

Aus dem Fachgebiet Weinanalytik und Getränkeforschung
des Instituts für Oenologie und Getränkeforschung
der Forschungsanstalt Geisenheim

POLYPHENOLE IN WEIßWEINEN UND
TRAUBENSÄFTEN UND IHRE VERÄN-
DERUNG IM VERLAUF DER HERSTEL-
LUNG

Polyphenols in White Wines and Grape Juices and their
Changes during Production

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades *Dr. oec. troph.*
im Fachbereich Agrarwissenschaften, Ökötrophologie und Umweltmanagement
der Justus von Liebig-Universität Giessen

vorgelegt von

Martin Shahin Pour Nikfardjam

aus Wetzlar an der Lahn

Giessen 2001

„Nichts steht geschrieben!“

Lawrence of Arabia (1888 – 1935)

مرا می دگر باره از دست برد
به من باز آورد می دستبرد
هزار آفرین بر می سرخ باد
که از روی من رنگ زردی ببرد
بماند دستی که انگور چید
مریزاد پائی که در هم فشرد
مرا از ازل عشق شد سرنوشت
قضای نوشته نشاید سترد
برو ز اهدا خرده بر ما مگیر
که کار خدائی نه کاری ست خرد
بنوش آنچه ساقی دهد دم به دم
اگر صاف صاف است اگر درد درد
مکش رنج بیهوده خرسند باش
قناعت کن ار نیست اطلس به برد
چنان زندگانی کن اندر جهان
که چون مرده باشی نگویند مرد
مزن دم ز حکمت که در وقت مرگ
ارسطو دهد جان چو بیچاره کرد

حافظ

Ghasallen Nr. 30

Der Wein nahm mich wieder mir selbst aus der Hand,
E r hat mich mit mächtiger Hand angerannt.

Sei tausendmal Heilgruß dem rötlichen Wein,
Durch den mir die Blässe vom A ntlitz entschwand.

Ich segne die Hand, die den Weinstock gepflanzt:
Nie lahm sei der Fuß, der die Kelter bestand!

Zurück nicht zu weisen ist Himmels Geschenk,
Mir ward vom Himmel die Liebe gesandt.

Was prahlst Du mit Weisheit? Im T od ist sich gleich
E in A ristoteles der S tadt und ein Kurde vom Land.

O lebe Du so in der S panne der Zeit,
dass, wenn Du gestorben, nicht tot wirst genannt.

In E wigkeit lässt nicht Hafez von dem Wein,
Von E wigkeit ist ihm der Becher verwandt.

Muhammad S hemseddin Hafez (1325 – 1390)

übersetzt von Friedrich Rückert und Martin S. Pour Nikfardjam

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung, Problemstellung & Zielsetzung	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Problemstellung	3
1.3	Zielsetzung	4
2	Polyphenole	5
2.1	Klassifizierung der Polyphenole	5
2.1.1	Hydroxyzimtsäuren und Hydroxybenzoësäuren	5
2.1.2	Flavonoide	7
2.1.3	Stilbene	10
2.2	Biosynthese der Polyphenole	15
2.3	Reaktionen der Polyphenole	18
2.4	Polyphenole in Weißweinen	18
2.4.1	Weißweine	18
2.4.2	Resveratrol und -Derivate	21
2.4.3	Salicylsäure	24
2.4.4	Hydroxytyrosol	25
2.4.5	GRP/GRP2	25
2.5	Polyphenole in Traubensäften	26
2.5.1	Resveratrol	27
2.6	Polyphenole in Traubenkernen	28
2.6.1	Traubenkernöle	31
2.7	Polyphenole und Gesundheit	31
2.7.1	Antioxidative Wirkung	31
2.7.2	Antibakterielle/-virale Wirkung	33
2.7.3	Antiallergene und anti-Histamin Wirkung	33
2.7.4	Anticancerogene und antimutagene Wirkung	33
2.7.5	Negative Eigenschaften der Polyphenole	34
2.8	Bioverfügbarkeit von Polyphenolen	35
2.9	Antioxidative Kapazität	37
2.9.1	Definition der antioxidativen Kapazität	37
2.9.2	Bestimmung der antioxidativen Kapazität	37
2.9.3	Antioxidative Kapazität von Weinen	38
2.9.4	Antioxidative Kapazität von Traubensäften	38
2.9.5	Antioxidative Kapazität von Traubenkernen/-extrakten	39
2.9.6	Antioxidative Kapazität von Traubenkernölen	39
3	Material	40
3.1	Polyphenole in Weißweinen bei gleichbleibender Herstellung	40
3.2	Veränderung der Polyphenole während der Herstellung	41

3.3	Polyphenolscreening in 177 Weißweinen aus unterschiedlichen Herstellungsverfahren	41
3.4	Bestimmung des Caftar-/Coutarsäure-Verhältnisses in 17 Riesling-Weinen aus dem Anbaugebiet Rheingau	41
3.5	Polyphenole in alten Riesling-Weinen	42
3.6	Einfluss von Mostvorklärverfahren auf die Polyphenolzusammensetzung	42
3.7	Einfluss von Mostbehandlungsmitteln auf die Polyphenolzusammensetzung	43
3.8	Einfluss der Maischestandzeit bzw. -gärung auf die Polyphenolzusammensetzung	44
3.9	Untersuchung von <i>trans</i>-Resveratrol und Resveratrol-Derivaten in deutschen Weinen	45
3.10	Resveratrol-Derivate in Weinen aus <i>botrysierten</i> Trauben	45
3.11	Resveratrol-Derivate und Polyphenole in deutschen Traubensäften	47
3.12	Salicylsäure in deutschen Mosten und Weinen	48
3.13	Procyanidine in Traubenkernölen	49
4	Analysenmethoden	50
4.1	Polyphenolanalytik	50
4.1.1	Polyphenolmuster mittels RP-HPLC	50
4.1.2	<i>trans</i> -Resveratrol mittels RP-HPLC nach SPE	51
4.1.3	Resveratrol und -Derivate mittels RP-HPLC	52
4.1.4	Salicylsäure mittels RP-HPLC	55
4.1.5	Proanthocyanidin-Muster mittels NP-HPLC	58
4.1.6	Bestimmung des Proanthocyanidingehaltes mittels Butanol/HCl-Reagenz	60
4.1.7	Bestimmung des Gesamtphenolgehaltes nach FOLIN-CIOCALTEU	61
4.1.8	Extraktion von Polyphenolen aus Traubenkernölen	61
4.2	Bestimmung der antioxidativen Kapazität mit der TEAC-Methode	62
4.3	Statistische Auswertung der Untersuchungsergebnisse	66
5	Ergebnisse	68
5.1	Polyphenole in Weißweinen bei gleichbleibender Herstellung	68
5.1.1	Riesling	68
5.1.2	Ruländer	69
5.1.3	Silvaner	71
5.1.4	Weißer Burgunder	72
5.1.5	Vergleich der Rebsorten untereinander	73
5.2	Veränderung der Polyphenole während der Herstellung	76
5.2.1	Auxerrois	76
5.2.2	Chardonnay	77
5.2.3	Ehrenfelser	78
5.2.4	Müller-Thurgau	79
5.2.5	Roter Traminer	80
5.2.6	Riesling	81
5.2.7	Ruländer	82
5.2.8	Silvaner	83

5.2.9	Weißer Burgunder	84
5.2.10	Übersicht über alle Rebsorten	85
5.2.11	GRP-Dimer	85
5.3	Polyphenolscreening in 177 Weißweinen aus unterschiedlichen Herstellungsverfahren	89
5.3.1	Bacchus (1997er Jahrgang)	89
5.3.2	Müller-Thurgau (1989-98er Jahrgänge)	90
5.3.3	Rieslaner (1992-96er Jahrgänge)	91
5.3.4	Silvaner (1993-97er Jahrgänge)	92
5.3.5	Roter Traminer (1998er Jahrgang)	93
5.3.6	Vergleich der Rebsorten miteinander (Jahrgang 1989-98)	95
5.3.7	Caftar-/Coutarsäure-Verhältnis	98
5.4	Bestimmung des Caftar-/Coutarsäure-Verhältnisses in 17 Riesling-Weinen aus dem Anbaugebiet Rheingau	99
5.5	Polyphenole in alten Riesling-Weinen (Jahrgang 1892 – 1921)	102
5.6	Einfluss von Mostvorklärverfahren auf die Polyphenolzusammensetzung	104
5.7	Einfluss von Mostbehandlungsmitteln auf die Moste	110
5.8	Einfluss der Maischestandzeit bzw. –gärung auf die Polyphenolzusammensetzung	117
5.9	<i>trans</i>-Resveratrol, Resveratrol-Derivate und antioxidative Kapazität in deutschen Weinen	124
	Trans-Resveratrol und antioxidative Kapazität in deutschen Weinen	124
5.9.1	Weißweine (trans-Resveratrol)	124
5.9.2	Rotwein (trans-Resveratrol)	125
5.9.3	Vergleich der Ergebnisse mit der Literatur (trans-Resveratrol)	126
5.9.4	Weißwein (Antioxidative Kapazität)	127
5.9.5	Rotwein (antioxidative Kapazität)	128
5.9.6	Vergleich der Ergebnisse mit der Literatur (Antioxidative Kapazität)	129
	Resveratrol-Derivate in deutschen Weinen	130
5.9.7	Weißweine (Resveratrol-Derivate)	130
5.9.8	Spätburgunder-Rotweine (Resveratrol-Derivate)	131
	Untersuchung deutscher Weine auf ihre antioxidative Kapazität	132
5.9.9	Weißwein (antioxidative Kapazität)	132
5.9.10	Spätburgunder-Rotweine (antioxidative Kapazität)	133
5.9.11	Vergleich der Ergebnisse mit der Literatur (antioxidative Kapazität)	133
5.10	Resveratrol und –Derivate und antioxidative Kapazität in Weinen aus botrytisierten Trauben	134
	Tokajier Weine	134
5.10.1	Tokaji Aszú	134
5.10.2	Fordítás	135
5.10.3	Hárslevelü	136
5.10.4	Furmint & Traminer	136
	Deutsche Weine	137
5.10.5	Riesling	137
5.10.6	andere weiße Rebsorten	137
5.10.7	Rotweine	139
5.10.8	Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit der Literatur	139

Untersuchung auf Polyphenole & antioxidative Kapazität	142
5.10.9 ungarische Weine (FOLIN-Werte)	142
5.10.10 deutsche Weine (FOLIN-Werte)	143
5.10.11 ungarische Weine (TEAC-Werte)	144
5.10.12 deutsche Weine (TEAC-Werte)	145
5.10.13 Rotweine (FOLIN- und TEAC-Wert)	145
5.10.14 Vergleich der erhaltenen Daten mit den erhaltenen Werten von Weinen „normaler“ Qualitätsstufen (antioxidative Kapazität)	145
5.10.15 Vergleich der Ergebnisse mit der Literatur (antioxidative Kapazität)	147
5.11 Resveratrol und –Derivate, Polyphenole und antioxidative Kapazität in deutschen Traubensäften	147
5.11.1 weiße Traubensäfte	148
5.11.2 rote Traubensäfte	149
5.11.3 Vergleich Traubensaft \leftrightarrow Traubensaft/Wein (Literaturdaten)	151
5.11.4 Gesamtphenolgehalt (rote Säfte)	152
5.11.5 Antioxidative Kapazität (TEAC-Wert) der roten Traubensäfte	153
5.11.6 Verschnittnachweis	154
5.12 Salicylsäure in deutschen Mosten und Weinen	156
5.12.1 Salicylsäure-Screening deutscher Weine	156
5.12.2 Salicylsäure-Rückstandsanalyse von Mosten und Weinen	157
5.13 Pro(antho)cyanidine in Traubenkernen & Traubenkernölen	159
6 Diskussion	162
6.1 Analytik der Polyphenole und der antioxidativen Kapazität	162
6.1.1 Polyphenolmuster	162
6.1.2 Resveratrol und -Derivate	163
6.1.3 Salicylsäure	163
6.1.4 Procyanidine	164
6.1.5 TEAC-Methode (antioxidative Kapazität)	164
6.2 Polyphenole in Weißweinen	165
6.2.1 Veränderungen der Polyphenole im Zuge der Herstellung	166
6.2.2 Polyphenole in deutschen Weißweinen (Rebsortenscreening)	174
6.2.3 Polyphenole und antioxidative Kapazität in alten Riesling-Weinen	175
6.2.4 Resveratrol-Derivate in Weinen	175
6.3 Polyphenole in Traubensäften	177
6.4 Salicylsäure in deutschen Mosten und Weinen	180
6.5 Procyanidine und antioxidative Kapazität in Traubenkernölen	181
6.6 Wirtschaftliche Bedeutung der Ergebnisse	181
7 Zusammenfassung	183
7.1 Analytik der Polyphenole	183
7.2 Bestimmung der antioxidativen Kapazität (TEAC-Methode)	183
7.3 Polyphenolzusammensetzung von Weißweinen	184
7.4 Einfluss der Herstellung auf die Polyphenole	184
7.5 Resveratrol in deutschen und ungarischen Weinen	185
7.6 Resveratrol in deutschen Traubensäften	185

7.7	Salicylsäure in deutschen Mosten und Weinen	186
7.8	Polyphenole in Traubenkernölen	186
8.	Summary	187
	<i>Literaturverzeichnis</i>	191
	<i>Lebenslauf Martin Pour Nikfardjam</i>	207
	<i>Anhang</i>	209

DANKSAGUNGEN/WIDMUNGEN

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Dietrich für die Überlassung des Themas, sein großes Engagement für den Fortgang und das Gelingen der Arbeit und die allseits kompetente wissenschaftliche Betreuung und Beratung.

Frau Prof. Dr. I. M. Bitsch, Institut für Ernährungswissenschaft der Justus von Liebig-Universität Giessen, danke ich sehr die freundliche Übernahme der Begutachtung und Prüfung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. E. H. Rühl und Herrn K. Schmitt vom Fachgebiet Rebenzüchtung und Rebenveredlung der Forschungsanstalt Geisenheim danke ich für die stets freundliche und zuverlässige Zusammenarbeit.

Den Herren Prof. Dr. H. R. Schultz und Prof. Dr. R. Kauer vom Fachgebiet Weinbau der Forschungsanstalt Geisenheim bzw. der Fachhochschule Wiesbaden-Geisenheim danke ich sehr herzlich für die gute Kooperation.

Frau Prof. Dr. M. Christmann, Frau E. Papargiriou und Herrn J. Seckler vom Fachgebiet Kellerwirtschaft der Forschungsanstalt Geisenheim sei an dieser Stelle ebenfalls für die Zusammenarbeit gedankt.

Allen Mitarbeitern des Fachgebietes Weinanalytik und Getränkeforschung der Forschungsanstalt Geisenheim danke ich von ganzem Herzen für ihre vielfältige Unterstützung, die freundschaftliche Zusammenarbeit und die schönen gemeinsamen Jahre.

Meinen Doktorandenkollegen Andrea, Andreas, In-Sook und Katri danke ich sehr herzlich für die vielen (wissenschaftlichen) Diskussionen, Ratschläge, Hilfestellungen, die tatkräftige Unterstützung und die schöne Zeit.

Ganz besonders möchte ich mich bei den Herren Dres. A. Schmitt und H.-J. Köhler von der Staatlichen Landeslehr- und Versuchsanstalt in Veitshöchheim für die äußerst fruchtbare Kooperation bedanken.

Mein Dank gilt auch den Herren S. Görtges und W. Schäfer von der Firma Erbslöh (Geisenheim), Herrn Bart Kremers von der Firma Mars® (Effem Corp. Europe/Niederlande) und Frau Ortmann von der Firma Meggle für die Kooperation.

Des Weiteren sei genannt die Firma Zipperle (Meran/Italien) und Dr. Gy. László (László Pincészet, Tállyá/Ungarn) für die gelungene Zusammenarbeit.

Teile dieser Arbeit wurden von der Deutschen Weinakademie (Mainz) und der Baumann-Gonser-Stiftung (Geisenheim) gefördert. Dafür meinen herzlichen Dank!

Schlussendlich danke ich meiner Familie von ganzem Herzen für ihre Liebe, Hilfe, Unterstützung und Ratschläge, ohne die diese Arbeit nie zustande gekommen wäre.

IN MEMORIAM: KARL SCHÖNAUER UND STEFANIA SCHÖNAUER (GEB. ONDREICKA)

Abkürzungsverzeichnis

DAD	Diodenarraydetektor
DNA	Desoxyribonukleinsäure
ECD	elektrochemischer Detektor
GC	Gaschromatographie
GRP	Grape Reaction Product (2-S-Glutathionyl-caftarsäure)
GTP	Ganztraubenpressung
HPLC	High-Performance-Liquid-Chromatography
i.d.F.	in der Fassung
LEH	Lebensmitteleinzelhandel
MS	Massenspektrometrie
NP	Normalphasen
p-CGT	p-Coumaroyl-glucosyl-tartrat
PDA	Photo Diode Array
PVPP	Polyvinylpolypyrrolidon
RP	Reversed Phase
STABW	Standardabweichung
TEAC	Trolox Equivalent Antioxidative Capacity
UV	Ultraviolett
Vis	Visible

1 Einleitung, Problemstellung & Zielsetzung

1.1 Einleitung

Polyphenole stellen als sog. „*Sekundäre Pflanzeninhaltsstoffe*“ einen wichtigen Bestandteil aller Pflanzen und ihrer Früchte dar. Durch ihre chemische Vielfalt tragen sie maßgeblich zu Charakter, Farbe, Geschmack, Geruch, Stabilität und damit auch zur Qualität der Früchte bei. In den Pflanzen selbst übernehmen sie so wichtige Funktionen wie Schutz vor UV-Licht, Infektionen oder auch als Botenstoffe mit z.T. hormonellem Charakter (HELDT 1996).

Epidemiologische Studien legen die Vermutung nahe, dass Polyphenole eine positive Wirkung auf den menschlichen Organismus ausüben können (KOVAC ET AL. 1990, RENAUD UND DE LORGERIL 1992, FRANKEL ET AL. 1993). Schon in den 30er Jahren wurden den Polyphenolen Vitamin-ähnliche Eigenschaften zugesprochen (BENTHSATH ET AL. 1936, RUSZNYAK UND SZENT-GYÖRGY 1936, BENTHSATH ET AL. 1937). Doch erst in den letzten 15 bis 20 Jahren setzte eine intensive Forschungsarbeit auf diesem Gebiet ein. Dies hängt ursächlich mit den großen Fortschritten hinsichtlich der Analytik der Polyphenole zusammen. Bis in die 70er Jahre hinein wurden recht unspezifische kolorimetrische Summenmethoden herangezogen (SINGLETON UND TROUSDALE 1983). Erst durch die Weiterentwicklungen chromatographischer Trennmethode, wie HPLC und GC, in Verbindung mit verfeinerten und empfindlicheren Möglichkeiten der Detektion, wie DAD, ECD und MS, wurde ein besserer Einblick in die Zusammensetzung der Polyphenole in Pflanzen möglich (SPANOS ET AL. 1990, SPANOS UND WROLSTAD 1990A+B, EDER ET AL. 1990, RITTER 1994, RECHNER ET AL. 1998).

Laut der Ergebnisse der neuesten wissenschaftlichen Untersuchungen sollen die Polyphenole im menschlichen Organismus dem Entstehen verschiedener Erkrankungen des Menschen, wie Herz- und Kreislauferkrankungen und bestimmten Krebsarten, prophylaktisch entgegenwirken (COOK UND SAMMAN 1996, RICE-EVANS UND PACKER 1998, BÖHM ET AL. 1998). Als Antioxidantien und Radikalfänger können sie wichtige Biomoleküle, wie DNA und Strukturproteine, vor der Schädigung durch freie Radikale und vor sog. „oxidativen Stress“ (SIES 1986, 1991) schützen. Eine besondere Rolle soll dabei die antioxidative Wirkung spielen. Um diese besser beurteilen zu können, wurde bislang eine Reihe von *in vitro*-Tests entwickelt, mit denen die antioxidative Kraft eines Produktes bzw. eines einzelnen Polyphenols messbar wird. All diesen Methoden ist dabei gemein, dass in einer Reaktionslösung ein oxidatives Milieu erzeugt wird. Durch den Zusatz eines Antioxidans bzw. -gemisches kommt es zu einer Zeitverzögerung (sog. *lag-time*), die als indirektes Maß für die antioxidative Wirkung herangezogen und mit einem Standard verglichen wird. Da es mittlerweile viele unterschiedliche Methoden zur Bestimmung der antioxidativen Kapazität gibt, sind die Ergebnisse jedoch oft widersprüchlich und nicht miteinander vergleichbar (MARCO 1968, WHITEHEAD ET AL. 1992, FRANKEL ET AL. 1993, CAO ET AL. 1993, MILLER ET AL. 1993, GHISELLI ET AL. 1994, FOGLIANO ET AL. 1999, MASUDA ET AL. 1999, NATELLA ET AL. 1999, RE ET AL. 1999, RECHNER 2001).

