmentierung in deutschen Rotweinen vor, die zu einer Farbvertiefung und -stabilisierung beitragen sollen. Die zur Altersbestimmung postulierten Vitisine bedurften einer grundlegenden Überprüfung hinsichtlich Struktur, Farbbeitrag und Eignung als Altersindikator.

Ziel des Forschungsvorhabens war daher die Abklärung des Einflusses ausgewählter technologischer Maßnahmen auf die Pigmentzusammensetzung in Weinen aus deutschen und internationalen Rotweinsorten. Durch systematische quantitative Untersuchungen an Weinen der Rebsorten Portugieser, Dornfelder und Cabernet Sauvignon sollte unter Verwendung von authentischen Referenzverbindungen der Einfluss von *Botrytis cinerea*, Enzymierung, Maischegärung und Maischeerhitzung auf die

Pigmentzusammensetzung überprüft werden. Diese Untersuchungen sollten grundsätzlich klären, inwieweit die Bestimmung der Verhältnisskennzahlen einzelner Anthocyangruppen für Authentizitätskontrollen von Rebsorten geeignet ist oder ob möglicherweise durch phytosanitäre und technologische Einflüsse verursachte Schwankungen berücksichtigt werden müssen.

### Forschungsergebnis:

Authentische Trauben der Rebsorten Dornfelder, Portugieser und Cabernet Sauvignon der Jahrgänge 2001 und 2002 wurden mittels Kurzzeithocherhitzung und Maischegärung vinifiziert. Während der Weinbereitung und nach der Flaschenfüllung wurde das Anthocyanmuster mittels HPLC-UV/Vis bestimmt. Die Erhöhung der Erhitzungstemperatur von 60 auf 87°C sowie die Verlängerung der Standzeiten der auf 40°C abgekühlten Rotweinformische von 0 bis 12 h führte zu einer Anhebung des Verhältnisses acetylierter/cumaroylierter Anthocyane. Die ebenfalls in der Authentizitätsüberprüfung berücksichtigte Shikimisäure kann bei hoher Erhitzungstemperatur und langer Standzeit bis zu 40 % ansteigen. Die Variation der Standzeit nach der Maischegärung zwischen 6 und 18 Tagen er-

gab bei ausgedehnten Standzeiten eine Anhebung des Verhältnisses acetylierter/cumaroylierter Anthocyane. Die Gehalte der Shikimisäure hingegen wurden nur geringfügig durch die Standzeit beeinflusst. Nach der Auswertung der Versuche aus 2 Jahren kann allgemein festgehalten werden:

- Maischeerhitzung: Je niedriger die Erhitzungstemperatur und kürzer die Standzeit, desto geringer ist das Verhältnis acetylierter zu cumaroylierter Anthocyane.
- Maischegärung: Je länger die Maischestandzeit, desto höher ist das Verhältnis acetylierter zu cumaroylierter Anthocyane.

Der Einsatz von **Pektinasepräparate** erhöhte die Phenolextraktion abhängig von der Standzeit der erhitzten Rotmaische bei 40°C um bis zu 50 % gegenüber den nicht enzymierten Varianten. Grundsätzlich führte in allen Rebsorten der Einsatz der Pektinasen zu einer ökonomisch bedeutsamen Steigerung der Saftausbeute um bis zu 10 %. Während die Mehrheit der untersuchten Pektinasepräparate nur unmaßgeblich die Authentizitätsparameter veränderten, wiesen sechs Präparate relevante Fremdaktivitäten von Acetyl- und Cumaroyl-esterasen auf. Zwei Handelspräparate bauten sowohl acetylierte, als auch cumaroylierte Anthocyane fast komplett ab, so dass ihre Anwendung zwangsläufig zu auffälligen Weinen führte.

Im Zuge eines **Botrytisbefalls** der Beeren führt die stärkere Wasserverdunstung zur Konzentration der Anthocyane, während die Enzyme des Botrytispilzes Anthocyane abbauen. So stieg die anhand der Spaltung von Quercetin-3-glucosid nachgewiesene  $\beta$ -Glucosidaseaktivität kontinuierlich mit dem Grad der Botrytisinfektion an. Während erwartungsgemäß nicht acylierte und acetylierte Anthocyane abnahmen, blieben die Gehalte an cumaroylierten Anthocyanen trotz steigender Botrytisaktivität konstant. Dies hatte eine Abnahme des Verhältnisses acetylierter und cumaroylierter Anthocyane mit steigender Botrytisinfektion zur Folge.

Die farbvertiefende Wirkung farbloser Phenole (**Co-Pigmentierung**) konnte auch in deutschen Rebsorten bestätigt werden. Für die wirksamste Substanz Kaffeesäure konnte Forschungsstelle 2 jedoch belegen, dass die Farbvertiefung nicht auf einfache Assoziation von Anthocyan und Co-Pigment zurückzuführen ist, sondern dass vielmehr kovalente Bindungen geknüpft werden und somit neue farbstabile Pigmente entstehen.

Diese Ergebnisse zeigen, dass das Phänomen Co-Pigmentierung einer gänzlich neuen Betrachtung unterzogen werden muss, da die bisherigen Publikationen die molekulare Grundlage der Co-Pigmentierung falsch interpretierten.