Als besonders gute Quelle für diese natürlichen Schutzstoffe wird der Rotwein angesehen. Aufgrund des höheren Rotweinkonsums soll z.B. die französische Bevölkerung trotz höherer Fett- und Cholesterinaufnahme weniger an Herz-Kreislauf-

Erkrankungen leiden als die amerikanische; ein Phänomen, das in der Folge auch als sog. „*French Paradox*“ bezeichnet wurde (RENAUD UND DE LORGERIL 1992). Die Ergebnisse dieser Studie setzten einen regelrechten Rotweinboom sowohl hinsichtlich des Konsums als auch des Forschungsinteresses in Gang. Hierbei wurde auf dem wissenschaftlichen Sektor versucht, die gesundheitliche Wirkung auf einige wenige Phenole bzw. auf ein einziges Polyphenol zurückzuführen. Besonders hervorgehoben wurde dabei immer das *trans*-Resveratrol, das aufgrund seiner antioxidativen und fungiziden Eigenschaften als *Phytoalexin* in der Rebe geradezu prädestiniert zu sein schien (SIEMAN UND CREASY 1992, MATTIVI 1993). Untersuchungen, die sich daraufhin mit der Wirkung des Resveratrols auf verschiedene Prozesse im Körper, wie Entstehung von Krebs, Thrombozytenaggregation, Senkung des LDL-Spiegels und der Cholesterinoxidation, beschäftigten, schienen das große Interesse an dieser Substanz zu rechtfertigen (FRANKEL ET AL. 1995, PACE-ASCIAC ET AL. 1995, MÉRILLION ET AL. 1996, TEISSEDRE ET AL. 1996, JANG 1997). Aber auch andere Polyphenole rückten nach und nach in das wissenschaftliche „Rampenlicht“, wie Salicylsäure, Hydroxytyrosol und die Procyanidine, wobei auch hier durchweg die positiven Wirkungen dieser Substanzen hervorgehoben wurden (MULLER UND FUGELSANG 1994, TOMMASO ET AL. 1998, CASTILLO ET AL. 2000).

Dabei fehlt es bislang an umfassenden Studien über die Bioverfügbarkeit, den Metabolismus und v.a. die Toxizität von Polyphenolen. Nur für sehr wenige Polyphenole ist dies bereits hinreichend geklärt, da das Gros der Ergebnisse anhand von *in vitro*-Studien erhalten wurde. *In vivo*-Studien sind dagegen äußerst selten durchgeführt worden. Negative Einflüsse von Polyphenolen auf die menschliche Gesundheit, wie z.B. die vermutete östrogene Wirkung von Resveratrol, sind daher bislang ebenfalls so gut wie gar nicht untersucht worden. Auch kam es im Zuge der Diskussion um „Wein & Gesundheit“ z.T. zu geradezu haarsträubenden unwissenschaftlichen Aussagen, wie „Weißwein enthält die *besseren* Polyphenole“ oder „Abstinenzler sterben früher an Herzinfarkt“ (Quelle: Faltblatt „Wein und Gesundheit“, Deutsche Weinakademie, Mainz, 1998). Die gesundheitliche Wirkung der phenolischen Traubeninhaltsstoffe wurde dabei auch auf alle anderen Traubenprodukte, wie Traubensaft, Traubenkernöle und Traubenkernextrakte, ausgedehnt, ohne dass hierzu jedoch entsprechende Studien durchgeführt wurden. Dies macht deutlich, wie nötig es ist, die Diskussion um mögliche gesundheitliche Wirkungen der Polyphenole auf fundierte wissenschaftliche Erkenntnisse zurückzuführen, um Irreführungen – und hier besonders beim Verbraucher – zu vermeiden.

Noch bis vor kurzem wurden die Polyphenole gerade im Wein- und Fruchtsaftsektor ausschließlich als negative Begleitstoffe angesehen, die v.a. im Weißweinbereich für negative Wirkungen, wie Bittergeschmack, Nachtrübungen und –bräunungen, verantwortlich gemacht wurden (NOBLE UND ROBICHAUD 1990, THORNGATE III 1993). Ihre möglichst vollständige Entfernung stand dabei bisher im Mittelpunkt des Interesses, wobei insbes. die schonende Behandlung des Traubenmaterials, verschiedene Verfahren zur Reduktion der Polyphenole bereits im Moststadium, wie die Oxidation mittels des Enzyms *Tyrosinase*, zu nennen sind (CHEYNIER ET AL. 1991, RITTER 1994). Im Zuge der bereits genannten Diskussion um die möglichen gesundheitlichen Wirkungen der Polyphenole erfahren diese Substanzen jedoch mittlerweile eine

Renaissance. Im Fruchtsaftsektor zeigen neueste Untersuchungen, dass die Erhöhung des Polyphenolgehaltes zu weit besseren und gesünderen Produkten führen kann. Als gutes Bewertungskriterium kann dabei die bereits erwähnte antioxidative Kapazität herangezogen werden (RECHNER 2001). Bei Wein und bes. bei Weißwein ist dieser Umschwung jedoch noch nicht so deutlich erkennbar wie bei den Fruchtsäften.

1.2 Problemstellung

Im Weißweinbereich fehlt es besonders an Untersuchungen zu Veränderungen des Polyphenolgehaltes und der -zusammensetzung sowie der antioxidativen Kapazität während des Vinifikationsprozesses. Auch neuere Verfahren, die mittlerweile zur Mostvorklärung eingesetzt werden, wie die Flotation, sind hinsichtlich ihres genauen Einflusses auf Polyphenolgehalt und antioxidative Kapazität noch nicht untersucht worden (SCHNEIDER UND CHAPRON 1992, RITTER 1994, SECKLER ET AL. 1997). Über die generelle Polyphenolzusammensetzung von Weißweinen in Abhängigkeit von der verwendeten Rebsorte und Herstellungstechnologie ist bislang ebenfalls wenig bekannt. Laut den Ergebnissen einiger Autoren führt die genetisch kontrollierte Polyphenolproduktion zu definierten Verhältnissen der einzelnen Polyphenole zueinander, und diese können daher zur taxonomischen Einteilung der Früchte und ihrer Produkte herangezogen werden (TREUTTER 1989, BOURSICQUOT 1987, RITTER 1994).

Hinsichtlich der „Schlüsselverbindungen“ Resveratrol, Salicylsäure und Procyanidine besteht ebenfalls ein Forschungsbedarf. Resveratrol und sein Einfluss auf die antioxidative Kapazität ist in deutschen Weinen bislang so gut wie nicht untersucht worden (WAMHOFF 1997, DIETRICH 1997). Dabei fehlt es auch an Aussagen über die Abhängigkeit des Resveratrol-Gehaltes von der verwendeten Rebsorte und der Qualitätsstufe des Weines. Neben der Herstellungstechnologie sind diese Faktoren laut der Literatur entscheidend für den letztendlichen Resveratrol-Gehalt im Wein (JEANDET ET AL. 1992, VRHOVSEK ET AL. 1996, LOIBL 1999). Auch über Resveratrol-Gehalte in deutschen Traubensäften gibt es keine Daten, obwohl in Untersuchungen ausländischer Säfte beträchtliche Mengen an Resveratrol gefunden werden konnten (ROMERO-PERÉZ ET AL. 1999).

Bzgl. der Salicylsäure-Gehalte deutscher Weine gibt es bisher ebenfalls nur sehr wenig Zahlenmaterial. Eine Bestandsaufnahme erscheint hier besonders wichtig, da Salicylsäure einerseits als Spritzmittlersatz für Kupfer im ökologischen Weinbau gegen den gemeinen Mehltau in der Diskussion steht (WÖHRLE 1997, KORNIETZER 1998). Andererseits gibt es in der Literatur sehr widersprüchliche Aussagen über die Gehalte von Weinen an Salicylsäure, so dass hier eine tiefergehende Untersuchung nötig ist (MULLER UND FUGELSANG 1994, JANSSEN ET AL. 1996).

Über die Procyanidin-Gehalte von Traubenkernölen und deren antioxidative Kapazität gibt es bislang kein Datenmaterial.

Insgesamt zeigt sich, dass bes. im (deutschen) Weißweinbereich Untersuchungen über die Polyphenolzusammensetzung und deren Veränderung während der Vinifikation ebenso fehlen wie Studien über Resveratrol- und Salicylsäure-Gehalte von Weinen. Zusätzlich fehlt es an Datenmaterial über die Polyphenolgehalte und die an-

tioxidative Kapazität von anderen Traubenprodukten, wie Traubensäften und Traubenkernölen. Erst umfassendere Studien können einen Einblick über die potentiellen Gehalte dieser Produkte an Polyphenolen liefern und damit Basis für weitergehende Untersuchungen hinsichtlich der möglichen gesundheitlichen Wirkungen sein.

1.3 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist die Bereitstellung von möglichst breitem Datenmaterial hinsichtlich des Polyphenolgehaltes und der –zusammensetzung sowie der antioxidativen Kapazität von Traubenprodukten. Im Einzelnen handelt es sich dabei um die folgenden Untersuchungsziele:

Analysenmethoden zur Untersuchung von Traubenprodukten auf Polyphenole und dabei insbes. auf die „Schlüsselverbindungen“ Resveratrol, Salicylsäure und Procyanidine sollen ausgearbeitet und eine vereinfachte Methode zur Bestimmung der antioxidativen Kapazität soll entwickelt werden.

Die Gehalte von Weißweinen verschiedener Provenienz, Rebsorten und Herstellungstechnologie an Polyphenolen und antioxidativer Kapazität sollen ermittelt und miteinander verglichen werden. Dabei soll ein besonderes Augenmerk den Mostvorklärverfahren und hierbei der Flotation und verschiedenen Maischebehandlungsverfahren gelten, um deren Einfluss auf die Polyphenolzusammensetzung der resultierenden Weine besser beurteilen zu können. Zusätzlich soll geklärt werden, ob die Weine rebsortenbedingte Polyphenolmuster aufweisen und damit eine Identifizierung der Rebsorten – im Sinne eines Verschnittnachweises - vorgenommen werden kann.

Deutsche Weine unterschiedlicher Herkunft und Rebsorten sollen auf ihren Gehalt an *trans*-Resveratrol und ihre antioxidative Kapazität untersucht und der Einfluss des Resveratrols auf die antioxidative Wirkung beurteilt werden.

Deutsche und ungarische Weine höherer Prädikatsstufen sollen auf ihren Gehalt an Resveratrol-Derivaten, Polyphenolen und ihre antioxidative Kapazität untersucht und mit den Werten für Weine der unteren Qualitätsstufen verglichen werden. Hierbei soll geklärt werden, ob höherer *Botrytis*-Befall der Trauben auch unvermeidlich zu einer Reduzierung an Resveratrol und ob die unterschiedliche Herstellungstechnologie in Ungarn zu anderen Gehalten in den genannten Analysenparametern führt.

Es soll geklärt werden, ob Traubensäfte ähnlich hohe Konzentrationen an Polyphenolen (Resveratrol) wie die Weine aufweisen, sich hierbei rebsortenbedingte Unterschiede ergeben und ob über das Resveratrol-Muster evtl. ein Verschnittnachweis von rotem mit weißem Traubensaft möglich ist.

Deutsche Weine und Moste sollen auf ihren Gehalt an Salicylsäure untersucht und die erhaltenen Ergebnisse mit den Werten aus der Literatur verglichen werden. Zusätzlich sollen Weine und Moste aus Spritzmittelversuchen analysiert werden, in denen Kupfer durch Salicylsäure ersetzt wurde, um zu klären, ob dies zu einer Erhöhung der Salicylsäure-Konzentration in den Mosten bzw. Weinen führt.

Traubenkernöle sollen auf ihren Gehalt an Procyanidinen und antioxidativer Kapazität untersucht und mit einem selbsthergestellten Traubenkernextrakt verglichen werden, um den Übergang der Polyphenole aus den Kernen in das Öl beurteilen zu können.

2 Polyphenole

2.1 Klassifizierung der Polyphenole

Polyphenole kommen im Pflanzenreich ubiquitär vor. Alle Polyphenole lassen sich in ihrer Grundstruktur vom klassischen Phenol, dem Monohydroxybenzol, ableiten. Sie werden den sog. „**Sekundären Pflanzeninhaltsstoffen**“ zugeordnet, da sie im Primärstoffwechsel der Pflanze weder synthetisiert noch metabolisiert werden. Ihre genauen Biosynthese- sowie Metabolisierungswege sind zum größten Teil noch nicht aufgeklärt und stehen daher derzeit noch im Mittelpunkt des Forschungsinteresses. Bewiesenermaßen besitzen sie jedoch hormonellen und protektiven Charakter, wobei insbes. der Schutz vor UV-Strahlung und Pilz- und Bakterienbefall zu nennen sind. Ihre Rolle als Mediatoren ist mittlerweile ebenfalls unbestritten (MATERN UND GRIMMIG 1993, RHODES 1998). Des Weiteren dienen sie vielen Pflanzen in Form von Blüten- oder Fruchtfarbstoffen als Attraktionsquelle für Insekten, wobei diese Funktion ausschließlich von der den Anthocyanen zugerechneten Untergruppe der Phenole ausgeübt wird. Aufgrund ihrer gerbenden und adstringierenden Eigenschaften tragen sie neben dem schon erwähnten kolorierenden Effekt auch zum Geschmack und der (Lager-) Stabilität von Früchten und Gemüse bei.

Die wichtigsten in Weintrauben vorkommenden phenolischen Substanzen lassen sich in die folgenden drei Gruppen aufteilen:

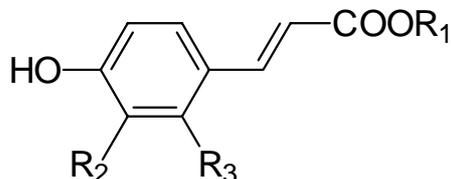
- Phenolcarbonsäuren und deren Derivate („Nichtflavonoide“)
- Flavonoide
- Stilbene

Diese Gruppen werden – zur besseren Strukturierung – nun wiederum in verschiedene Untergruppen unterteilt. In der ersten Gruppe, den Phenolcarbonsäuren, lassen sich zwei weitere Untergruppen formulieren, die anhand ihres chemischen Grundgerüsts unterschieden werden. Dieser Grundkörper stellt bei den **Hydroxyzimtsäuren** ein C₆-C₃-Körper und bei den **Hydroxybenzoësäuren** ein C₆-C₁-Körper dar.

2.1.1 Hydroxyzimtsäuren und Hydroxybenzoësäuren

Die acide Carboxylgruppe der **Hydroxyzimtsäuren** wird in den Pflanzen zum besseren Transport, der Wasserlöslichkeit halber und/oder zum Erreichen einer verbesserten erwünschten Wirkung mit Alkoholen, Aminen, Kohlenhydraten oder anderen Phenolen umgesetzt. Die freien Säuren lassen sich in den Pflanzen nur zu einem äußerst geringen Anteil vorfinden; die Spaltung der Bindung erfolgt zumeist durch enzymatische oder andere hydrolytische Prozesse, wenn die intakte Struktur der Pflanze beschädigt wird. In Weintrauben kommen als Vertreter der Hydroxyzimtsäuren vornehmlich die Kaffeesäure, p-Coumarsäure sowie die Ferulasäure vor. Sie liegen in der Pflanze sowohl als **trans**- wie auch als **cis**-Form vor, wobei die aus sterischen und energetischen Gründen günstigere **trans**-Form überwiegt, obwohl UV-Licht eine Isomerisierung zur ungünstigeren **cis**-Form begünstigen kann (JEANDET ET AL. 1995). Zwischen den Hydroxyzimtsäuren und Hydroxycarbonsäuren können sich Ester ausbilden – in Weintrauben vorzugsweise mit der Weinsäure –, wodurch neue Phenole mit den Bezeichnungen Caftar-, p-Coutar- und Fertarsäure entstehen. Die Silbe

„tar“ drückt dabei die Veresterung mit der Weinsäure („Tartrat“) aus. Glykosidische Bindungen – meist mit D-Glucose – kommen nur selten in Pflanzen vor (vgl. Abbildung 1).



R₁	R₂	R₃	Name
H	H	H	p-Coumarsäure
H	OH	H	Kaffeesäure
H	OCH ₃	H	Ferulasäure
Weinsäure	H	H	Coutarsäure
Weinsäure	OH	H	Caftarsäure
Weinsäure	OCH ₃	H	Fertarsäure

Abbildung 1: Strukturen einiger wichtiger Hydroxyzimtsäuren und -ester in Weintrauben

Die **Hydroxybenzoësäuren** (vgl.

Abbildung 2) liegen in den Pflanzen im Gegensatz zu den Hydroxyzimtsäuren i.d.R. als freie Säure vor. Ihre Konzentrationen sind vergleichsweise gering (< 1 mg/kg Frischgewicht), obwohl, wie z.B. im Falle der Salicylsäure, auch von Konzentrationen von bis zu 21 mg/kg berichtet wird (MULLER UND FUGELANG 1994).

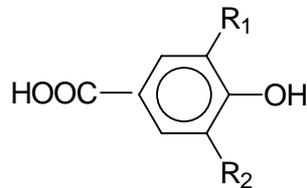
Die **Salicylsäure** (2-Hydroxybenzoësäure) wird durch Abspaltung eines C₂-Fragmentes aus den Phenylpropanen gebildet. In Pflanzen findet man nach Infektionen oder UV-Bestrahlung einen hohen Anstieg der Salicylsäure-Konzentrationen. Wahrscheinlich wird dadurch die Biosynthese von Abwehrstoffen induziert (HELDT 1996). Dies wird insbesondere bei der Induktion der sog. „**Systemic Acquired Resistance**“ ausgenutzt (DURNER ET AL. 1997). Hierbei werden die Weintrauben mit einer wässrigen Salicylsäurelösung bespritzt. Dies induziert die Bildung von pflanzeigenen Abwehrstoffen (**Phytoalexinen**) und schützt so die Pflanze und ihre Früchte vor Pilzbefall (RYALS ET AL. 1996, WÖHRLE 1997, KORNTZER 1998).

Hierbei ist bislang aber noch nicht geklärt, inwieweit sich der Einsatz von Salicylsäure als Spritzmittel auf evtl. Salicylsäure-Rückstände im Most und Wein auswirkt. Dies erscheint besonders wichtig, da eine zu hohe Aufnahme an Salicylsäure beim Menschen zu Hypersensibilisierung führen kann (HAEBERLE 1987). Im Gegensatz dazu werden der Salicylsäure aber auch verschiedene positive Effekte auf den menschlichen Organismus zugeschrieben, wie antithrombotische und blutverdünnende Wirkungen (MULLER UND FUGELANG 1994).

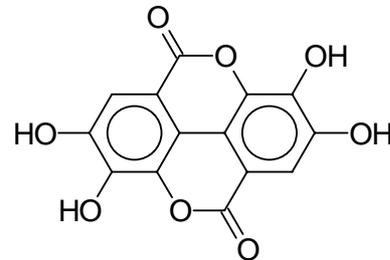
Weiterhin spielt die Salicylsäure eine wichtige Rolle als Mediator mit hormonellem Charakter in Pflanzen. KREAVA ET AL. 1998 injizierten Salicylsäure-Lösungen in Weintrauben und stellten dabei eine Verzögerung der Reifung fest. Die Pflanze hat

somit unter bestimmten Konditionen die Möglichkeit, das Erreichen des Reifezeitpunkts zu verschieben.

Auch der cyclische Ester (Di-Lacton) der Gallussäure, die Ellagsäure, kommt bes. in Muscadine-Trauben (*Vitis rotundifolia*) in relativ hohen Konzentrationen bis zu 23 mg/L vor (BOYLE UND HSU 1990).



- p-Hydroxybenzoesäure ($R_1 = H$; $R_2 = H$)
- Protocatechusäure ($R_1 = OH$; $R_2 = H$)
- Vanillinsäure ($R_1 = OCH_3$; $R_2 = H$)
- Gallussäure ($R_1 = OH$; $R_2 = OH$)



Ellagsäure

Abbildung 2: Strukturformeln einiger wichtiger Hydroxybenzoësäuren in Weintrauben

2.1.2 Flavonoide

Unter den Polyphenolen in Pflanzen nehmen die Flavonoide die größte und wichtigste Gruppe ein. Mittlerweile wurden über 4.000 verschiedene Flavonoide aus Pflanzen isoliert und charakterisiert. Sie alle leiten sich strukturell vom Flavan (2-Phenylbenzo-dihydropyran) ab. Allein die große Anzahl der Verbindungen in dieser Gruppe macht es bereits notwendig, eine weitere Unterteilung zu treffen:

- **Anthocyanidine**
Cyanidin, Delphinidin, Malvidin, Päonidin, Pelargonidin, Petunidin
- **Flavonole**
Isorhamnetin, Kaempferol, Myricetin, Quercetin
- **Flavan-3-ole (Catechine)**
(+)-Catechin, (-)-Epicatechin, (+)-Gallocatechin, (-)-Epigallocatechin, (-)-Epigallocatechin-3-O-gallat
- **Proanthocyanidine**
Procyanidine (Dimere – Dodecamere)

Auf die Gruppe der **Flavone**, **Dihydrochalkone** und **Flavanone**, die per definitionem auch zu den Flavonoiden zu rechnen sind, soll hier nicht näher eingegangen werden, da sie in Weintrauben nicht oder nur sehr geringer Konzentration vorkommen.

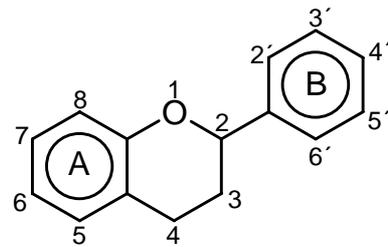
Anthocyanidine. Die Anthocyanidine kommen im Pflanzenreich nur als jeweilige Glykoside vor. Durch ihre starke Färbung, die durch die Ausbildung von Benzopyrylium- bzw. Flavyliumkationen bei pH-Werten < 4 zustande kommt, zeichnen sie für die rote, violette oder blaue Farbe von Früchten und Blüten verantwortlich. In ihrer

glykosidischen Form werden die Anthocyanidine auch als **Anthocyane** bezeichnet. Der häufigste Zuckerrest in den roten Weintrauben ist die Glucose, die bevorzugt am C3-Atom des C-Rings über eine Sauerstoffbrücke gebunden ist (vgl. Abbildung 3). In roten Weintrauben, die nicht der Art *Vitis vinifera* angehören, existieren auch Anthocyane mit mehreren Zuckerresten. In anderen Früchten treten an die Stelle der Glucose oft Di- und Trisacharide. Im Falle der Monosacharide werden Galaktose, Rhamnose und Arabinose am häufigsten gefunden (MAZZA UND MINIATI 1993).

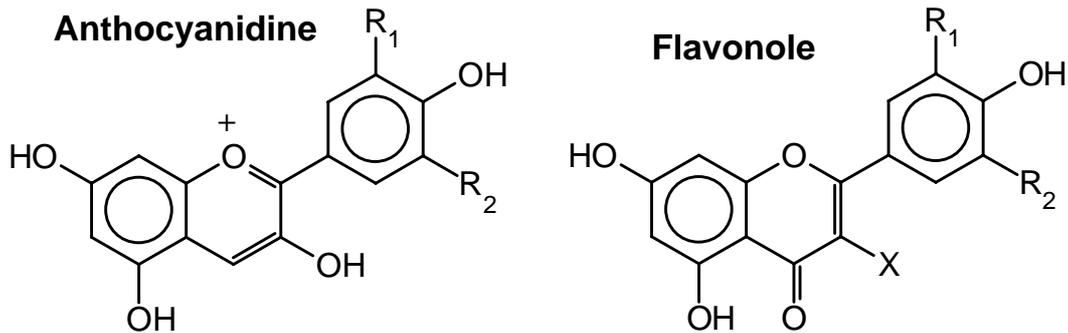
In Abhängigkeit vom pH-Wert ändert sich auch die Farbe der Anthocyane. Bei pH-Werten zwischen 4 und 5 kommt es durch Hydroxyd-Anlagerung zur Ausbildung des farblosen Chromenols. Im pH-Bereich oberhalb von pH 6 bilden sich die chinoiden bzw. ionischen Anhydrobasen mit daraus resultierender Farbvertiefung. Bei pH 7-8 geht die ionische Anhydrobase in das gelbe Chalkon über, das in Gegenwart mit Metallionen, wie Al^{3+} bzw. Fe^{3+} , zu tiefblau gefärbten Chelatkomplexen führt und z.B. im Pflanzenreich eine wichtige Rolle bei der Blütenfärbung spielt (BELITZ UND GROSCH 1992, MAZZA UND MINIATI 1993).

Flavonole. Sie kommen in der Weintraube zumeist als Glykoside vor, wobei neben Glucose und Galaktose insbes. Rutinose, ein Rhamnosyl-(1→6)-glucosid, zu nennen ist. Die entsprechenden Verbindungen nennt man auch Rutin (Quercetin-3-rutinosid) und Isoquercitrin (Quercetin-3-glucosid); das Aglykon wird als Quercetin bezeichnet.

In Abbildung 3 sind die Strukturen der wichtigsten Flavonoide in Weintrauben dargestellt.



Flavan-Grundkörper



Anthocyanidine
 Pelargonidin ($R_1 = H$; $R_2 = H$)
 Cyanidin ($R_1 = OH$; $R_2 = H$)
 Delphinidin ($R_1 = OH$; $R_2 = OH$)
 Päonidin ($R_1 = OCH_3$; $R_2 = H$)
 Petunidin ($R_1 = OCH_3$; $R_2 = OH$)
 Malvidin ($R_1 = OCH_3$; $R_2 = OCH_3$)

Flavonole
 Kaempferol ($R_1 = H$; $R_2 = H$)
 Quercetin ($R_1 = OH$; $R_2 = H$)
 Myricetin ($R_1 = OH$; $R_2 = OH$)
 Isorhamnetin ($R_1 = OCH_3$; $R_2 = H$)

Abbildung 3: Strukturen der wichtigsten Flavonoide in Früchten

Flavan-3-ole. Sie sind wichtige Bestandteile aller Pflanzen und Früchte. Die Monomere (+)-Catechin und (-)-Epicatechin stellen als Diastereomere die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe dar. Ihre Gallussäureester bzw. (+)-Gallocatechin und (-)-Epigallocatechin kommen weniger häufig vor, sind aber charakteristische Polyphenole in grünem und schwarzem Tee (POON 1998). Die Proanthocyanidine entstehen als polymere Strukturen der Flavan-3-ole durch enzymatische und chemische Kondensation. Bei geringer Kettenlänge besitzen sie eine farblose Struktur und weisen einen bitteren Geschmack auf (LEA UND ARNOLD 1978). Bei größeren Ketten tritt eine gelbe bis braune Farbe und adstringierender Geschmack auf. Bilden sich diese Polymere ausschließlich aus den Diastereomeren (+)-Catechin und (-)-Epicatechin, spricht man von **Procyanidinen**. Hierbei sind Strukturen formuliert worden, die bis zu einem Molekulargewicht von 7.000 Dalton reichen und damit aus bis zu 20 Flavan-3-ol-Einheiten bestehen sollen (HELDT 1996). Ihnen allen gemein ist die mehr oder weniger gute Wasserlöslichkeit und die Art ihrer chemischen Verknüpfung: Sie sind entweder über eine 4- β -8- oder ein 4- β -6-Verknüpfung miteinander verbunden. Reagieren Gallocatechin- und Epigallocatechineinheiten miteinander zu diesen polymeren Verbindungen, spricht man bei den entstehenden Produkten auch von **Prodelphinidinen**. Der früher geprägte Begriff der Leukoanthocyanidine geht auf die Fähigkeit der Proanthocyanidine zurück, beim Erhitzen in saurer Lösung unter Spal-

tung der Interflavan-Verknüpfung und Freisetzung der Flavaneinheiten als Carbokation und dessen anschließende Oxidation durch Luftsauerstoff in rot gefärbte Anthocyanidine überzugehen. Als **Leucoanthocyanidine** werden heute die biosynthetischen Vorstufen der Anthocyane, die Flavan-3,4-diole, bezeichnet (LEA 1979). Die höher molekularen Verbindungen können auch als unlösliche, kovalent an die Polysaccharidmatrix der Pflanzengewebe gebundene Polymere auftreten. Stereochemisch betrachtet besitzt das Procyanidinmolekül wegen seiner drei chiralen Zentren die Möglichkeit, acht Enantiomere zu formen. Jedoch scheint die Bindung am C2-Atom immer R-konfiguriert und die Position 4 scheint immer *trans*-ständig zur Hydroxygruppe am C3-Atom zu sein (HEMINGWAY 1989).

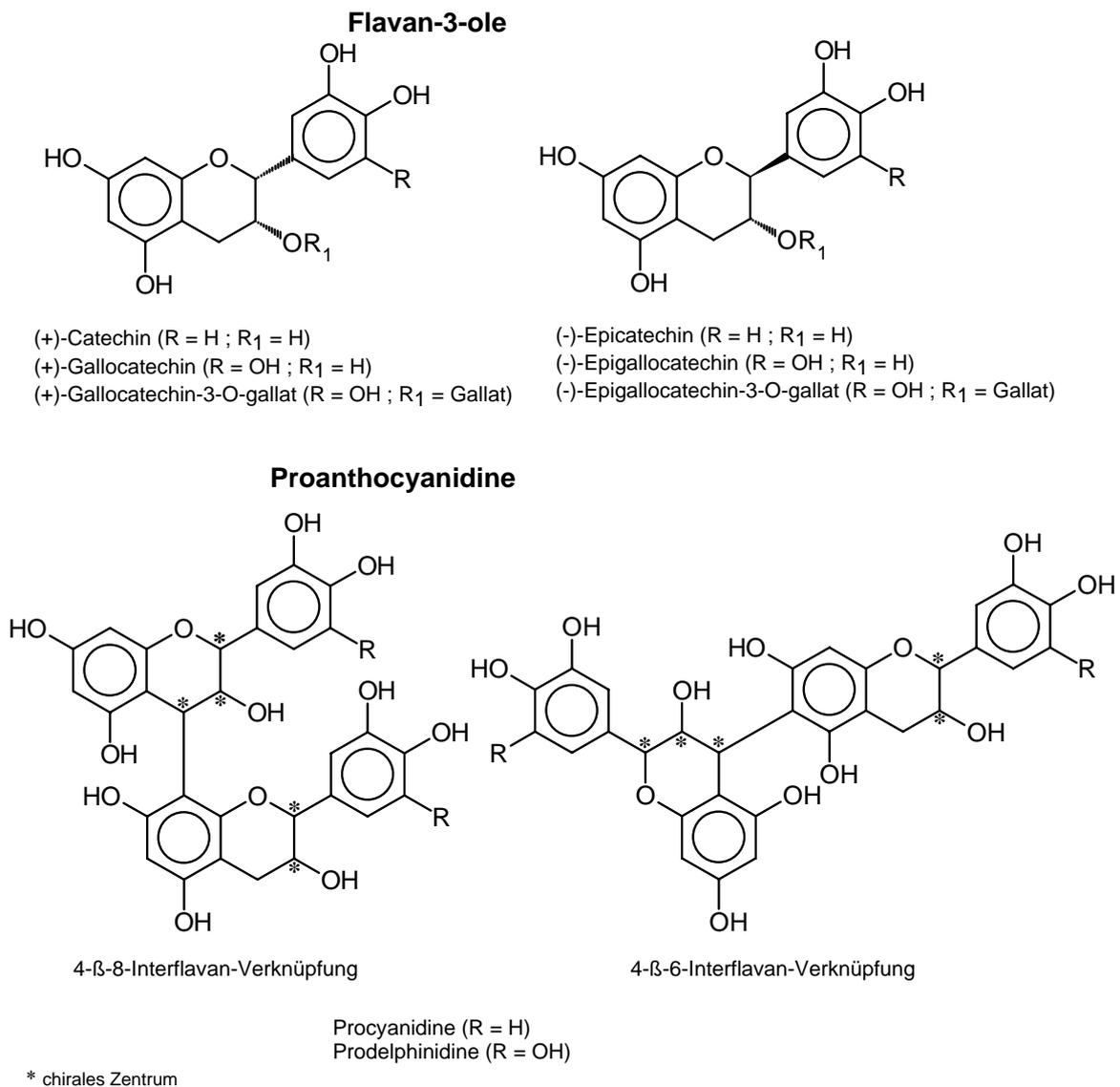
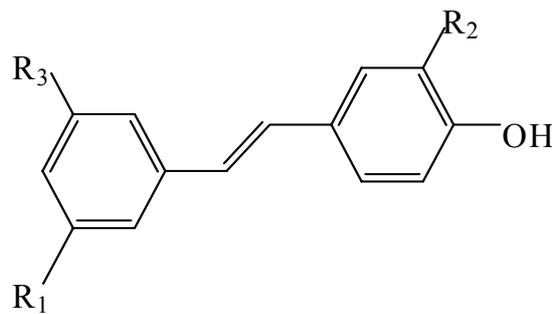


Abbildung 4: Strukturen der wichtigsten Flavan-3-ole in Früchten

2.1.3 Stilbene

Die Stoffgruppe der Stilbene erfährt in den letzten 15 Jahren immer größeres Interesse in der Polyphenolforschung. Die Stilbene leiten sich biosynthetisch vom Malo-

nyl-CoA und dem p-Coumaroyl-CoA ab (vgl. Abbildung 10). Durch die Stilben-Synthese kommt es zur Abspaltung des C9'-Atoms des Phenylpropans als Kohlendioxid. Der verbleibende Phenylethan-Rest reagiert mit dem aus drei Malonyl-CoA gebildeten Aromaten. Der dabei entstehende Grundkörper hat eine stilbenische Struktur und wird *trans*-Resveratrol genannt. Die wichtigsten Vertreter dieser ebenfalls den Phenolen zugerechneten Stoffgruppe stellen das Resveratrol und sein Glukosid, das sog. „Piceid“, dar. Aufgrund der Doppelbindung in der Mitte des Moleküls existieren beide Formen sowohl in der *trans*- als auch in der *cis*-Form. Die in der Natur mengenmäßig vorherrschende Form ist jedoch die *trans*-Form (JEANDET ET AL. 1995). Mittlerweile wurde in Weinen und in der Familie der *Vitaceae* eine Vielzahl von stilbenischen Resveratrol-Abkömmlingen isoliert und identifiziert (SOLEAS ET AL. 1997). Stellvertretend seien hier nur ein paar genannt: das *trans*-Astringin (TEGUO ET AL. 1998), das Pterostilben (LANGCAKE 1981), die Amurensine A-F (HUANG ET AL. 2000), das Cyphostemmin A und B, das Parthenocissin A, das Gnetin C, E und H, das Pallidol (DUCROT ET AL. 1998, BADERSCHNEIDER UND WINTERHALTER 2000) und das r-Viniferin (THÉODERE ET AL. 1996), vgl. Abbildung 5 ff.).



Name	R ₁	R ₂	R ₃
<i>trans</i> -Resveratrol	OH	H	OH
<i>cis</i> -Resveratrol	OH	H	OH
<i>trans</i> -Piceid	Gluc	H	OH
<i>cis</i> -Piceid	Gluc	H	OH
<i>trans</i> -Astringin	Gluc	OH	OH
<i>trans</i> -Pterostilben	OCH ₃	H	OCH ₃

Abbildung 5: Strukturformeln der wichtigsten Resveratrol-Abkömmlinge

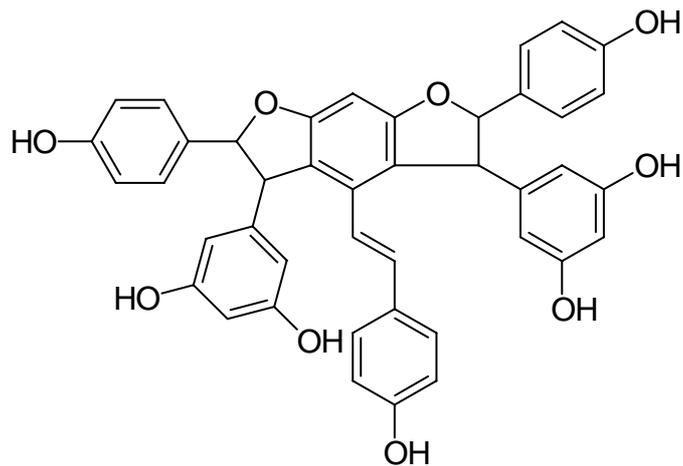


Abbildung 6: Strukturformel von Amurensin D

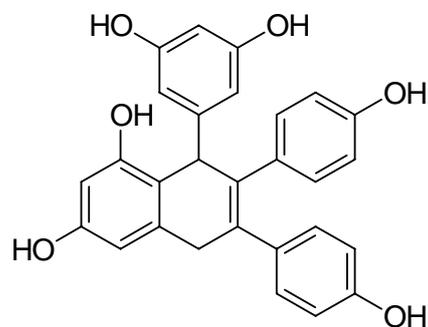


Abbildung 7: Strukturformel von Cyphostemmin A

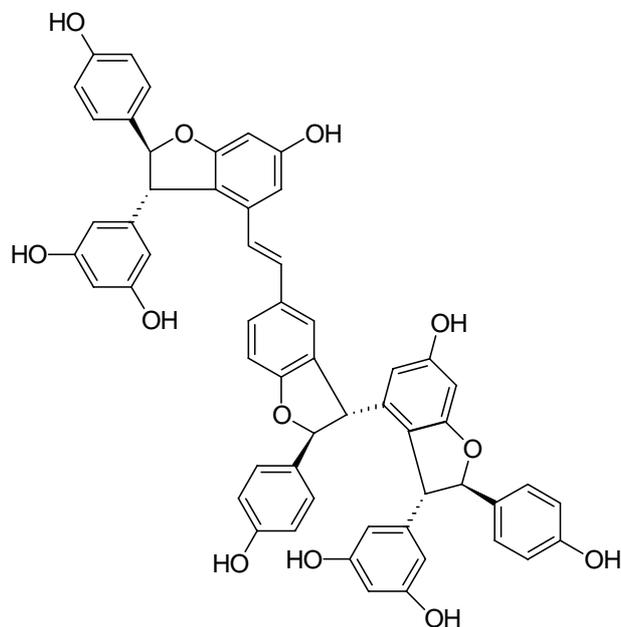


Abbildung 8: Struktur von r-Viniferin

Das starke Interesse der Wein-Forschung an Resveratrol beruht auf seiner Entdeckung in Weinreben. Die ersten Publikationen stammen von LANGCAKE UND PRYCE 1976. Hier wurde zunächst nur die Induktion der Resveratrol-Produktion durch Pilzinfektionen untersucht. LANGCAKE UND PRYCE 1977a stellten fest, dass die Produk-

tion von Resveratrol durch UV-Bestrahlung verstärkt wird, während natürliches Sonnenlicht keinen Effekt zeigt. Diese Ergebnisse werden durch neueste Untersuchungen bestätigt. Nach DOUILLET-BREUIL ET AL. 1999 und ADRIAN ET AL. 2000 führt insbes. verstärkte UV-C-Strahlung zur Anreicherung von Resveratrol und Viniferin. Die Piceide und Pterostilben werden dabei in konstant geringer Konzentration gebildet.

1977 wurden die ersten Dimere des Resveratrols, die Viniferine, in Weinreben von LANGCAKE UND PRYCE 1997b gefunden. HOOS UND BLAICH 1988 entdeckten schließlich die Peroxidasen, die für die Bildung der Viniferine verantwortlich zeichnen. LANGCAKE 1981 fand ein weiteres Stilben in der Weinrebe, welches eine noch stärkere fungizide Wirkung haben soll als das Resveratrol: das Pterostilben (*trans*-3,5-Dimethoxy-4'-hydroxystilben), vgl. Abbildung 5. Dabei ergab sich eine negative Korrelation zwischen der Stilben-Produktion und der Durchlässigkeit der Traubenhaut für *Botrytis cinerea*. Einen weiteren wichtigen Einflussfaktor für die Resveratrol-Produktion stellt das Klima dar. In einer groß angelegten Studie, in der 1.200 Weine aus aller Welt auf ihren Gehalt an Resveratrol analysiert wurden, kamen GOLDBERG ET AL. 1995 zu dem Schluss, dass Weine aus kühleren, feuchteren Regionen der Erde höhere Resveratrolgehalte aufweisen als solche aus heißen, trockenen Klimaten.

CREASY UND COFFEE 1988 erzwangen unter UV-Strahlung die Bildung von Resveratrol in den Beeren. Dabei fanden sie kein Resveratrol im Fleisch, sondern nur in der Beerenschale. Ein paar Jahre später wurden diese Ergebnisse von JEANDET ET AL. 1991 bestätigt. Dabei stellte sich ebenfalls heraus, dass *Vitis vinifera* Sorten viel weniger Resveratrol produzieren als Trauben der Sorte *Vitis labrusca*. Die Autoren führten darauf u.a. die viel geringere Pilzanfälligkeit der *labrusca*-Arten zurück. LAMIKANRA ET AL. 1996 fanden in Trauben der Rebsorte *Vitis rotundifolia* sogar noch höhere Konzentrationen als in *labrusca*. Es wurden bis zu 13,4 mg/L an *trans*-Resveratrol und bis zu 31,9 mg/L an *cis*-Resveratrol gefunden. Die Arbeitsgruppe von Prof. Creasy untersuchte ebenfalls die Resistenz von 17 *Vitis* Arten gegen den gemeinen Mehltau (*Plasmopara viticola*). Auch hier zeigte sich eine negative Korrelation zwischen Resveratrol- bzw. ϵ -Viniferin-Bildung und Pilzinfektion (DERCKES UND CREASY 1989). Resveratrol erwies sich dabei zweimal so potent in der Wirkung und viel stabiler als das ϵ -Viniferin.

JEANDET ET AL. 1995 komplettierten das Wissen über die Produktion von Resveratrol und anderer Stilbene in der Weinrebe insofern, als sie die höchsten Konzentrationen in gesundem Gewebe nahe an infektiösem Gewebe fanden. Die Konzentrationen an Resveratrol waren dabei ca. 10-20fach höher als die des Pterostilbens. Des Weiteren stellten sie fest, dass Resveratrol bei keinem bis schwachem Pilzdruck nur in geringen Konzentrationen gebildet wird. Kommt es zu einem verstärkten Befall, wird die Resveratrol-Produktion erhöht. Bei zu starkem Pilzdruck wird die Produktion allerdings eingestellt, die Beere dem Pilz gar „geopfert“. Über die Veränderungen des Resveratrol-Gehaltes der Trauben gibt es widersprüchliche Meinungen in der Literatur. ROGGERO UND GARCIA-PARRILLA 1995 fanden von August bis Anfang November eine Steigerung der *trans*-Resveratrol-Konzentration um das Dreifache auf 2,4 mg/kg. Das *trans*-Glucosid erreichte dabei Konzentrationen von 12,8 mg/kg, während das *cis*-Isomere in beiden Fällen erst im fertigen Wein nachweisbar war.

Diese Ergebnisse konnten in anderen Studien nicht bestätigt werden. Laut JEANDET ET AL. 1991 enthält die Weintraube dagegen im frühen Reifestadium (Ende Juli) recht viel Resveratrol (bis zu 100 mg/kg). Während des Einsetzens der *Véraison* (Beginn der Anthocyanproduktion) nimmt die Resveratrol-Produktion jedoch stetig ab, da die Biosynthese nun verstärkt in Richtung der Anthocyane verläuft. Resveratrol wird nicht mehr oder nur noch in kleinen Mengen synthetisiert. Die Endkonzentrationen für das Resveratrol lagen schließlich bei ca. 35 mg/kg. Daraus ergaben sich drei Schlussfolgerungen:

- Resveratrol erlaubt es der Weinrebe, Angriffe von *Botrytis cinerea* abzuwehren, wenn klimatische Bedingungen das Wachstum des Pilzes nicht zu stark begünstigen.
- Die Stimulierung der Produktion von Resveratrol nah an infiziertem Gewebe spricht für eine chemische Signalwirkung innerhalb der Weinrebe (ADRIAN ET AL. 2000).
- Da innerhalb der infizierten Gewebepartien die Resveratrol-Konzentrationen relativ gering waren, scheint der Pilz eine Art „Gegenwaffe“ gegen das Resveratrol zu besitzen.