Das für die **Altersbestimmung von Rotwein** diskutierte Anthocyanderivat Vitisin wurde synthetisiert und die Struktur abschließend geklärt. In kinetischen Studien zeigte sich, dass die höchsten Vitisin-Konzentrationen bereits kurz nach der Gärung vorliegen und danach eine kontinuierliche Abnahme erfolgt. Die mehrfach geäußerte Annahme, dass die Vitisingehalte im Verlauf der Weinlagerung zunehmen, konnte eindeutig widerlegt werden. Eine Eignung von Vitisin als Alterungsindikator von Rotwein ist somit definitiv nicht gegeben. Ebenfalls bestimmt wurde der Farbbeitrag von Vitisin in gealterten Rotweinen. Unter Verwendung des sogenannten „Farbaktivitätskonzeptes“ wurde für Vitisin ein Farbbeitrag von ca. 5 % ermittelt. Angesichts des bis an 90 % heranreichenden Farbbeitrages der polymeren Pigmente ist dieser Farbbeitrag als gering einzustufen. Er liegt in demselben Bereich wie der Beitrag der verbliebenen monomeren Anthocyane. Damit gelang erstmals die Bestimmung des Beitrages einzelner Pigmentklassen (einfache Anthocyane, Vitisine, Polymere) zur Farbe von gealterten Rotweinen.

Ein wesentliches Ergebnis der Untersuchung war die Entdeckung der sogenannten **Pinotine**, die durch Reaktion von Zimtsäurederivaten mit Anthocyanen entstehen. Da die Pinotin A-Gehalte während der ersten 5-6 Jahre der Weinlagerung zunehmen und bereits ein mathematisches Modell zur Vorhersage des Pinotin-Gehaltes in gealterten Weinen entwickelt wurde, kann diese Verbindung möglicherweise als Marker für das Alter von Rotweinen dienen. Allerdings sind zur Absicherung dieser Befunde weitere Untersuchungen notwendig.

#### Wirtschaftliche Bedeutung:

Die umfassende Berücksichtigung technologischer Verfahrensschritte führte zu einer größeren Schwankungsbreite der zur Authentizitätsbestimmung verwandten Anthocyanparameter. Mit der Publikation der Ergebnisse dieses Forschungsprojektes werden diese Daten umgehend Eingang finden in die Beurteilungspraxis von Überwachungsbehörden und privaten Betriebs- und Weinlaboratorien. Mit der Berücksichtigung der technologisch bedingten Varianz

dürfte in der Zukunft die Anzahl an auffälligen Weinen sinken. Gleichzeitig liefern die systematischen Untersuchungen über den Einfluss der Rotweintechnologie wichtige Anhaltspunkte für die Benennung der Ursachen, warum ein auffälliger Wein außerhalb des Prognoseintervalls liegt. Diese Verbesserung der Rechtssicherheit schützt Erzeuger höherwertiger Rotweine mit Rebsortenangabe gegen unlautere Wettbewerber, die sich mit unzulässig hohen Verschnitten einen Wettbewerbsvorteil verschaffen. Die umfassende technologische Beeinflussung der Gehalte an Anthocyanen und farblosen Copigmenten erlaubt der Weinwirtschaft eine Optimierung ihrer Rotweinbereitungsverfahren, um gezielt die seitens der Marktforschung sensorisch definierten Rotweinstile erzeugen zu können.

#### Weiteres Informationsmaterial:

Dienstleistungszentrum Ländlicher Raum DLR -  
Rheinpfalz  
Abt. Weinbau und Oenologie  
Bretienweg 71, 67435 Neustadt  
Tel.: 06321/671-294, Fax: 06321/671-375  
E-Mail: Ulrich.Fischer@dlr.rlp.de

Technische Universität Braunschweig  
Institut für Lebensmittelchemie  
Schleinitzstr. 20, 38106 Braunschweig  
Tel.: 0531/391-7202, Fax: 0531/391-7230  
E-Mail: p.winterhalter@tu-bs.de

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)  
Godesberger Allee 142-148, 53175 Bonn  
Tel.: 0228/372031, Fax: 0228/376150  
E-Mail: fei@fei-bonn.de

#### Publikationen (Auswahl):

1. FEI-Schlussbericht 2003.
2. Löchner, M. und Fischer, U.: Phenolmanagement bei erhitzten Rotweinen. 56. Pfälzische Weinbautage 2003 (SLFA Neustadt), 26-28 (2003).
3. Schwarz, M., Jerz, G. und Winterhalter, P.: Isolation and structure of Pinotin A, a new anthocyanin derivative from Pinotage wine. *Vitis* 42, 105-106 (2003).
4. Schwarz, M., Wabnitz, T. C. und Winterhalter, P.: Pathway leading to the formation of anthocyanin-vinylphenol adducts and related pigments in red wines. *J. Agric. Food Chem.* 51, 3682-3687 (2003).
5. Schwarz, M., Hofmann, G. und Winterhalter, P.: Investigations on anthocyanins from *Vitis vinifera* cv. Pinotage: factors influencing the formation of Pinotin A and its correlation with wine age. *J. Agric. Food Chem.* 52, 498-504 (2004).
6. Fischer, U.: In color veritas – Kann die Farbe die Rebsorte des Rotweins verraten? Tagungsband 62. Diskussionstagung des Forschungskreises der Ernährungsindustrie, 59-74 (2004).