ADRIAN ET AL. 1998 identifizierten in *Botrytis cinerea* schließlich ein *Laccase*-ähnliches Enzym, eine Stilben-Oxidase, die das Resveratrol zu höher molekularen Verbindungen oxidiert. Ein Hauptprodukt dieser Oxidation ist dabei das Resveratrol-*trans*-Dehydrodimer (BREUIL ET AL. 1998, vgl. Abbildung 9), das jedoch nicht zu den Viniferinen (vgl. o.) zu rechnen ist, die selbst Oxidationsprodukte des Resveratrols darstellen.

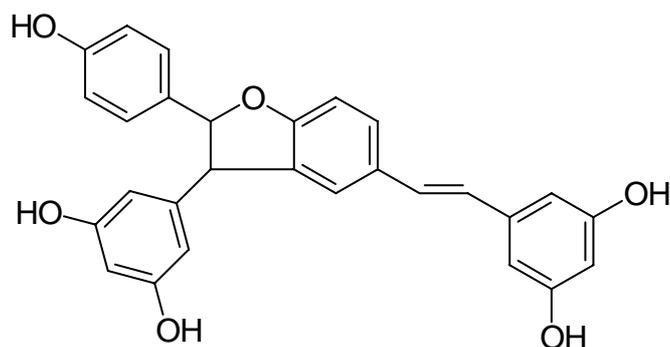


Abbildung 9: Strukturformel des Resveratrol-*trans*-Dehydrodimers

Im Wein selbst wurde Resveratrol zum ersten Mal von SIEMANN UND CREASY 1992 nachgewiesen. Aufgrund dieser Publikation setzte danach das verstärkte Forschungsinteresse gegenüber diesem Molekül ein. Zur gleichen Zeit erschien nämlich die berühmte Studie von RENAUD UND DE LORGERIL 1992 über das „*French Paradox*“, nach dem die französische Bevölkerung offenbar aufgrund ihres erhöhten Rotweinkonsums weniger an Herz-Kreislaufkrankungen leidet als die amerikanische. Das Resveratrol wurde nun – auch aufgrund seines Vorkommens in vielen chinesischen

und japanischen Heilmitteln – für dieses Paradoxon hauptverantwortlich gemacht. Die folgenden Publikationen befassten sich hauptsächlich mit der Verbesserung der Analysentechnik (LAMUELA-RAVENTÓS UND WATERHOUSE 1993, SOLEAS ET AL. 1994, GOLDBERG ET AL. 1994). Erst die Methode von MATTIVI 1993 brachte durch die schonende Aufarbeitung mittels SPE und anschließender HPLC-Analyse einen großen Fortschritt. MATTIVI 1993 fand in Rotweinen der Rebsorte „Cabernet Sauvignon“ Gehalte von bis zu 7,2 mg/L; Werte, über die in dieser Höhe bislang nicht berichtet worden war und das starke Interesse an dieser Substanz zu rechtfertigen schienen. Kurz darauf wurden auch Pterostilben (PEZET ET AL. 1994) und *cis*-Resveratrol im Wein gefunden. ROGGERO UND ARCHIER 1994 identifizierten mittels RP-HPLC und anschließender UV/DAD-Detektion auch die Resveratrol-Glucoside (Piceide bzw. Polydatin) im Wein.

In deutschen Weinen wurde Resveratrol zum ersten Mal von WAMHOFF 1997 entdeckt. Kurz darauf folgten Publikationen aus unserer und ausländischen Arbeitsgruppen (POUR NIKFARDJAM ET AL. 1998, DIETRICH ET AL. 1999, POUR NIKFARDJAM ET AL. 1999, GOLDBERG ET AL. 1999).

2.2 Biosynthese der Polyphenole

Die Precursoren der Polyphenole entstammen dem Kohlenhydratstoffwechsel. Die Biosynthese der aromatischen Verbindungen kann in drei Teilbereiche aufgeteilt werden:

- **Shikimisäure-Bereich:** hier werden die Aminosäuren Phenylalanin, Tyrosin und Tryptophan synthetisiert
- **Phenylpropanoid-Bereich:** synthetisiert die Hydroxyzimtsäure-Derivate sowie Vorstufen der Flavonoide und des Lignins
- **Flavonoid-Bereich:** Synthese der Flavonoide

Shikimisäure-Bereich. Die Biosynthese der Polyphenole ist in Abbildung 10 schematisch dargestellt. Die Shikimisäure entsteht durch enzymatische Synthese aus den dem Kohlenhydrat-Stoffwechsel entstammenden Vorstufen Phosphoenolpyruvat und Erythrose-4-Phosphat. Die Synthese läuft dabei über die Zwischenstufen 3-Desoxyarabinoheptulose-5-Phosphat, Dehydrochinasäure und Dehydroshikimisäure und wird über Shikimisäure-Phosphat, Enolpyruvylshikimat-Phosphat zu Chorismat, aus dem auch die Aminosäure Tryptophan gebildet wird, weiter über Prephenat zu Arogenat, aus dem die beiden Aminosäuren Tyrosin und Phenylalanin entstehen, fortgesetzt. Durch Katalyse der Phenylalanin-Ammoniak-Lyase (PAL) entsteht aus dem Phenylalanin die *trans*-Zimtsäure. Das freigesetzte NH₃ wird vermutlich durch Glutamin-Synthetase wieder fixiert und in den Kreislauf zurückgeführt (HELDT 1996).

Phenylpropanoid-Bereich. Die Biosynthese der Phenylpropane geht von der *trans*-Zimtsäure aus. Durch Zimtsäure-4-Hydroxylase (P₄₅₀-Monooxygenase) erfolgt Hydroxylierung des Aromaten in *para*-Stellung zum Propensäurerest, die zur p-

Coumarsäure führt. Weitere Hydroxylierung und Methylierung führt zu den Hydroxyzimtsäuren Ferulasäure und Sinapinsäure.

Durch Abspaltung eines C₂-Fragments werden aus der *trans*-Zimtsäure die Benzo-*o*-säuren, wie z.B. die Salicylsäure, gebildet. Sie stellt einen wichtigen Mediator mit hormonellem Charakter im Stoffwechselhaushalt der Pflanzen dar (vgl. Hydroxyzimtsäuren und Hydroxybenzo-*o*-säuren).

Aus den Phenylpropanen entstehen nach Reduktion der Carboxylgruppe zum korrespondierenden Alkohol die sog. **Monolignole**. Sie stellen die Grundbausteine für den zweitwichtigsten Naturstoff der Erde, das Lignin, dar. Lignine wirken vornehmlich protektiv. Insbes. ihre Wirkung gegen das Wachstum von Bakterien und Pilzen sowie Viren sind hierbei hervorzuheben. Mittlerweile wird aber auch eine östrogene Wirkung diskutiert (BRIESE 1998). Die Lignine werden vermutlich unter Zuhilfenahme einer Peroxidase aus den Monolignolen gebildet. Der genaue Biosyntheseweg ist dabei noch nicht exakt aufgeklärt (HELDT 1996).

Flavonoid-Bereich. Ausgangspunkt für die Synthese der Flavonoide ist das Chalcon. Seine Bildung erfolgt aus drei Molekülen Malonyl-CoA und einem Molekül *p*-Coumaroyl-CoA mit Hilfe des Enzyms Chalcon-Synthase. Dabei entsteht unter CO₂-Abspaltung ein dreiwertiges Phenol, das Naringenin-chalcon. Dieser Weg wird auch als **Malonatweg** bezeichnet. Manche Pflanzen, wie die Weinrebe, Erdnuss, Kiefer und Maulbeere, besitzen zudem noch eine Stilben-Synthase, die ebenfalls mit drei Molekülen Malonyl-CoA und einem Molekül *p*-Coumaroyl-CoA reagiert; wobei aber das C9'-Atom des Phenylpropanes als Kohlendioxid abgespalten wird. Das dabei entstehende Molekül Resveratrol ist ein sog. *Phytoalexin* (griech: *phytos* = Pflanze, *alexios* = abwehren) und gehört rein chemisch zur Stoffklasse der Stilbene (vgl. Stilbene).

Das dem Malonatweg entstammende Naringenin-chalcon stellt das C₆-C₃-C₆-Grundgerüst dar, von dem sich alle Flavonoide ableiten. Nach Ringschluss durch die Chalcon-Isomerase entsteht das Naringenin, aus dem sich die Flavone, Isoflavone und das Dihydrokaempferol bilden. Durch Katalyse der Flavonol-Synthase, die eine Doppelbindung zwischen dem C2-Atom und dem C3-Atom ausbildet, kann Naringenin in ein Flavonol, das Kaempferol, überführt oder durch katalytische Reduktion der Dihydroflavonol-Reduktase zu einem Flavan-3,4-diol (Leucoanthocyanidin) umgewandelt werden. Die Flavan-3,4-diole werden als kurzlebige Vorstufen der Anthocyane und Flavan-3-ole sowie deren Kondensationsprodukten, den Proanthocyanidinen, angesehen. Die Synthese der Anthocyane, der Flavan-3-ole und der Proanthocyanidine ist bisher im Detail noch nicht geklärt. Ein Zusammenspiel verschiedener Enzyme ist wahrscheinlich (FORKMANN 1993).

Bei den Flavan-3-olen wird die Bildung eines Carbokations durch Entfernung der Hydroxylgruppe am C4-Atom als Hydroxid-Anion angenommen, das dann zum Flavan-3-ol reduziert wird. Wenn das Reduktans, z.B. NADPH, limitiert ist, kann das Kation mit Flavan-3-olen zu Dimeren und höheren Oligo- und Polymeren, den Proanthocyanidinen, reagieren (BELITZ UND GROSCH 1992). Die Einführung der Hydroxylgruppen am B-Ring der Flavonoide wird von Hydroxylasen katalysiert, wobei der Zeitpunkt noch nicht genau geklärt ist. Die Bildung von Glykosiden erfolgt in der Pflanze meist erst sekundär (HARBORNE 1988).

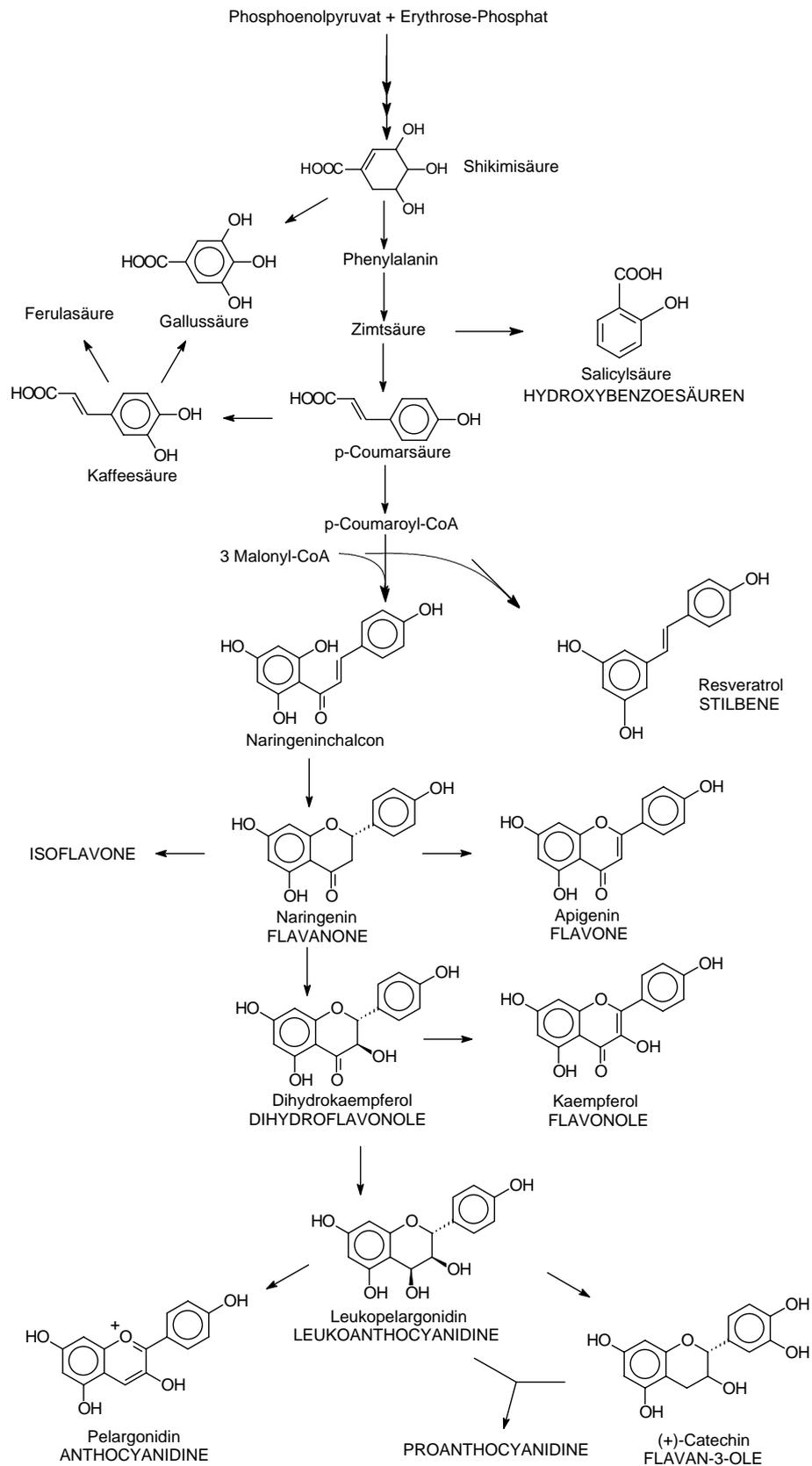


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Biosynthese der Polyphenole

2.3 Reaktionen der Polyphenole

Die Polyphenole gehören zu den reaktivsten Inhaltsstoffen der Pflanzen. Als Reaktionspartner kommen dabei sowohl Proteine und Kohlenhydrate als auch Vertreter der eigenen Stoffklasse in Frage. Während der Verarbeitung von Früchten und Gemüse werden durch die Zerstörung der Zellstruktur enzymatische und nicht-enzymatische Prozesse in Gang gesetzt, die zumeist hydrolytischer bzw. oxidativer Natur sind. Die hydrolytischen Prozesse führen insbes. zu einer Freisetzung der freien Phenole aus den korrespondierenden Glykosiden, die oxidativen Prozesse bilden aus den Phenolen die sog. **Chinone**. Die *ortho*-Chinone stellen dabei eine der wichtigsten und zugleich reaktivsten Zwischenstufen im Verarbeitungsprozess der Früchte und Gemüse dar. Durch sie werden sowohl Farbe als auch Geschmack, Stabilität und antioxidative Kapazität des Endproduktes entscheidend geprägt. Verantwortlich für die Bildung der *ortho*-Chinone sind u.a. die **Polyphenoloxidasen (PPO)**. Sie führen zu meist farblosen, jedoch sehr reaktiven chinoiden Zwischenstufen, die dann durch Kondensation bzw. Polymerisation zu gelben bis braunen Produkten führen können. Zusätzlich können noch Reaktionen mit Proteinen und Polysacchariden stattfinden, so dass man die vier wichtigsten Reaktionstypen der Phenole wie folgt einteilen kann:

Tabelle 1: Reaktionen der Polyphenole mit anderen Substanzen und mögliche Produkte (vgl. RITTER 1994)

Reaktionstyp	Substrat	Reaktion mit	„Endprodukt“
enzymatische Bräunung	Chinone	anderen Phenolen (Enzyme: Laccase/Tyrosinase)	braune Kondensate
nicht-enzymatische Bräunung	oxidierte Phenole	Phenolen	gelb-braune Pigmente
Polyphenol-Protein-Bindung	Phenole	Proteinen (vorzugsweise mit Prolin-haltigen Gruppen)	Ausbildung von schwerlöslichen Verbindungen
Polyphenol-Polysaccharid-Bindung	Phenol	Polysaccharid	Ausbildung von schwerlöslichen Verbindungen

2.4 Polyphenole in Weißweinen

2.4.1 Weißweine

Während der Herstellung von Weißweinen sind die Inhaltsstoffe der Weintraube zahlreichen Veränderungen unterworfen. Die meisten von ihnen stammen aus der Traube bzw. den evtl. vorhandenen Rappen. Fünf wichtige Einflussfaktoren bestimmen den letztendlichen Phenolgehalt des Weines: erstens die Phenolgehalte in den Beeren selbst, zweitens die Extraktionseffizienz von den Trauben in den Most und drittens die verschiedenen enzymatischen, nicht-enzymatischen, oxidativen

und/oder reduktiven Prozesse, viertens die Extraktionseffizienz während der Gärung und fünftens die anschließenden kellerwirtschaftlichen Maßnahmen.

Eine Übersicht über die Veränderungen und Einflussgrößen des Vinifikationsprozesses auf die Polyphenole zeigt die folgende Tabelle:

Tabelle 2: Einflüsse verschiedener technologischer Verfahren im Zuge der Vinifikation auf das Endprodukt Wein (GTP = Ganztraubenpressung)

Vinifikationsstadium	technol. Schritt	Veränderung	Auswirkung
Traube	Mahlen	hohe Zufuhr an Gerbstoffen durch zu starkes Mahlen	Bittergeschmack, Gefahr der Ausbildung von Trübungen
	GTP	geringe Überführung von Polyphenolen und Extraktstoffen in den Most	geringer Extrakt, „leerer“ Geschmack, frühzeitige Alterung durch fehlenden Oxidationsschutz
Maische (Most)	Standzeit (Maische)	Extraktion von verschiedenen Stoffen aus Traubenkompartimenten; allmähliche Oxidation durch traubeneigene Enzyme	höhere Aroma-, Extrakt- und Polyphenolgehalte; allmähliche Braunfärbung durch Oxidation der Polyphenole
	Vorklärung (Flotation, Sedimentation, Filtration)	Entfernung von Proteinen und Polyphenolen	bessere Trubstabilität
„Federweißer“	Gärung	Freisetzung von verschiedenen Stoffen durch enzymatische und hydrolytische Prozesse	Ausbildung des typischen Geschmacks und Aromas
Jungwein	Standzeit auf der Feinhefe	Erhöhung des Gehaltes an Gäraromen	„feineres“ Aroma, bessere Alterungsstabilität hinsichtlich der Aromaentwicklung
	Schönung	Entfernung von Trübungen, Proteinen und Polyphenolen	Erzeugung eines „klaren“ Produktes

Trotz der Fortschritte auf dem analytischen Sektor der letzten 10 – 15 Jahre fehlt es an Daten über die Phenolzusammensetzung von Weißweinen. Zwar werden einzelne Phenole oder Phenolgruppen, wie z.B. die Procyanidine, unter Zuhilfenahme der neuesten Techniken immer wieder sehr genau analysiert; komplette Analysen, in de-

nen sowohl die Phenolcarbonsäuren und deren Ester, sowie Hydroxybenzoësäuren, Stilbene und Procyanidine untersucht wurden, fehlen dagegen.

Dies hängt ursächlich mit dem „Rotweinboom“ der vergangenen knapp zehn Jahre zusammen, der durch die Ergebnisse der Studie von RENAUD UND DE LORGERIL 1992 ausgelöst wurde. Hier wurden ausschließlich dem Rotwein positive Effekte auf die menschliche Gesundheit zugeschrieben. Der Weißwein wurde dabei fast vollständig außer Acht gelassen. In der Literatur der letzten fünf Jahre finden sich daher auch nur zwei Arbeiten, die sich systematisch mit dem Phenolspektrum der deutschen Weißweine befassen haben: RITTER 1994 und GOLDBERG ET AL. 1999. Eine andere Erklärung ist aber auch der geringe Gehalt der Weißweine an Polyphenolen. Oftmals bewegt sich die Analytik an der Nachweisgrenze, und erst durch die in der Einleitung genannten technischen Fortschritte in der Analytik konnte ein tieferer Einblick in die Chemie der Weißweinphenole in Angriff genommen werden.

In der Arbeit von RITTER 1994 wurde der Schwerpunkt auf Weine der Rebsorte Riesling aus dem deutschen Anbaugebiet Rheingau gelegt. Die erhaltenen Werte wurden dann mit Analysenergebnissen von Weinen anderer Herkunft (Italien, Frankreich) verglichen. Die Ergebnisse von GOLDBERG ET AL. 1999 stammen nach Auskunft des Autors aus der Routinekontrolle der in Kanada importierten Weine. Die in diesem Zuge untersuchten Exportweine Deutschlands – oftmals von minderer Qualität – stellen sicherlich kein repräsentatives Spektrum der in Deutschland erhältlichen Weißweine dar. Trotzdem sollen diese Werte für Vergleichszwecke innerhalb dieser Untersuchungen herangezogen werden. Zusätzlich werden Weißweine anderer Herkunft zum Vergleich dargestellt. Tabelle 3 gibt einen Überblick über die gefundenen Werte.

Tabelle 3: Polyphenolgehalte in [mg/L] von Weißweinen, ¹ VRHOSEK ET AL. 1997, ² PENA-NEIRA ET AL. 2000, ³ CARANDO ET AL. 1999, ⁴ TEISSEDTRE ET AL. 1996; angegeben sind die jeweiligen Mittelwerte, in Klammern die Schwankungsbreiten (sofern angegeben); n.b. = nicht bestimmt

Substanz [mg/L]	Riesling (BRD) (RITTER 1994)	Riesling (BRD) (GOLDBERG ET AL. 1999)	Weißweine (Ontario/Kanada) (SOLEAS ET AL. 1997)	Weißweine (div. Herkunft, Rebsorte und Autoren)
Caftar säure	30,2 (12,1-75,6)	n.b.	n.b.	25,1 (14,2 – 32,6) ¹
GRP	1,3 (0,2 - 6,0)	n.b.	n.b.	12,5 (4,0 – 32,2) ¹
p-CGT	0,5 (0,1 - 1,2)	n.b.	n.b.	n.b.
Coutar säure	2,5 (0,9 - 5,1)	n.b.	n.b.	4,4 (1,2 – 6,9) ¹
Fertar säure	2,3 (1,1 - 3,4)	n.b.	n.b.	2,9 (1,8 – 3,4) ¹
Kaffeesäure	2,3 (0,5 - 4,8)	n.b.	(1,51 – 5,20)	1,9 (0,8 – 3,3) ¹
p-Coumar säure	1,7 (0,6 - 2,8)	2,0	(1,57 – 3,21)	1,8 (1,0 – 2,8) ¹
Ferulasäure	1,7 (0,9 - 4,5)	n.b.	(tr – 4,42)	0,6 (0,4 – 0,9) ¹
Protocatechuesre.	n.b.	n.b.	n.b.	0,06 ²
Tyrosol	25,2 (6,3 - 53,8)	n.b.	n.b.	1,7 ²

Gallussäure	n.b.	n.b.	2,8	0,19 ²
Ellagsäure	n.b.	n.b.	n.b.	0,09 ²
Sinapinsäure	n.b.	n.b.	n.b.	0,1 ⁴
(+)-Catechin	0,9 (tr - 2,5)	3,7	(3,80 – 4,20)	9,8 ³ / 34,9 ⁴
Procyanidin B ₂	4,9 (tr - 9,5)	n.b.	n.b.	n.b.
(-)-Epicatechin	6,1 (1,0 – 11,8)	1,2	(1,70 - 3,80)	5,3 ³ / 21,2 ⁴
(-)-Epicatechin-3-O-gallat	12,3 (0,4 – 47,2)	n.b.	n.b.	n.b.

Wie zu erwarten, ergibt sich eine große Schwankungsbreite der Werte. Die höchsten Werte für Caftar- und Coutarsäure in der Literatur finden sich bei OKAMURA UND WATANABE 1981: Sie fanden Gehalte von 112 mg/L (40 – 304) bzw. 53 mg/L (28 – 127) in japanischen Weißweinen der Rebsorte „*Koshu*“. Die Datenmenge über die Polyphenolgehalte deutscher Weißweine ist sehr gering, es fehlt an aktuellen Daten, insbes. über andere Rebsorten als Riesling.

2.4.2 Resveratrol und -Derivate

Bezüglich Resveratrol in deutschen Weinen ist die Zahl der Publikationen ebenfalls sehr klein. Während über Resveratrol in ausländischen Weinen bereits zahlreiche Publikationen existieren (LAMUELA-RAVENTÓS UND WATERHOUSE 1993, MATTIVI 1993, PEZET UND CUENAT 1996, OKUDA UND YOKOTSUKA 1996, LAMIKANRA ET AL. 1996), gibt es über Resveratrol in deutschen Weinen bislang nur wenige Publikationen (WAMHOFF 1997, POUR NIKFARDJAM ET AL. 1999). Dabei gehört Resveratrol in der internationalen Forschung mittlerweile zu den am besten untersuchten Substanzen im Wein. Der Einfluss verschiedener Faktoren auf den letztendlichen Resveratrol-Gehalt ist bereits bestens untersucht. Die Resveratrol-Gehalte der Weine schwanken dabei in Abhängigkeit von der Rebsorte, dem Reifegrad, dem Klima, dem Pilzdruck, der UV-Einstrahlung im Weinberg und dem Herstellungsverfahren. Während der Wein-Herstellung machen sich die folgenden Verfahren besonders stark auf den letztendlichen Resveratrol-Gehalt bemerkbar: Maischestandzeit und verwendete Schönungsmittel, während die Verwendung verschiedene Hefestämme mit unterschiedlicher β -Glucosidaseaktivität während der Gärung keinen Einfluss auf die Resveratrol-Konzentration zu haben scheint. Das Aglykon wird offensichtlich aus einem sog. „Resveratrol-Pool“ aus den Glucosiden freigesetzt, die Gesamtkonzentration an Resveratrol-Derivaten bleibt dabei in etwa gleich (VRHOVSEK ET AL. 1996, VRHOVSEK ET AL. 1997). Eine Verlängerung der Maischestandzeit um drei Tage führte in Versuchen zu mehr als doppelt so hohen Konzentrationen im Vergleich zur Kontrolle (THRELFALL ET AL. 1999). Enzymatische Prozesse und der allmählich sich bildende Alkohol können während dieser verlängerten Zeitspanne das Resveratrol besser aus den Traubenschalen lösen.

Den größten Einfluss während der Herstellung hat nach den Ergebnissen zahlreicher Studien jedoch die Wahl des Schönungsmittels. So reduzieren Aktivkohle, Kasein und PVPP die Konzentration an Resveratrol zwischen 30 und 75%, bei PVPP sind sogar Abnahmen um bis zu 90% möglich. Bentonit, Gelatine und Kieselsol zeigen dagegen kaum einen Einfluss (VRHOVSEK ET AL. 1996, CASTELLARI ET AL. 1998,

THRELFALL ET AL. 1999). Ist der Wein zur Abfüllung bereit, erfolgen auch bei längerer Lagerung im Fass bzw. schließlich in der Flasche kaum Veränderungen in der Resveratrol-Konzentration. Das Stilben ist offensichtlich durch die anderen Phenole im Wein vor Oxidation geschützt (VRHOVSEK ET AL. 1996).

Tabelle 4 zeigt eine Übersicht über die bislang gefundenen Gehalte von Resveratrol in Rotweinen.

Tabelle 4: Literaturangaben von Resveratrol-Konzentrationen [mg/L] von Rotweinen verschiedener Herkunft, angegeben sind die jeweiligen Spannweiten bzw. Mittelwerte; n.n. = nicht nachweisbar, n.b. = nicht bestimmt

Autor	Herkunft der Weine	Rotwein [mg/L]			
		<i>trans-Piceid</i>	<i>cis-Piceid</i>	<i>trans-Resveratrol</i>	<i>cis-Resveratrol</i>
BURNS ET AL. 2000	weltweit	n.d. – 30,4	n.b.	2,1 – 46,3	2,0 – 32,7
DRAHOS ET AL. 1998	Ungarn	n.b.	n.b.	n.n. – 0,14	n.b.
ECTOR ET AL. 1996	Frankreich	n.b.	n.b.	0,74 – 1,97	n.b.
FRANKEL ET AL. 1995	USA	n.b.	n.b.	0,02 – 2,96	n.b.
LAMIKANRA ET AL. 1996	USA	n.b.	n.b.	0,0 – 4,5	0,1 – 4,0
LAMUELA-RAVENTOS ET AL. 1993	USA, Frankreich	n.b.	n.b.	< 0,05 – 0,68	n.b.
LAMUELA-RAVENTOS ET AL. 1995	Spanien	0,96 – 4,01	0,35 – 1,98	0,60 – 8,00	0,11 – 2,48
MATTIVI 1993	Italien	n.b.	n.b.	0,44 – 4,71	n.b.
MC MURTREY ET AL. 1994	USA, Chile, Frankreich	n.b.	n.b.	0,99 – 5,01	n.b.
MOZZON ET AL. 1996	Italien	n.b.	n.b.	0,3 – 2,1	0,5 – 1,9
OKUDA ET AL. 1996	Japan	n.b.	n.b.	0,024 – 0,24	n.b.
PENA ET AL. 1997	Spanien	0,06 – 0,97	n.b.	0,16 – 1,97	n.b.
PEZET ET AL. 1994	Frankreich	n.b.	n.b.	2,16 – 6,47	n.b.
RIBEIRO DE LIMA ET AL. 1999	Portugal	n.d. – 50,8	n.d. – 17,9	n.d. – 6,8	n.d. – 9,5

Autor	Herkunft der Weine	Rotwein [mg/L]			
		<i>trans-Piceid</i>	<i>cis-Piceid</i>	<i>trans-Resveratrol</i>	<i>cis-Resveratrol</i>
ROGGERO UND GARCIA-PARRILLA 1995	Frankreich	13,4	n.b.	5,4	4,7
SOLEAS ET AL. 1997	Canada	0,02 – 0,98	0,02 – 0,68	0,71 – 2,5	0,27 – 0,88
VRHOVSEK ET AL. 1997	Österreich	1,75 – 3,60	4,19 – 5,74	1,25 – 2,40	0,97 – 1,55
WAMHOFF 1997	Deutschland	n.b.	n.b.	0,70 – 2,33	n.b.

Die höchsten Werte wurden von RIBEIRO DE LIMA ET AL. 1999 in portugiesischen Rotweinen und von BURNS ET AL. 2000 in französischen, kalifornischen und bulgarischen Rotweinen gefunden. Hier erreichten die Konzentrationen für *trans*-Piceid Werte von bis zu 50,8 mg/L, für *trans*-Resveratrol bis zu 46,3 mg/L und für *cis*-Resveratrol bis zu 32,7 mg/L.

In Weißweinen sind die Konzentrationen aufgrund der in weißen Trauben genuin niedrigeren Biosynthese von Resveratrol und der unterschiedlichen Herstellung viel geringer, vgl. Tabelle 5.

Tabelle 5: Literaturangaben von Resveratrol-Konzentrationen [mg/L] von Weißweinen verschiedener Herkunft, angegeben sind die jeweiligen Spannweiten bzw. Mittelwerte; n.n. = nicht nachweisbar, n.b. = nicht bestimmt, n.q. = nicht quantifiziert

Autor	Herkunft der Weine	Weißwein [mg/L]			
		<i>trans-Piceid</i>	<i>cis-Piceid</i>	<i>trans-Resveratrol</i>	<i>cis-Resveratrol</i>
FRANKEL ET AL. 1995	USA	n.b.	n.b.	0,01 – 0,06	n.b.
GOLDBERG ET AL. 1999	weltweit	1,4 – 3,9	n.b.	1,3 – 2,2	n.n.
MATTIVI 1993	Italien	n.b.	n.b.	n.n. – 0,12	n.b.
MOZZON ET AL. 1996	Italien	n.b.	n.b.	n.q. – 0,1	n.q. – 0,2
OKUDA ET AL. 1996	Japan	n.b.	n.b.	0,001 – 0,08	n.b.
PEZET ET AL. 1994	Frankreich	n.b.	n.b.	0,15	n.b.
RIBEIRO DE LIMA ET AL. 1999	Portugal	n.d. – 7,0	n.d. – 4,0	n.d. – 2,1	n.d. – 1,7
SIEMANN UND	USA	n.b.	n.b.	0,1	n.b.

Autor	Herkunft der Weine	Weißwein [mg/L]			
		<i>trans-Piceid</i>	<i>cis-Piceid</i>	<i>trans-Resveratrol</i>	<i>cis-Resveratrol</i>
CREASY 1992					
SOLEAS ET AL. 1997	Canada	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.
WAMHOFF 1997	Deutschland	n.b.	n.b.	0,04 – 0,63	n.b.

Auch hier zeigten die portugiesischen Weine die höchsten Konzentrationen an Resveratrol. In vielen Untersuchungen waren die Gehalte so gering, dass auf eine Quantifizierung verzichtet wurde. Über die Resveratrol-Gehalte deutscher Weine geben nur die Studien von GOLDBERG ET AL. 1999 und WAMHOFF 1997 Auskunft. In dem Datenpool der Studie von GOLDBERG befinden sich einige Riesling-Weine aus Deutschland. Es wurden bis zu 3,9 und 2,2 mg/L an *trans*-Piceid bzw. -Resveratrol gefunden. Damit liegen die Werte deutlich höher als bei WAMHOFF 1997.

2.4.3 Salicylsäure

Hinsichtlich der Salicylsäure gibt es mittlerweile zahlreiche Studien über die Gehalte in Weintrauben und Weinen. Dabei ist die Spannweite der Werte sehr hoch und kann im Einzelfall um das 100fache variieren. Die folgende Tabelle zeigt einige der in der Literatur bisher publizierten Werte.

Tabelle 6: Salicylsäure-Konzentrationen in Weintrauben und Weinen, Literaturvergleich

Produkt	Salicylsäure-Konzentration [mg/kg] bzw. [mg/L]	Autor
Weintrauben	9,4	HAEBERLE 1987
Weintrauben	0,04	ROBERTSON UND KERMODE 1981
Weintrauben	0,04 – 0,08	ROBERTSON 1983
Weintrauben	1,6 – 18,6	SWAIN ET AL. 1985
Weintrauben	< 0,02	JANSSEN ET AL. 1996
Wein	0,1 – 1,0	DRAWERT ET AL. 1976
Wein	11,0 – 21,5	MULLER UND FUGELSANG 1994
Wein	0,26 – 0,68	JANSSEN ET AL. 1997

Die unterschiedlichen Werte wurden von den Autoren auf die verschiedenen Analyseverfahren zurückgeführt. So macht HAEBERLE 1987 modernere Methoden, wie HPLC, für die geringeren Konzentrationen in den neueren Publikationen verantwortlich, da sie bei weitem spezifischer sind als bspw. dünnschichtchromatographische Methoden, wie sie von ROBERTSON UND KERMODE 1981, ROBERTSON 1983 eingesetzt wurden. JANSSEN ET AL. 1996/97 verwendeten für ihre Analysen einen Fluoreszenz-Detektor, der durch seine hohe Empfindlichkeit und Spezifität zu noch geringeren Gehalten an Salicylsäure in Trauben und Weinen führte. Die sehr hohen Werte, die von MULLER UND FUGELSANG 1994 gefunden wurden, leiten sich nach

persönlicher Auskunft des Autors aus der Analysetechnik ab. In dieser Studie wurde ebenfalls mit einem Fluoreszenz-Detektor gearbeitet, jedoch wurden die Proben vorher hydrolysiert, so dass der Gehalt an Gesamt-Salicylsäure gemessen wurde, nicht nur an freier. Über die Gehalte an Salicylsäure in deutschen Weinen existieren keinerlei Werte; ein Nachholbedarf war hier offensichtlich.

2.4.4 Hydroxytyrosol

Das Hydroxytyrosol stellt ein „besonderes“ Polyphenol dar, da es genuin in der Traube nicht vorkommt, jedoch im Verlaufe der Vinifikation gebildet wird. Seine Bildung geht von der Aminosäure Tyrosin aus. Durch Desaminierung entsteht das Phenol Tyrosol; erfolgt weitere Hydroxylierung, bildet sich das Hydroxytyrosol.

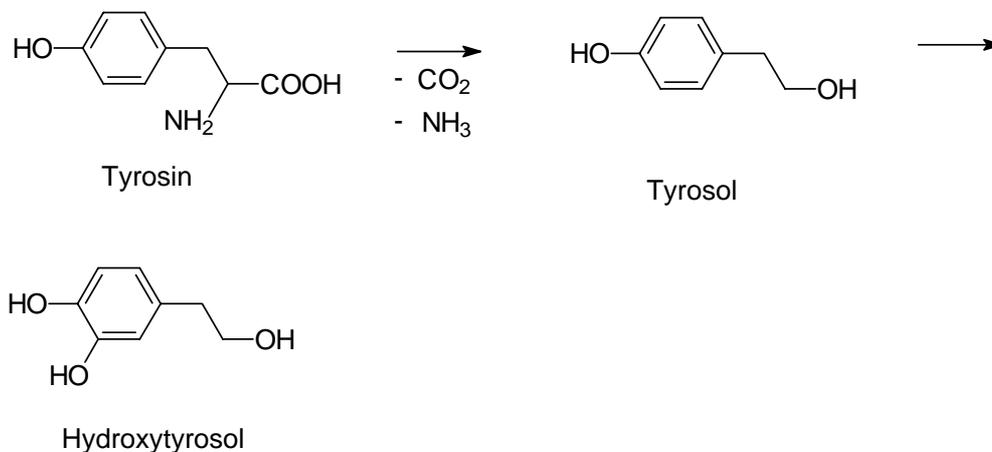


Abbildung 11: Bildung von Hydroxytyrosol aus der Aminosäure Tyrosin

Es wurde zunächst in Olivenöl der Güteklasse „extra-virgine“ nachgewiesen (MONTEDORO ET AL. 1992). Mittlerweile wurde es auch in anderen Teilen des Olivenbaumes (*Olea europaea L. car. europaea*) gefunden (BENAVENTE-GARCÍA ET AL. 2000). Im Olivenöl soll es ob seiner antioxidativen Eigenschaften zu dessen Lagerstabilität beitragen. Über sein Vorkommen in fermentierten Getränken wurde zuerst von DUNCAN UND SMYTHE 1982 berichtet. In Weißweinen wurde Hydroxytyrosol erstmalig von TOMMASO ET AL. 1998 nachgewiesen. Die Konzentrationen lagen dabei im Mittel bei 1,9 mg/L.

In anderen, insbes. in deutschen Weinen, ist Hydroxytyrosol bislang weder identifiziert noch quantifiziert worden. Des Weiteren wurde noch nicht ausreichend untersucht, ob die Gärung für die Bildung von Hydroxytyrosol obligat ist, oder ob sich die Substanz bereits im Maischestadium bei hinreichend hohem Oxidationsdruck bilden kann.

2.4.5 GRP/GRP2

Das bereits schon für das Hydroxytyrosol gesagte gilt auch für GRP („*Grape Reaction Product*“, 2-S-Glutathionylcystarsäure) und das GRP2 (2,5-S-Di-Glutathionylcystarsäure). Diese Phenole werden erst im Zuge der Verarbeitung ge-

bildet, wenn ein hinreichend hoher Oxidationsdruck besteht. Es kommt dann durch die traubeneigene Polyphenoloxidase *Tyrosinase* zur Bildung des Caftar säure chinons, das mit Glutathion (GSH) zum GRP weiterreagiert. Das GRP ist somit ein Zeichen von enzymatischer Oxidation. Ein anderes phenolisches Produkt mit GSH ist bisher nicht bekannt, da die *Tyrosinase* bevorzugt die oxidationsempfindliche Caftar säure angreift (SALGUES ET AL. 1986).

Insbesondere in faulem Lesegut kann es durch die *Laccase* aus *Botrytis cinerea* zum Einbau eines zweiten GSH-Moleküls in das GRP kommen. Es entsteht dann das GRP2 (CHEYNIER ET AL. 1990).

2.5 Polyphenole in Traubensäften

Auch die Polyphenole in Traubensäften sind während der Herstellung zahlreichen Veränderungen unterworfen. Für sie gilt in eingeschränktem Maße das gleiche wie für die Weißweine: Rebsorte, Reifegrad und die weitere Verarbeitung (Mostoxidation und (nicht-) enzymatische Prozesse) beeinflussen auch hier den Polyphenolgehalt maßgeblich.

Aufgrund der ungleichen Verteilung der Polyphenole in der Weintraube (s. n. Kapitel), kommt es durch unterschiedliche Herstellungsverfahren auch zu unterschiedlichen Einträgen an Phenolen in den Most. So führt eine Standzeit der Maische von vier Stunden vor der Pressung zu einer Erhöhung der Konzentration an Flavan-3-olen (CHEYNIER ET AL. 1989), vgl. Tabelle 7.

Tabelle 7: Konzentration [mg/L] bestimmter Polyphenole in Traubenmaische vor und nach 4 Stunden Maischestandzeit (CHEYNIER ET AL. 1989)

Substanz [mg/L]	Kontrolle	nach 4 Std. Standzeit
(+)-Catechin	2,0	4,0
(-)-Epicatechin	0,8	2,8
Procyanidin B ₁	0,55	1,1

Da nur Procyanidin B₁ gefunden wurde, welches das Hauptdimere in der Beeren schale darstellt, während in den Traubenkernen hauptsächlich Procyanidin B₄ vorkommt (FULEKI UND DA SILVA 1997), schlossen die Autoren daraus, dass nur geringe Flavonoidmengen aus den Traubenkernen extrahiert werden. Ein besonders guter Marker für die Extraktionseffizienz der Polyphenole stellt nach CHEYNIER ET AL. 1993 die Fertarsäure dar, da sie als Hydroxyzimtsäurederivat nicht von Polyphenoloxidasen angegriffen werden kann. Der durch nicht-enzymatische Prozesse bedingte Verlust wird dabei jedoch nicht berücksichtigt.

In der Literatur gibt es zahlreiche Studien über die Herstellung von Traubenmost (SINGLETON UND TROUSDALE 1983, YOKOTSUKA 1990, MACHEIX ET AL. 1991, KOVAC ET AL. 1990, DA SILVA ET AL. 1991). Diese Traubenmoste wurden jedoch nicht unter dem Aspekt der Traubensaft herstellung untersucht, sondern es wurde analysiert, wie sich unterschiedliche Herstellungstechnologien im Moststadium auf den

letztendlichen Wein auswirken. Studien, die sich rein mit dem Polyphenolmuster von Traubensaft beschäftigen (und hier insbes. mit weißem Traubensaft), sind rar. Die einzige umfassende Studie über Polyphenole in weißem Traubensaft findet sich bei SPANOS UND WROLSTAD 1990. Sie konzentrierten sich in ihren Untersuchungen vornehmlich auf Trauben der Rebsorte „Thompson seedless“. Ihre Übertragbarkeit auf die in Deutschland vornehmlich verwendeten Rebsorten ist daher sehr schwierig. In Tabelle 8 sind die gefundenen Gehalte wiedergegeben:

Tabelle 8: Polyphenolgehalte [mg/L] von weißen Traubensäften der Rebsorte „Thompson Seedless“ (SPANOS UND WROLSTAD 1990)

Substanz	Schwankungsbreite der Analysenwerte [mg/L]
Caftarsäure	n.n. – 14,0
Coutarsäure	n.n. – 2,2
GRP	2,4 – 8,6
Kaffeesäure	n.n. – 8,6
p-Coumarsäure	0,2 – 3,3
Ferulasäure	n.n. – 0,5
Gallussäure	n.n. – 1,6
(-)-Epicatechin	n.n. – 2,2
(+)-Catechin	n.n. – 7,4
Procyanidin B ₁	n.n. – 15,4
Procyanidin B ₂	n.n. – 1,8
Procyanidin B ₃	n.n. – 4,7
Procyanidin B ₄	n.n. – 3,5
Procyanidine (Trimere – Tetramere)	n.n. – 2,3
Quercetin-glykoside	n.n. – 7,5

In der Studie von FRANKEL ET AL. 1998 wurden zwar die Polyphenole bestimmt, die Gehalte wurden jedoch nur als Summe der einzelnen Polyphenolgruppen angegeben, vgl. Tabelle 9.

Tabelle 9: Polyphenolgehalte in weißem und rotem Traubensaft [mg/L]; FRANKEL ET AL. 1998

Substanzgruppe	Weißer Traubensaft [mg/L]	Concorde-Traubensaft (rot) [mg/L]	berechnet als
Benzoësäuren	3,2 – 4,0	24,1 – 34,3	Gallussäure
Zimtsäuren	22,5 – 38,0	165,1 – 203,9	Kaffeesäure
Anthocyane	n.n.	318,2 – 443,7	Malvidin
Flavan-3-ole	10,7 – 40,3	33,1 – 51,6	Catechin
Flavonole	5,7 – 8,6	52,9 – 60,4	Rutin

2.5.1 Resveratrol

Ebenfalls begrenzt ist die Datenmenge über Resveratrol-Gehalte von Traubensäften. Bislang existiert nur eine einzige Studie zu diesem Thema; sie stammt von ROMERO-

PÉREZ ET AL. 1999. Dabei wurde auch zum ersten Mal zwischen Traubenmost zur Weinherstellung und zur Traubensaftherstellung unterschieden. Bei allen anderen Studien, in denen Traubensaft auf Resveratrol untersucht wurde, handelte es sich bei dem Produkt, wie schon im Fall der Polyphenoluntersuchungen, immer um Traubenmost zur Weinherstellung. Die gefundenen Gehalte sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Tabelle 10: Resveratrol-Konzentrationen [mg/L] in spanischen Traubensäften (ROMERO-PÉREZ ET AL. 1999); n.d. = nicht detektiert, n.q. = nicht quantifiziert

Traubensaft	[mg/L]			
	<i>trans-Piceid</i>	<i>cis-Piceid</i>	<i>trans-Resveratrol</i>	<i>cis-Resveratrol</i>
rot	0,53 – 7,34	0,08 – 5,66	n.q. – 1,09	n.d. – 0,23
weiß	n.d. – 0,48	n.d. – 0,34	n.d. – 0,19	n.d./n.q.

Die Traubensäfte enthalten somit Konzentrationen, die durchaus mit Weinen vergleichbar sind. Die geringe Datenmenge i.a. und über Traubensäfte im deutschen LEH machte intensivere Studien auf diesem Gebiet notwendig.

2.6 Polyphenole in Traubenkernen

Traubenkerne fallen in der Weinbereitung mit dem Trester als „Abfallprodukt“ an. Ihre weitere Verwertung erfolgt entweder als Viehfutter oder als Rohstoff z.B. für die Gewinnung von Traubenkernöl oder Traubenkernextrakten, die als Lebensmittelzusatzstoffe zunehmend an Bedeutung gewinnen.

Traubenkerne enthalten als Fruchtsamen hauptsächlich Stärke, Fette und Öle, Proteine und Tannine. In der äußeren Samenschale finden sich auch Tocopherole, Abscisinsäure und andere Wachstumsstoffe (KACHRU ET AL. 1969, LOTT 1968, PRIOR UND NOVAKOVIC 1970).

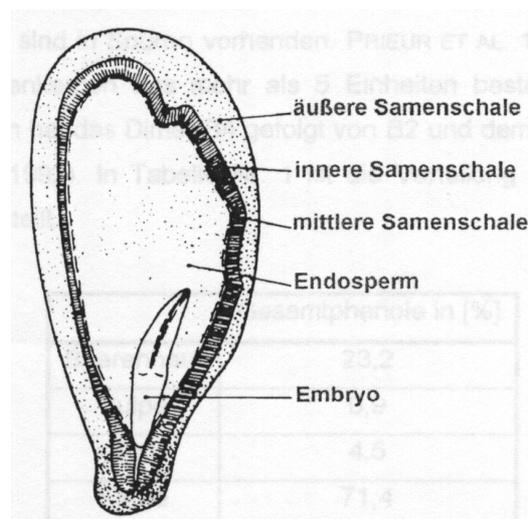


Abbildung 12: schematischer Aufbau eines Traubenkernes (KACHRU ET AL. 1969)

Die äußere Samenschale ist reich an Procyanidinen und Catechinen (DA SILVA ET AL. 1992, THORNGATE UND SINGLETON 1994, FULEKI UND DA SILVA 1997). Dabei findet sich das Gros der monomeren Verbindungen in der äußeren Samenschale und dem Endosperm, während sich die Procyanidine hauptsächlich in der braunen Hülle finden lassen (THORNGATE UND SINGLETON 1994). Die Traubenkerne stellen in der Weintraube die Hauptquelle an Polyphenolen dar. Die hohen Konzentrationen dienen dem Fraßschutz (Bitterstoffe) und dem Schutz vor schädlicher, DNA-schädigender UV-Strahlung (HELDT 1996). Tabelle 11 gibt eine Übersicht über die Polyphenol-Verteilung in reifen, weißen Weintrauben.

Tabelle 11: Polyphenol-Verteilung (bezogen auf Polyphenolgehalt nach FOLIN-CIOCALTEU) in reifen, weißen Weintrauben (SINGLETON UND ESAU 1969)

Kompartiment	Gesamtphenole [%]
Beerenhaut	23,2
Pulpe	0,9
Saft	4,5
Kerne	71,4

In den Traubenkernen von *Vitis vinifera* finden sich fast ausschließlich Flavan-3-ole. In *Vitis rotundifolia* findet sich dagegen z.B. auch Resveratrol in den Kernen (ECTOR ET AL. 1996). Zusätzlich zu den Monomeren (+)-Catechin und (-)-Epicatechin und deren 3'-O-Gallussäureestern sind bislang 14 Dimere, 11 Trimere und 1 Tetramer isoliert und strukturell aufgeklärt worden (FULEKI UND DA SILVA 1997). Mittels modernerer Analysetechniken, wie HPLC/MALDI-TOF-MS, sind Strukturen aus bis zu 11 (z.T. galloylierten) Einheiten nachgewiesen worden (KRUEGER ET AL. 2000). Dabei bestehen über 55% der in den Traubenkernen vorkommenden Procyanidine aus mehr als fünf Einheiten (PRIEUR ET AL. 1994). In den Traubenkernen weist das Dimer B₄ die höchsten Konzentrationen auf, gefolgt von dem Dimer B₂ und dem Trimer C₁ (FULEKI UND DA SILVA 1997). Tabelle 12 zeigt die bislang identifizierten Substanzen und ihre jeweiligen Gehalte.

Tabelle 12: Bislang in Traubenkernen identifizierte Flavan-3-ole (FULEKI UND DA SILVA 1997); tr = Spuren

Struktur	Name	Abkürzung bzw. struktureller Aufbau	Menge [mg/100g]
Monomere	Catechin		21-244
	Epicatechin		23-284
	Epicatechin-3-O-gal		
Dimere	B1	Ec-(4 β →8)-Cat	3-62
	B2	Ec-(4 β →8)-Ec	9-106
	B3	Cat-(4 α →8)-Cat	tr-71
	B4	Cat-(4 α →8)-Ec	2-149

Struktur	Name	Abkürzung bzw. struktureller Aufbau	Menge [mg/100g]
	B5	Ec-(4 β →6)-Ec	
	B6	Cat-(4 α →6)-Cat	
	B7	Ec-(4 β →6)-Cat	
	B8	Cat-(4 α →6)-Ec	
Dimere, verestert	B1-3-O-gallat	Ec-3-O-gal-(4 β →8)-Cat	tr-74
	B2-3-O-gallat	Ec-3-O-gal-(4 β →8)-Ec	tr-26
	B2-3'-O-gallat	Ec-(4 β →8)-Ec-3-O-gal	tr-11
	B4-3'-O-gallat	Cat-(4 α →8)-Ec-3-O-gal	
	B7-3-O-gallat	Ec-3-O-gal-(4 β →6)-Cat	
	B2-3,3'-digallat	Ec-3-O-gal-(4 β →8)-Ec-3-O-gal	
Trimere	C1	Ec-(4 β →8)-Ec-(4 β →8)-Ec	tr-10
	C2	Cat-(4 α →8)-Cat-(4 α →8)-Cat	
		Cat-(4 α →8)-Cat-(4 α →8)-Ec	
	T2	Ec-(4 β →8)-Ec-(4 β →8)-Cat	tr-76
	T3	Ec-(4 β →8)-Ec-(4 β →6)-Cat	
	T4	Ec-(4 β →6)-Ec-(4 β →8)-Ec	
	T5	Ec-(4 β →8)-Ec-(4 β →6)-Ec	
	T6	Ec-(4 β →6)-Ec-(4 β →8)-Cat	
Trimere, verestert	C1-3-O-gallat	Ec-(4 β →8)-Ec-(4 β →8)-Ec-3-O-gal	
	T2-3-O-gallat	Ec-(4 β →8)-Ec-3-O-gal-(4 β →8)-Cat	
	C1-3,3-digallat	Ec-(4 β →8)-Ec-3-O-gal-(4 β →8)-Ec-3-O-gal	
Tetramer	Ec-(4 β →8)-Ec-(4 β →8)-Ec-(4 β →8)-Ec	Ec-(4 β →8)-Ec-(4 β →8)-Ec-(4 β →8)-Ec	

Die Auftrennung und Isolierung der Procyanidine in die einzelnen Substanzgruppen gelang erst durch die Verwendung der Gelchromatographie. Analysenverfahren, wie die HPLC, konnten die komplexen Gemische nicht ausreichend auftrennen (JAWORSKI UND LEE 1987, ESCRIBANO-BAILÓN 1995). Neuere Analysenmethoden eröffneten schließlich durch die Verwendung von Normal-Phasen-Systemen (reines Silica-Gel als stationäre Phase) die Möglichkeit, die Procyanidine in ihre Substanzgruppen aufzutrennen (HAMMERSTONE ET AL. 1999, LAZARUS ET AL. 1999, KRUEGER ET AL. 2000). Die Quantifizierung der einzelnen Substanzen ist dabei aufgrund fehlender Standardsubstanzen jedoch immer noch nicht möglich.

2.6.1 Traubenkernöle

Über die Polyphenolgehalte von Traubenkernölen findet sich keine Literatur. Lediglich eine persönliche Mitteilung der Arbeitsgruppe TREUTTER 2000 (TU-Weihenstephan) lag zum gegenwärtigen Zeitpunkt vor. Demnach enthält Traubenkernöl nur sehr geringe Konzentrationen an Procyanidinen. Die Arbeitsgruppe TREUTTER 2000 fand 0,022 mg/100ml an (+)-Catechin, 0,007 mg/100ml an (-)-Epicatechin und 0,041 mg/100ml an Procyanidin B₂ in kaltgepresstem Traubenkernöl. Daneben ließen sich keine weiteren Flavan-3-ole nachweisen. Das Gros der Procyanidine verblieb im Traubenkernschrot, vgl. Tabelle 13.

Tabelle 13: Flavan-3-ol Gehalt [mg/100ml] bzw. [mg/100g] in Traubenkernöl und Traubenkernschrot (TREUTTER 2000); n.n. = nicht nachweisbar, n.i. = nicht identifiziert

Substanz	Traubenkernöl (kaltgepresst) [mg/100ml]	Traubenkernschrot (gemahlen) [mg/100g]
Catechin	0,022	295
Epicatechin	0,007	162
Procyanidin B ₁	0,041	393
Procyanidin B ₂	n.n.	482
Procyanidin B ₃	n.n.	381
Procyanidin C ₁	n.n.	305
Tetramer (n.i.)	n.n.	74
Proanthocyanidin (n.i.)	n.n.	46
Proanthocyanidin (n.i.)	n.n.	51

Diese Ergebnisse legen die Vermutung nahe, dass in Traubenkernöl keine nennenswerten Konzentrationen an Procyanidinen vorkommen.

2.7 Polyphenole und Gesundheit

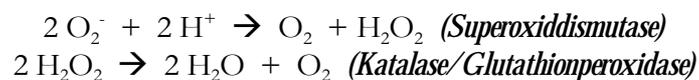
Epidemiologische Studien legen die Vermutung nahe, dass eine erhöhte Zufuhr von Polyphenolen die Gesundheit positiv beeinflussen kann (RENAUD AND DE LORGERIL 1992, GAZIANO ET AL 1993, MAXWELL ET AL. 1994, GOLDBERG ET AL. 1995, TJONNELAND ET AL. 1999, SACCO ET AL. 1999). Die Polyphenole werden dabei für verschiedene Effekte verantwortlich gemacht. Teilweise sind diese Aussagen rein hypothetisch, zum anderen sind einige davon bereits bewiesen.

2.7.1 Antioxidative Wirkung

Alle Lebewesen bilden im Zuge ihrer Atmungskette aus dem lebenswichtigen Sauerstoff eine mehr oder minder große Menge an Radikalen. Ein gesunder Erwachsener erzeugt jeden Tag allein ca. 360 – 400 mMol Superoxid-Radikale (SIEMS ET AL. 1998). Die quantitativ bedeutsamsten Quellen für Radikale stellen mitochondriale Atmungskette, Purinabbau, Catecholamin- Oxidationen, Autooxidation von Oxy-

Hämoglobin, Thiolen und anderen reduzierten Verbindungen, Xenobiotika-Entgiftung (Medikamentenabbau durch Cytochrom P450), neutrophile Granulocyten (NADPH-Oxidase und Myeloperoxidase), Arachidonsäuremetabolismus, UV- und radioaktive Strahlung dar. Radikale werden in verstärktem Maße bei Krankheit, Stress, körperlicher Anstrengung und unter UV- bzw. Röntgen-Bestrahlung gebildet: Bei sportlicher Anstrengung kann sich bspw. die Superoxidkonzentration in den Muskeln im Vergleich zum Normalwert verdreifachen (SIEMS ET AL. 1998). Hier ergibt sich somit eine größere Notwendigkeit eines oxidativen Schutzes, um den Körper vor den Folgen des sog. „*oxidativen Stresses*“ zu schützen.

Die Zelle hat zu ihrem Schutz effektive Mechanismen entwickelt, um sich vor oxidativer Schädigung zu bewahren. Die Schutzmechanismen lassen sich in enzymatische und nicht-enzymatische Prozesse aufteilen. Bei den enzymatischen Prozessen sind insbes. die Enzyme *Superoxiddismutase* (SOD), die *Katalase* und die verschiedenen Glutathion-Enzyme zu nennen. Die *Superoxiddismutase* ist ein gut untersuchtes enzymatisches System, welches die Umwandlung eines äußerst reaktiven Superoxidradikals in Wasserstoffperoxid katalysiert. Da aber auch Wasserstoffperoxid für die Zelle schädigend wirkt, muss dieses ebenfalls abgebaut werden. Dies geschieht mit Hilfe von *Katalase* oder *Glutathionperoxidase*. Die *Katalase* kommt in besonders hoher Konzentration in den Peroxisomen der Erythrozyten und in Leberzellen vor. Das Wasserstoffperoxid wird von den Enzymen zu Wasser und Sauerstoff umgewandelt (SIES ET AL. 1992).



Im menschlichen Körper übernehmen die enzymatischen Prozesse über 90% der Entgiftungsvorgänge (KRINSKY ET AL. 1992, BRENNAN 1998). Die restlichen ca. 10% werden von Antioxidantien übernommen. Im Organismus hat man bislang verschiedene Antioxidantien nachgewiesen, die z.T. körpereigen sind; in vielen Fällen müssen sie dem Körper jedoch mit der täglichen Nahrung zugeführt werden (Bsp: Vitamine A, C und E). Tabelle 14 zeigt eine Übersicht der Plasmakonzentrationen der Antioxidantien im Blut des Menschen (SIES ET AL. 1992):

Tabelle 14: Antioxidantien und ihre Konzentration im Blut des Menschen in [µM] (SIES ET AL. 1992)

Antioxidans	Plasmakonzentration [µM]
<i>wasserlöslich</i>	
Vitamin C	30 – 150
Glutathion	1 – 2
Bilirubin	5 – 20
Harnsäure	160 – 450
<i>fettlöslich</i>	
Vitamin E	20 – 45
α-Carotin	0,05 – 0,1
β-Carotin	0,3 – 0,6

Antioxidans	Plasmakonzentration [μM]
Lykopin	0,5 – 1,0
Lutein	0,1 – 0,3
Zeaxanthin	0,1 – 0,2
Ubiquinol-10	0,4 – 1,0

Die Polyphenole sollen nun die körpereigenen Antioxidantien in ihrer Wirkung verstärken bzw. unterstützen. Sie sollen helfen, Radikale abzufangen und so zum Abbrechen von Radikalkettenreaktionen beitragen. Dadurch schützen sie Lipoproteine, DNA, Strukturproteine (Collagen) vor oxidativer Schädigung, wobei synergistische Effekte der Polyphenole mit den antioxidativ wirksamen Vitaminen A, C, E und deren Vorstufen, wie dem β -Carotin, postuliert wurden. Auch für die verschiedenen Enzymsysteme konnten mittlerweile Synergismen mit Polyphenolen formuliert werden.

2.7.2 *Antibakterielle/-virale Wirkung*

Die antibakterielle und –virale Wirkung der Polyphenole liegt in ihrer Aufgabe in den Pflanzen als Schutz gegen Pilz- und Bakterienbefall begründet. Durch sie wird die Struktur und Durchlässigkeit von Membranen geregelt, für Bakterien und Pilze wichtige Mikronährstoffe (z.B. Metallionen) werden komplexiert oder gar ausgefällt. Proteinstrukturen von Bakterien werden denaturiert und dadurch unschädlich gemacht. Fruchtextakte aus Trauben, Himbeeren, Erdbeeren und Heidelbeeren zeigten in Untersuchungen eine starke hemmende Wirkung auf Polioviren (KONOWALCHUK UND SPEIRS 1976). Quercetin wies in Tierversuchen eine Wirkung gegen Tollwut- und andere Viren auf. Im Vergleich zu dem bei Virusinfektionen normalerweise eingesetzten Medikament Aciclorvir® besaß Quercetin bspw. jedoch nur ca. 1% von dessen Wirksamkeit (SELWAY 1986).

2.7.3 *Antiallergene und anti-Histamin Wirkung*

Polyphenolen wird zwar einerseits ein allergenes Potential zugeschrieben (BENEZRA 1990), andererseits werden aber auch antiallergene Wirkungen beschrieben (WAGNER 1989, OHMORI ET AL. 1995). Beispielsweise verhindern bestimmte Flavonoide, wie Quercetin, Myricetin und Kaempferol, die Histaminfreisetzung aus aktivierten Mastzellen. Gleichzeitig hemmen sie zumeist die Aktivität der Lipoxygenase. Dieses Enzym katalysiert die Synthese von Leukotrienen aus Fettsäuren. Leukotriene sind wichtige Mediatoren bei Entzündungen und allergischen Reaktionen. Die genauen Vorgänge sind bislang jedoch noch nicht bekannt (MIDDLETON UND KANDASWAMI 1993).

2.7.4 *Anticancerogene und antimutagene Wirkung*

Die ersten epidemiologischen Hinweise, dass bspw. erhöhter Gemüsekonsum das Krebsrisiko senken kann, liegen bereits mehr als 60 Jahre zurück (STOCKS UND KARN 1933). Ein hoher Verzehr von Gemüse und Obst war in zahlreichen neueren Studien mit einer niedrigeren Krebshäufigkeit verbunden. Die sekundären Pflanzenstoffe hemmen meist Phase I-Enzyme (sie katalysieren die Umwandlung vom Pro-

kanzerogen zum Kanzerogen) und damit die Aktivierung der Prokanzerogene. Phase II-Enzyme dienen der Entgiftung von Kanzerogenen. Diese Enzyme werden durch die sekundären Pflanzenstoffe induziert. Gleichzeitig gibt es auch Substanzen, die sowohl Phase I- als auch Phase II-Enzyme induzieren können. Sie stellen den wirksamsten Schutz gegen die Entstehung der Kanzerogenese dar. Phenole, die nur Phase I-Enzyme induzieren, begünstigen dagegen die Kanzerogenese (WATZL UND LEITZMANN 1999).

Die meisten antikanzerogenen und –mutagenen Eigenschaften wurden für einzelne Polyphenole, Säfte oder Extrakte in verschiedenen *in vitro* Tests für bestimmte Krebsarten oder Krebsauslöser (Karzinogene) nachgewiesen (PERCHELLET ET AL. 1992, KANSANEN ET AL. 1995, SO ET AL. 1996, SIESS ET AL. 1997, SUSCHETET ET AL. 1998, CAROLL ET AL. 1998, SAMEJIMA ET AL. 1998, MIYAZAWA ET AL. 1999, IKKEN ET AL. 1999, ARIMOTO-KOBAYASHI ET AL. 1999)

Aufgrund der komplexen Vorgänge bei der Entstehung von Krebs und dem Krebsgeschehen, die bis heute nicht vollständig bekannt sind, sind die beschriebenen Effekte der Polyphenole schwer zu beurteilen. Daher werden ihre antikanzerogenen und antimutagenen Eigenschaften, die in einzelnen Bereichen der Kanzerogenese festgestellt wurden, kontrovers diskutiert.

2.7.5 Negative Eigenschaften der Polyphenole

Sekundäre Pflanzeninhaltsstoffe wurden noch bis vor kurzer Zeit als antinutritive Inhaltsstoffe bezeichnet, die die maximale Verwertung der Nährstoffe einschränken. Daher wurde durch Züchtung und technologische Maßnahmen versucht, diese Inhaltsstoffe bzw. ihre Konzentration in den Lebensmitteln zu verringern. Auch die Forschung hat sich bislang fast ausschließlich mit den schädlichen bzw. toxischen Wirkungen der sekundären Pflanzenstoffe beschäftigt. Erst in den letzten 20 – 25 Jahren erfolgte eine Neubewertung dieser Stoffe (KÜHNAU 1976). Trotzdem lassen sich insbes. für die Polyphenole der Weintraube eine Reihe von negativen Auswirkungen auf den menschlichen Organismus zeigen, die hier nicht unerwähnt bleiben sollen (vgl. Tabelle 15).

Tabelle 15: Negative Eigenschaften der Polyphenole

negative Wirkung	Literaturstelle
Verringerung der Eisenverfügbarkeit in Korrelation zum Polyphenolgehalt	DISLER ET AL. 1975, HALLBERG UND ROSANDER 1982, HURRELL 1990, HURRELL ET AL. 1997
Mutagenität von Flavonolen: Quercetin	Quercetin ist mutagen (BJELDANES UND CHANG 1977, MACGREGOR 1984), Quercetinglykoside sind nicht mutagen (GASPAR ET AL. 1993)
Hemmung von Verdauungsenzymen	BUTLER UND ROGLER 1992
Deutliches Allergiepotehtial: Kontaktdermatitis (Haptenwirkung)	BENEZRA 1990
östrogene Wirkung (Resveratrol, Isofla-	WILLIAMS ET AL. 1996, GEHM ET AL. 1997,

negative Wirkung	Literaturstelle
vanoide)	BRIESE 1998, FRITSCH UND STEINHART 1999, ASHBY ET AL. 1999
procancerogene Wirkung (Resveratrol)	GEHM ET AL. 1997

Die vielen Publikationen über die positiven Wirkungen von Polyphenolen und sekundären Pflanzenstoffen auf den menschlichen Organismus sind jedoch bei weitem in der Überzahl, so dass die Forschung mittlerweile von durchweg positiven Einflüssen dieser Substanzen auf den Körper ausgeht.

2.8 Bioverfügbarkeit von Polyphenolen

Unter der Bioverfügbarkeit versteht man den Anteil einer gegebenen Dosis, der an ihrem Empfängerorgan (Rezeptor) zur Wirkung kommt, ausgedrückt in [%] bzw. den Anteil einer gegebenen Dosis, der nach Anwendung *per os* im Darm resorbiert wird und dann nach Passage der Leber unverändert im systematischen Kreislauf erscheint. Die Bioverfügbarkeit der Polyphenole ist Grundvoraussetzung für eine Wirkung im Organismus. Die positiven Ergebnisse von *in vitro*-Untersuchungen werden hinfällig, wenn die jeweiligen Substanzen vom Körper nicht resorbiert und metabolisiert werden können. Die meisten Studien befassen sich allerdings lediglich mit *in vitro*-Untersuchungen, *in vivo*-Studien werden erst in den letzten Jahren vermehrt durchgeführt. Aber auch die *in vivo*-Untersuchungen beschränken sich bislang zumeist auf die Reinsubstanzen. Wechselwirkungen mit anderen Stoffen, wie sie in Lebensmitteln vorkommen, werden dabei vollkommen außer Acht gelassen.

Selbst in neueren Studien werden recht unspezifische Analysen durchgeführt. Zumeist wird lediglich die Veränderung der antioxidativen Kapazität des Blutplasmas nach dem Konsum von polyphenolreicher Kost gemessen (WHITEHEAD ET AL. 1995, MAXWELL ET AL. 1994, MAXWELL 1997, DUTHIE ET AL. 1998), oder es wird gar nur die theoretisch mögliche maximale Zufuhr bestimmt (CARANDO ET AL. 1999, TEISSEDE UND LANDRAULT 2000). Nach Aufnahme von 100 bis 385 ml Rotwein konnte bei Männern und Frauen ein Anstieg des antioxidativen Potentials im Blutplasma festgestellt werden. Das jeweilige Maximum erfolgte dabei 30 – 90 min nach Weinkonsum und steigerte den Ausgangswert um 7 – 18%. In diesen Studien fiel bereits auf, dass die Steigerung am höchsten ausfällt, wenn der Wein in nüchternem Zustand verabreicht wurde. Bei einer gleichzeitigen Mahlzeit oder durch Entfernen des Alkohols wurde das Maximum verzögert und in geringerer Stärke erreicht. Das Maximum fiel dabei innerhalb von vier Stunden wieder auf das Ausgangsniveau ab. Die Aufnahme von 300 ml Weißwein führte lediglich zu einer Erhöhung um ca. 7%. Ein zu gleichen Versuchszwecken verabreichter phenolfreier Whisky senkte dagegen die antioxidative Kapazität des Plasmas (DUTHIE ET AL. 1999). Wenige Studien haben sich bislang mit der Bioverfügbarkeit von Polyphenolen aus den jeweiligen Nahrungsmitteln auseinandergesetzt. Mittlerweile konnte jedoch die Bioverfügbarkeit von Gallussäure (BITSCH ET AL. 1997), Phloridzin (PAGANGA UND RICE-EVANS 1997) und den Catechinen, wie Catechin, Epicatechin, Epigalloca-

techin, Epigallocatechingallat, Epicatechingallat (LEE ET AL. 1995, UNNO ET AL. 1996), nachgewiesen werden. Auch die Anthocyanglykoside aus Rotwein sind nach neuesten Studien bioverfügbar (LAPIDOT ET AL. 1998). Für das wichtigste Flavonoid, Quercetin, gibt es widersprüchliche Aussagen: Laut einer Studie von HOLLMAN ET AL. 1995 ist es bioverfügbar; laut anderen Studien dagegen nicht (CHOUDHOURY ET AL. 1999), da es bereits im Darm über die Zwischenstufen Taxifolin und Chalcon zu seinem Abbauprodukt 3,4-Dihydroxyphenylelessigsäure durch das im Darmtrakt angesiedelte Bakterium *Eubacterium ramulus* umgewandelt werden soll. Eine Erhöhung der 3,4-Dihydroxyphenylelessigsäure-Konzentration im Blut nach dem Verzehr von Flavonoid-reicher Nahrung ist aber nachzuweisen. Dabei ist die Zellzahl von *E. ramulus* proportional von der Flavonoid-Zufuhr abhängig (BLAUT 1997). Ob der gleiche Effekt und Metabolisierungsweg auch für andere Flavonoide gilt, bleibt Gegenstand zukünftiger Forschung.

Auch für das Resveratrol ist mittlerweile die Bioverfügbarkeit nachgewiesen. In Studien am isolierten Rattendarm bzw. lebenden Ratten fand sich eine relative Bioverfügbarkeit von 20,5% bzw. 70% (ANDLAUER ET AL. 2000, GOLDBERG 1998). Beim Menschen liegt der Bioverfügbarkeit bei ca. 8% (GOLDBERG 2000).

Der Metabolismus der Polyphenole findet hauptsächlich im Dickdarm durch Bakterien und nach der Absorption in der Leber statt (HOLLMAN UND KATAN 1998). Ob andere Organe, wie Niere oder Darmwand, eine Rolle spielen, wurde bisher nicht untersucht. In der Leber werden die Polyphenole oder die in der Dickdarmflora gebildeten Metabolite glucuronisiert und sulfatiert; aber auch eine Methoxylierung von phenolischen Hydroxylgruppen wurde nachgewiesen. Nicht aufgenommene Polyphenole werden im Dickdarm von Bakterien abgebaut und die Abbauprodukte ausgeschieden. Die wichtigsten Reaktionen der Bakterien sind die Hydrolyse von Konjugaten und Glykosiden sowie die Ringspaltung der Aglykone bei Flavonoiden. Zum Teil werden die im Dickdarm entstandenen Metabolite der Polyphenole absorbiert und ausgeschieden.

Die Stabilität und die chemischen Veränderungen, wie verändertes Redoxpotential bei unterschiedlichen pH-Werten im Intestinaltrakt (Magen: pH 1,5; Darm: pH > 8) und Blutserum, wurden im Rahmen dieser Untersuchungen auch nicht ausreichend geklärt, zumal sich bspw. bei Catechinen aus Tee (ZHU ET AL. 1997, NANJO ET AL. 1996) und Anthocyanen aus Rotwein (LAPIDOT ET AL. 1999) die antioxidative Kapazität mit steigendem pH-Wert signifikant ändert.

Um den Einfluss der Polyphenole auf die menschliche Gesundheit besser und genauer beurteilen zu können, werden mehr Informationen über die Absorption, die Bioverfügbarkeit, den Metabolismus einzelner Polyphenole sowie die Einflüsse der Matrix in der Nahrung auf einzelne Polyphenole benötigt. Dies ist aufgrund des Fehlens genügend genauer und selektiver analytischer Methoden zum Nachweis von Polyphenolen und ihrer Metabolite in Blutplasma, Gewebe und Urin schwierig und eine Aufgabe für die Zukunft.

2.9 Antioxidative Kapazität

2.9.1 Definition der antioxidativen Kapazität

Die antioxidative Kapazität wird als Fähigkeit einzelner Substanzen oder Substanzgemische verstanden, oxidative Prozesse zu beenden, zu unterbrechen oder zu verlangsamen. Die antioxidative Kapazität wird mittels verschiedener Testsysteme gemessen, die auf unterschiedlichen Parametern basieren. Gemeinsam ist jedoch allen Testsystemen der Aufbau: In einer Testlösung wird ein oxidatives Milieu erzeugt. Die Bildung der Oxidantien wird durch die in der zu messenden Probe enthaltenen Antioxidantien verzögert bzw. unterdrückt, wodurch sich eine Zeitverzögerung ergibt, sog. „*lag-phase*“ oder „*lag-time*“. Die Länge dieser Zeitverzögerung ist schließlich das indirekte Maß für die antioxidative Wirkung der eingesetzten Probe. Dabei wird die antioxidative Kapazität immer auf eine Referenzsubstanz bezogen, die in den meisten Fällen das sog. „Trolox“[®], ein wasserlösliches Vitamin E-Derivat, darstellt. Man erhält einen Zahlenwert, der ein Maß für den Gehalt an antioxidativ wirksamen Inhaltsstoffen in der jeweiligen Probe darstellt: Je höher der Wert, desto höher ist auch die antioxidative Kapazität der Probe.

2.9.2 Bestimmung der antioxidativen Kapazität

Zwar basieren, wie bereits erwähnt, alle Methoden zur Bestimmung der antioxidativen Kapazität auf etwa dem gleichen Grundprinzip, jedoch gibt es zahlreiche Unterschiede in den einzelnen Analysenparametern, etwa in der chemischen Zusammensetzung der Reaktionspartner oder des Reaktionsmechanismus (WHITEHEAD ET AL. 1992, FRANKEL ET AL. 1993, MILLER ET AL. 1993, MILLER ET AL. 1996, MILLER UND RICE-EVANS 1997A, KOGA ET AL. 1999, MASUDA ET AL. 1999, NATELLA ET AL. 1999, SAINT-CRICQ DE GAULEJAC ET AL. 1999, GARDNER ET AL. 2000).

Im Allgemeinen unterscheiden sich die mit verschiedenen Testsystemen erhaltenen Werte für ein und dieselbe Probe jedoch erheblich. So ergab die Untersuchung von sieben antioxidativ wirksamen Substanzen, (L-Ascorbinsäure [Vitamin C], α -Tocopherol [Vitamin E], Trolox, Caftarsäure, Catechin, Quercetin und Rutin) mit vier verschiedenen *in vitro* Methoden deutlich unterschiedliche Ergebnisse (BADERSCHNEIDER ET AL. 1999). Die Gründe dafür liegen in den verschiedenen Reaktionsbedingungen der Tests begründet. Manche Testsysteme sprechen bspw. besser auf wasserlösliche Substanzen an als solche, die sich bevorzugt in organischen Lösungsmitteln solvatisieren lassen. Neben diesen hydrophilen bzw. hydrophoben Eigenschaften spielt auch die Art der Reaktion eine wichtige Rolle. Manche Systeme reagieren besser mit *o*-Diphenolen als *p*-Diphenolen, so dass allein durch unterschiedliche chemische Strukturen der Antioxidantien starke Unterschiede zu erwarten sind. Kleine Variationen in der Zusammensetzung des Testsystems können bereits zu dramatischen Veränderungen der Ergebnisse führen und zwar so stark, dass bspw. eine Substanz nicht mehr antioxidativ, sondern im Gegenteil sogar prooxidativ wirkt (SATUÉ-GRACIA ET AL. 1997).

Die Aussagekraft der verschiedenen Tests leidet unter diesen Gesichtspunkten stark, da die Ergebnisse unterschiedlicher Systeme nicht unbedingt vergleichbar sind. Innerhalb eines Testsystems liefern die verschiedenen Analysen jedoch einen guten und v.a. untereinander vergleichbaren Überblick über den antioxidativen Status eines

Produktes. In der internationalen Forschung hat sich bislang noch keine einfache und standardisierte Methode zur Bestimmung der antioxidativen Kapazität durchsetzen können.

2.9.3 Antioxidative Kapazität von Weinen

Die antioxidative Kapazität von Weinen ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Dabei schwanken die Ergebnisse, wie zu erwarten, je nach Testsystem und untersuchter Probe. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über einige Studien.

Tabelle 16: Antioxidative Kapazitäten von Rot- und Weißweinen (Literaturvergleich)

Literaturstelle	verwendetes Testsystem	Rotwein	Weißwein
BURNS ET AL. 2000	ESR-Antioxidans-Assay [$n \cdot 10^{21}/L$]	4,13 – 7,98	n.b.
FOGLIANO ET AL. 1999	DMPD-Test [mmol/L]	6,4 – 12,8	0,6 – 0,9
FOGLIANO ET AL. 1999	TEAC-Test [mmol/L]	6,1 – 11,6	1,4 – 1,9
POUR NIKFARDJAM ET AL. 1999	TEAC-Test [mmol/L]	3,0 – 19,0	0,1 – 1,6
SIMONETTI ET AL. 1996	TEAC-Test [mmol/L]	15,2 – 28,1	3,6 – 4,0

Wie diese Werte zeigen, ist die antioxidative Kapazität der Rotweine um den Faktor 8 – 10 höher als bei den Weißweinen. Dies wird in allen Veröffentlichungen auf den erhöhten Polyphenolgehalt der Rotweine zurückgeführt. Dabei ergab sich in allen Publikationen eine gute bis sehr gute Korrelation zwischen antioxidativer Kapazität und Gesamtphenolgehalt nach FOLIN-CIOCALTEU.

2.9.4 Antioxidative Kapazität von Traubensäften

Über die antioxidative Kapazität von Traubensäften gibt es bislang nur sehr wenige Studien. Eine der wenigen stammt von FRANKEL ET AL. 1998. Die antioxidative Kapazität wurde hier mittels des LDL-Oxidationstests gemessen. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle 17: Antioxidative Kapazität von Traubensäften (FRANKEL ET AL. 1998); GAE = Gallussäureäquivalente

Literaturstelle	verwendetes Testsystem	roter Traubensaft	weißer Traubensaft
FRANKEL ET AL. 1998	LDL-Oxidationstest [% Inhibierung bei 10 μ M GAE]	64 - 70	70 - 75

Werden beide Traubensaftsarten auf eine Polyphenolkonzentration von 10 μ M GAE (Gallussäureäquivalente) eingestellt, erhält man in etwa vergleichbare antioxidative Kapazitäten. Diese sind auch mit denen von Rotweinen vergleichbar, wenn diese ebenfalls auf 10 μ M GAE verdünnt werden. Die Autoren führen die antioxidative Wirkung bei den weißen Traubensäften vornehmlich auf den hohen Gehalt an Hydroxyzimtsäuren und Flavan-3-olen zurück, während sie bei den roten Säften die Anthocyane dafür verantwortlich machen. Dabei scheint die antioxidative Wirkung

von allen Phenolen auszugehen, während der Alkohol beim Wein ebenfalls einen Effekt zu spielen scheint (FRANKEL ET AL. 1998).

2.9.5 Antioxidative Kapazität von Traubenkernen/-extrakten

Die antioxidative Kapazität von Traubenkernen und ihren Produkten zu beurteilen fällt schwer. Allein verschiedene Extraktionsverfahren führen bereits zu sehr unterschiedlichen Extraktionseffizienzen, die sich unmittelbar auch auf die antioxidative Kapazität auswirken. Hierbei spielt alleine bereits die Wahl des jeweiligen Lösungsmittels eine entscheidende Rolle (KRUPP 1998).

Auch die Wahl des Oxidationsschutzes während der Herstellung der Traubenkernextrakte spielt eine entscheidende Rolle. So konnte in Versuchen durch Zugabe von 0,5 g Ascorbinsäure zu 10 g Kernen vor dem Vermahlen ein doppelt so hoher TEAC-Wert im Vergleich zur „ungeschützten“ Probe erreicht werden (KRUPP 1998). Diese Ergebnisse machen deutlich, wie schwierig es ist, antioxidative Kapazitäten von Traubenkernextrakten zu ermitteln und zu vergleichen, wenn diese nach unterschiedlichen Herstellungsverfahren und mit oder ohne Oxidationsschutz hergestellt wurden.

Da es an Publikationen über die antioxidative Kapazität von Traubenkernen und deren Extrakten mangelt, sei hier beispielhaft die Erhöhung der antioxidativen Kapazität von Rattenplasma nach dem Verzehr von Traubenkernextrakten angegeben: In dieser Studie von KOGA ET AL. 1999 wurden Ratten 250 mg/kg an Procyanidinen zugeführt. Im AAPH-Test wurde dann die Bildung von Cholesterinester-Hydroperoxiden untersucht. Die Kontrollgruppe der Ratten zeigte nach 3 h dreifach höhere Konzentrationen an Cholesterinester-Hydroperoxiden als die mit Procyanidinen gefütterte Gruppe.

2.9.6 Antioxidative Kapazität von Traubenkernölen

Über die antioxidative Wirkung von Traubenkernölen gibt es bislang noch keinerlei Daten.

3 Material

3.1 Polyphenole in Weißweinen bei gleichbleibender Herstellung

Da bislang nur wenig über die Polyphenolzusammensetzung von (deutschen) Weißweinen bekannt ist, sollte in dieser Untersuchung ein Polyphenolscreening der wichtigsten deutschen Rebsorten vorgenommen werden. Hierzu wurden verschiedene Weine der Rebsorten Riesling, Ruländer, Silvaner und Weißer Burgunder der Jahrgänge 1992 – 1999 des Fachgebietes Rebenzüchtung und Rebenveredlung der Forschungsanstalt Geisenheim analysiert. Die Weine wurden in jedem Jahr jeweils nach dem gleichen Schema hergestellt, das im Folgenden angegeben ist.

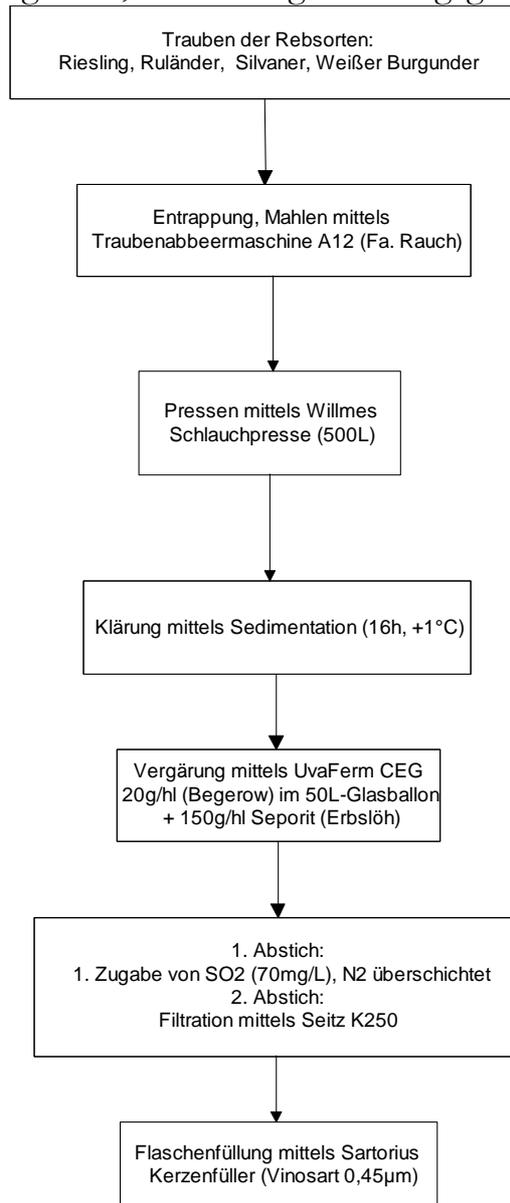


Abbildung 13: Flowchart des Herstellungsverfahrens der untersuchten Weißweine

Ziel der Untersuchung war es festzustellen, inwieweit sich Jahrgangsunterschiede bei gleichbleibender Herstellung auf das Polyphenolmuster auswirken.

3.2 Veränderung der Polyphenole während der Herstellung

Ziel der Untersuchungen war es, die Veränderungen der Polyphenolzusammensetzung während der Herstellung von Weißwein analytisch festzuhalten. Hierzu wurden Trauben der Rebsorten Auxerrois, Chardonnay, Ehrenfelser, Müller-Thurgau, Roter Traminer, Riesling, Ruländer, Silvaner und Weißer Burgunder in den Jahrgängen 1998 und 1999 im Fachgebiet Rebenzüchtung und Rebenveredlung der Forschungsanstalt Geisenheim zu Wein verarbeitet. Dabei wurden jeweils im Maische-, Saft- und Jungweinstadium Proben gezogen und diese auf die Polyphenolzusammensetzung hin untersucht. Die Herstellung der Weine erfolgte analog dem in Abbildung 13 genannten Herstellungsschema. Um auch den Übergang der Polyphenole von der Maische in den Trub beurteilen zu können, wurde auch der Trub analysiert, der bei der Vorklärung (Sedimentation) der Maische zum jeweiligen Most entstand. Hierfür wurden für die Analyse 10 g des Trubes mit der gleichen Menge Wasser aufgeschlämmt, 24 h im Kühlschrank stehen gelassen und dann der klare Überstand zur Untersuchung eingesetzt.

3.3 Polyphenolscreening in 177 Weißweinen aus unterschiedlichen Herstellungsverfahren

In dieser Studie wurden 177 Weißweine aus unterschiedlichen Herstellungsverfahren untersucht. Die große Palette der Herstellungsverfahren sollte dabei die Varianz in der gängigen Praxis widerspiegeln und aufzeigen, wie sich unterschiedliche Herstellungsverfahren auf das Polyphenolmuster einer Rebsorte auswirken. Dabei soll geklärt werden, ob sich ein bestimmtes „Polyphenolmuster“ innerhalb verschiedener Vinifikationsprozesse erhalten kann. In dieser Untersuchung standen Weine aus den Jahrgängen 1989 bis 1998 zur Verfügung. Sie alle stammten aus Versuchsprojekten der Staatlichen Landeslehr- und Versuchsanstalt in Veitshöchheim. Das Anbaugebiet war dabei in allen Fällen Franken. Da von den meisten Rebsorten nur wenige Proben aus verschiedenen Jahrgängen vorhanden waren, wurde auf eine Jahrgangsdifferenzierung innerhalb der einzelnen Rebsorten verzichtet.

Nach SINGLETON 1986, BOURSQUOT 1987 und RITTER ET AL. 1994 ist das Verhältnis von Caftar- und Coutarsäure genetisch kontrolliert und kann daher zur taxonomischen Einteilung von Weinen herangezogen werden. Dies sollte im Rahmen dieser umfangreichen Untersuchung verschiedener Rebsorten ebenfalls geklärt werden.

3.4 Bestimmung des Caftar-/Coutarsäure-Verhältnisses in 17 Riesling-Weinen aus dem Anbaugebiet Rheingau

Wie unter Polyphenolscreening in 177 Weißweinen aus unterschiedlichen Herstellungsverfahren bereits erwähnt, ist das Caftar-/Coutarsäure-Verhältnis in Weinen als genetisch kontrolliert beschrieben worden. Insbes. für die Rebsorte Riesling wurde für Weine aus dem Anbaugebiet Rheingau ein Verhältnis von 12:1 postuliert. Dies sollte im Rahmen dieser Untersuchung geklärt werden. 17 Riesling-Weine verschiedener Jahrgänge aus dem Rheingau wurden daher auf ihr Polyphenolmuster analysiert und das Caftar-/Coutarsäure-Verhältnis bestimmt. Die Weine stammten aus ei-

nem laufenden Forschungsprojekt „Säure in Wein“ der Forschungsanstalt Geisenheim, das in Kooperation mit dem „Bund Deutscher Oenologen“ durchgeführt wurde.

Zusätzlich sollte innerhalb dieser Untersuchungen geklärt werden, ob über das Polyphenolmuster bzw. die –zusammensetzung evtl. ein Verschnitt von weißen Rebsorten untereinander bzw. eine generelle Identifizierung der Rebsorten möglich ist.

3.5 Polyphenole in alten Riesling-Weinen

Des Weiteren wurden 11 Weine der Jahrgänge 1892 – 1921 ebenfalls auf ihr Polyphenolmuster und ihre antioxidative Kapazität hin untersucht, um den Einfluss einer langjährigen Lagerung auf die Polyphenole beurteilen zu können. Dabei wurden die folgenden Weine untersucht:

Tabelle 18: Liste der untersuchten Riesling-Weine aus dem Anbaugebiet Rheingau

Jahrgang	Rebsorte	Lage	Qualitätsstufe
1892	Riesling	Hochheimer Domdechaney	Nicht bekannt
1893	Riesling	Erbacher Marcobrunn	Nicht bekannt
1897	Riesling	Rüdesheimer Steinberger	Nicht bekannt
1911	Riesling	Rüdesheimer Hinterhaus	Nicht bekannt
1915	Riesling	Rüdesheimer Berg Rottland	Nicht bekannt
1921	Riesling	Rüdesheimer Berg Schloßberg	Nicht bekannt
1921	Riesling	Rüdesheimer Steinberger	Nicht bekannt
1921	Riesling	Rauenthaler Steinhafen	Nicht bekannt
1909	Riesling	Erbacher Marcobrunn	Trockenbeerenauslese
1911	Riesling	Hochheimer Domdechaney	Trockenbeerenauslese
1921	Riesling	Rauenthaler Baiken	Trockenbeerenauslese

3.6 Einfluss von Mostvorklärverfahren auf die Polyphenolzusammensetzung

Um den Einfluss von Mostklärverfahren auf Resttrubgehalt und Polyphenolgehalt zu untersuchen, wurden zwei Moste der Rebsorten Müller-Thurgau und Riesling verwendet. Die Moste stammten aus dem laufenden Forschungsprojekt „Vergleich alternativer Klärverfahren bei Most“ des Fachgebietes Kellerwirtschaft der Forschungsanstalt Geisenheim.

Um die Vergleichbarkeit der Untersuchung zu gewährleisten, wurde die Gesamtmenge des Mostes in einem Puffertank nach Zusatz von ca. 40 mg/L SO₂ egalisiert und je nach Versuchspartie auf die einzelnen Varianten verteilt.

➤ *Sedimentation*

Die für die Sedimentation benötigte Menge wurde im Puffertank belassen und

die Klarphase nach 18 Stunden Sedimentationszeit über den Klarablauf mittels Pumpe abgetrennt.

➤ **Separation**

Die Separation erfolgte mit einer Menge von 600 L Most mittels eines selbst-austragenden Tellerseparators (Westfalia, Typ SB 14). Dieser besitzt eine Maximalleistung von 8000 L/h und wurde in diesem Versuch mit rd. 1500 L/h gefahren.

➤ **Flotation**

Zur Flotation wurden 600 L Most in eine eigens für die Flotation konzipierte Anlage geleitet. Sie bestand aus zwei 1000 L-Drucktanks und einer mehrstufigen Zentrifugalpumpe (Leistung: 10 m³/h). Das Flotationsgas Luft wurde bei zehnmütiger Kreislaufumwälzung mit einem Druck von 6 bar mittels einer Edelstahlfritte in den Most bis zur Sättigung eingeleitet. Danach wurde der so imprägnierte Most isobarisch in einen zweiten Drucktank (Flotationstank) überführt. Nach 30-60 min Wartezeit wurde der so geklärte Most über den Restablauf abgezogen.

➤ **Filtration**

Zur Filtration wurde ein Vakuumdrehfilter (SEN, Typ Monoblock) verwendet. Dieser besaß eine Filterfläche von 2 m², auf die ein Filterkuchen von 10 kg Perlite angeschwemmt wurde. Dabei ergab sich eine Filterleistung von bis zu 450 L/m²·h und eine Filterkuchendicke von ca. 21 mm. Der Perliteverbrauch incl. Grundanschwemmung lag dabei bei 7,5-9 kg/1000L. Der Unterdruck betrug 0,4 bar. Auch hier wurden 600 L Most vorgeklärt.

3.7 Einfluss von Mostbehandlungsmitteln auf die Polyphenolzusammensetzung

Um den Einfluss von Mostbehandlungsmitteln auf Polyphenolgehalt und antioxidative Kapazität zu untersuchen, wurden zwei Moste der Rebsorten Müller-Thurgau und Riesling verwendet. Die Moste stammten aus einem laufenden Versuchprojekt der Firma Erbslöh in Geisenheim. Das Anbaugebiet war je nach Forschungsprojekt unterschiedlich und wird daher dort erwähnt (s.u.). Um die Vergleichbarkeit der Untersuchung zu gewährleisten, wurde die Gesamtmenge des Mostes in einem Puffertank nach Zusatz von ca. 40 mg/L SO₂ egalisiert und je nach Versuchspartie auf die einzelnen Varianten verteilt.

Müller-Thurgau-Most

- **Flotation mit Gelatine im Vergleich mit einem Versuchsprodukt (VP) der Firma Meggle**
40.000 L Müller-Thurgau Most (Anbaugebiet Baden) wurden egalisiert, in zwei Partien zu je 20.000 L aufgeteilt und nach Zusatz von 10 g/hl hochbloomiger

Gelatine bzw. 25 g/hl eines Versuchsproduktes (VP) der Firma Meggle (Casein-/Aktivkohle-/Natrium-Bentonit-Gemisch) mit Luft flotiert.

➤ ***Flotation mit Gelatine im Vergleich mit einer Kombination aus Zugabe von Mostgelatine mit anschließender Separation***

80.000 L Müller-Thurgau Most (Anbaugebiet Baden) wurden egalisiert, in zwei Partien zu je 40.000 L aufgeteilt und nach Zusatz von 10 g/hl Gelatine (Erbigel®) mit Luft flotiert bzw. nach Zusatz von 100 ml/hl Mostgelatine separiert.

➤ ***Flotation im Vergleich mit einer Kombination aus Separation und Flotation***
140.000 L Müller-Thurgau Most (Anbaugebiet Baden) wurden egalisiert, in fünf Partien zu je 27.000 L aufgeteilt und wie folgt behandelt:

1. Partie: Flotation mit Luft nach Zugabe von 10 g/hl Gelatine (Erbigel®)
2. Partie: Flotation mit Luft nach Zugabe von 50 g/hl VP Meggle
3. Partie: Kombination aus Flotation und Separation nach Zugabe von 10 g/hl Gelatine
4. Partie: Kombination aus Flotation und Separation nach Zugabe von 50 g/hl VP Meggle
5. Partie: Separation nach Zugabe von 100 ml/hl Mostgelatine

Riesling-Most

➤ ***Zugabe von Mostbehandlungsmitteln im Moststadium***

20.000 L Riesling Most (Anbaugebiet Rheingau) wurden egalisiert, in zwei Partien zu je 10.000 l aufgeteilt und mit 100 ml/hl Mostgelatine bzw. 25 g/hl Crosspure P (Fa. Meggle) versetzt. Ein anderer Teil des Mostes wurde in vier Partien aufgeteilt und im Glasballon mit 20 g/hl Casein, 20 g/hl Gelatine, 200 ml/hl Hausenpaste bzw. 80 g/hl PVPP versetzt.

3.8 Einfluss der Maischestandzeit bzw. –gärung auf die Polyphenolzusammensetzung

Der Einfluss der Maischestandzeit bzw. einer Maischegärung auf die Polyphenolzusammensetzung und die antioxidative Kapazität der Weine sollte untersucht werden. Einerseits sollte geklärt werden, ob sich hierdurch gravierende Unterschiede in den untersuchten Parametern ergeben, zum anderen sollte der Einfluss auf sensorische Parameter untersucht werden.

Zur Untersuchung der **Maischestandzeit** wurden in Zusammenarbeit mit dem Fachgebiet Kellerwirtschaft der Forschungsanstalt Geisenheim im Herbst 1998 die Rebsorten Gewürztraminer und Riesling unterschiedlichen Maischestandzeiten unterworfen. Hierbei wurden 3 Varianten durchgeführt:

- ohne Maischestandzeit
- 16 h Maischestandzeit
- 40 h Maischestandzeit.

Die anschließende Gärung und der Ausbau wurden unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Sowohl die erhaltenen Maischen als auch die Weine wurden untersucht und die Weine zusätzlich in einem Prüferpanel verkostet und hinsichtlich ihrer Sensorik beurteilt.

Zur Untersuchung der **Maischegärung** auf Polyphenolgehalt und antioxidative Kapazität i. Vgl. mit der klassischen Mostgärung wurde Maische der Rebsorte Müller-Thurgau in der Staatlichen Landeslehr- und Versuchsanstalt Veitshöchheim in 3 Partien aufgeteilt. Eine Partie wurde z.T. vorentsafet, wobei der erhaltene Seihmost vergoren wurde. Der Rest wurde direkt auf der Maische vergoren. Die zweite Partie wurde teilweise abgeseiht, vergoren und ein BSA eingeleitet. Der Rest dieser Maische wurde mit der Pulpe vergoren, wobei auch hier ein BSA eingeleitet wurde. Die dritte Partie wurde z.T. zu Most geklärt und vergoren. Mit dem Rest der Maische wurde ebenfalls eine Maischegärung durchgeführt.

3.9 Untersuchung von *trans*-Resveratrol und Resveratrol-Derivaten in deutschen Weinen

Über die Gehalte von deutschen Weinen an Resveratrol und seinen Derivaten gibt es bislang kaum umfassende Studien (WAMHOFF 1997, DIETRICH 1997). Innerhalb dieser Studie sollten daher 128 Weine unterschiedlicher Herkunft (deutsche Anbaugebiete), Jahrgang, Qualitätsstufe und Rebsorte auf ihren Gehalt an *trans*-Resveratrol untersucht werden. Zusätzlich wurde die antioxidative Kapazität der Weine gemessen, um den Einfluss des Resveratrol-Gehaltes auf die antioxidative Wirkung des Weines beurteilen zu können. Ein Teil der Weine wurde von der Deutschen Weinakademie in Mainz zur Verfügung gestellt, der andere Teil stammte aus den Fachgebieten Rebenzüchtung und Rebenveredlung, Weinbau bzw. Kellerwirtschaft der Forschungsanstalt Geisenheim.

Zusätzlich wurden 26 Weißweine der Rebsorte Riesling und 7 Rotweine der Rebsorte Spätburgunder aus dem Fachgebiet Weinbau der Forschungsanstalt Geisenheim auf ihren Gehalt an Resveratrol-Derivaten untersucht.

3.10 Resveratrol-Derivate in Weinen aus *botrytisierten* Trauben

Bereits in früheren Untersuchungen (JEANDET ET AL. 1995) wurde gezeigt, dass erhöhte Infektion mit *Botrytis cinerea* zu einer Abnahme der Resveratrol-Konzentration in den Weintrauben führt. ADRIAN ET AL. 1998 folgerten, dass *Botrytis* ein *Laccase*-ähnliches Enzym, eine Stilben-Oxidase, produziert, die zur Oxidation von Resveratrol in den Weintrauben führt. Trotzdem vermuten einige Autoren (LOIBL 1999), dass in Weinen aus Trauben mit stärkerem *Botrytis cinerea*-Befall und damit auch höherer Qualitätsstufen erhöhte Resveratrol-Konzentrationen nachweisbar sind.

In dieser Studie sollte daher untersucht werden, ob hoher Pilzdruck auch zu niedrigeren Resveratrol-Konzentrationen in Weißweinen führt. Da es weltweit nur drei wohlbekanntere Weinarten gibt, bei denen eine Infektion als Qualitätsmerkmal unerlässlich ist (deutsche Weine der höheren Prädikatsstufen „Auslese, Beerenauslese,

Eiswein, und Trockenbeerenauslese“, Tokaji Aszú aus Ungarn und Sauternes aus Frankreich), sollten 14 deutsche Weine der höheren Prädikatsstufen und 21 ungarische Weine aus dem Tokaji-Gebiet auf ihren Resveratrol-Gehalt und ihre antioxidative Kapazität hin untersucht werden. Die Weine aus dem Sauternes in Frankreich wurden aus finanziellen Gründen außen vorgelassen. Im Falle der Tokajier Weine wurden sowohl die hohen Qualitätsstufen „Aszú 5-6 puttonyos“ und „Esszencia“ als auch die Grundweine und Weine der Qualitätsstufen „Szamorodni“ und „Forditás“ untersucht. Die untersuchten ungarischen Weine stammten von dem Weingut László Pincészet (Táallyá, Ungarn). Zur Herstellung der ungarischen Weine s.u. Der Vollständigkeit halber wurden auch sieben deutsche Rotweine höherer Qualitätsstufen untersucht.

Herstellung von Tokaji Aszú

An dieser Stelle ist es angebracht, einige Worte über die Herstellung der Tokajier Weine zu verlieren. Das Anbaugebiet „Tokaj-Hegyalja“ liegt im Nordosten Ungarns und umfasst ca. 275 km². Die erste schriftliche Erwähnung der Weinberge von Tokaj-Hegyalja erfolgte im Jahre 1252. Früher wurden in diesem Gebiet 130 verschiedene Rebsorten angebaut; heute sind es nunmehr nur noch vier: Den größten Anteil (70%) trägt dabei die Rebsorte ***Furmint*** (deutsch: Mosler), die ein einzigartiges Bukett und Säurespektrum aufweist und somit die Weine in entscheidender Form in Geruch und Geschmack prägt. Die nächst häufige Rebsorte ist der ***Hárslevelü*** (Lindenblättriger) mit 28%. Der Wein dieser Rebsorte ist süß-herb, aromatisch und würzig. Den Rest (1-2%) machen die Rebsorten ***Sárgamuskotály*** (Gelber Muskateller) und ***Oremus*** aus, wobei der ***Oremus*** mittlerweile sehr selten geworden ist.

Entscheidend für den Charakter der Tokaji-Weine ist das Klima. Während die Sommer in Tokaj-Hegyalja weniger heiß sind, ist es in den Herbstmonaten sehr lange sonnig. Die während des Reifevorganges der Beeren vorkommenden Regenfälle werden durch Sonnenschein abgelöst, wobei sich ein feucht-warmes Klima ergibt, was für das Wachstum des Pilzes ***Botrytis cinerea*** optimal geeignet ist. Eine wichtige feuchtigkeitsspendende Rolle haben auch die beiden Flüsse Bodrog und Tisza (Theiß), die das Tokaji-Gebiet durchfließen. Werden die Trauben nun von ***Botrytis*** befallen, kommt es zum Einsetzen der Edelfäule. Die Trauben trocknen aufgrund der weich werdenden Beerenhaut ein, der Zuckergehalt erhöht sich dabei auf 50 – 70%. Schließlich wird der Zustand der Aszú- (Ausbruch-)Beeren erreicht.

Tokaji Aszú

Die Aszú-Beeren werden in speziellen Maschinen zerquetscht und eingeteigt. Dann wird zu einem sog. „Göncer Faß“ (= 136,5 L) Most des gleichen Jahrgangs und Rebsorte eine bestimmte Anzahl (3-6) von Butten („puttony“ = 20-25 kg) des Aszú-Teiges zugefügt. Nach einer Standzeit von 12 - 48 Stunden wird der Trub abgetrennt und der Wein vergoren. Schließlich muss er noch 3 - 4 Jahre im Holzfass reifen, bevor er in den Verkauf gelangen kann. Man erhält so ***Tokaji Aszú*** mit 3 - 6 ***puttony***.

Szamorodni

Szamorodni (polnisch: „so wie gewachsen“) wird hauptsächlich in „schlechten“ Jahren erzeugt, wenn nicht genug Aszú-Trauben entstehen. Sowohl „normale“ als auch *botrytisierte* Trauben werden dann zusammen wie bei der normalen Weinherstellung behandelt (Standzeit der Maische: 12 - 48 Stunden). Nach erfolgter Gärung muss auch Szamorodni 2 - 3 Jahre im Holzfass lagern, bevor er verkauft werden darf.

Fordítás

Fordítás (= Wendung) wird erzeugt, indem die bereits ausgepressten Aszú-Trauben erneut auf Most aufgegossen werden. Auch hier erfolgt eine Standzeit von 12 - 48 Stunden, danach wird vergoren. Der fertige Wein wird ebenfalls ca. 3 Jahre im Holzfass gelagert.

Esszencia

Eine besondere Köstlichkeit ist die sog. *Esszencia* (Essenz). Sie wird ebenfalls aus Aszú-Beeren hergestellt, die in einem offenen Bottich allein durch ihr Eigengewicht ausgepresst werden. Die so gewonnene sirupöse Flüssigkeit ist an sich schon die Essenz. Diese wurde und wird aufgrund ihres hohen Gehaltes an Mineralstoffen, Säuren und Zucker auch in Apotheken als Medikament für Rekonvaleszenten verkauft. Der Preis liegt dabei allerdings sehr hoch (0,5 L kosten ca. HUF 70.000,- bzw. DM 530,-).

3.11 Resveratrol-Derivate und Polyphenole in deutschen Traubensäften

Während das Vorkommen von Resveratrol in Weinen bereits sehr gut untersucht ist (VRHOVSEK ET AL. 1996; POUR NIKFARDJAM ET AL. 1999), ist über die Resveratrol-Gehalte von Traubensäften bislang nur wenig bekannt (SOLEAS ET AL. 1995; ROMERO-PÉREZ ET AL. 1999; RIBEIRO DE LIMA ET AL. 1999). Es stellte sich nun die Frage, ob Traubensäfte vergleichbare Konzentrationen, wie die Weine, an den genannten Derivaten aufweisen. Hierfür war eine Bestandsaufnahme der im Handel erhältlichen Säfte notwendig. Gleichzeitig sollte festgestellt werden, ob über das Resveratrol-Muster evtl. ein Verschnitt-Nachweis von rotem mit weißem Traubensaft möglich ist.

Hierzu wurden 33 Säfte des Handels als Bestandsaufnahme auf ihren Gehalt an Resveratrol-Derivaten untersucht. Parallel dazu wurde aus sieben Rebsorten unter Praxisbedingungen im Kleinmaßstab sortenreiner Traubensaft hergestellt. Zusätzlich wurden drei rebsortenreine Traubensäfte mit bekanntem Herstellungsverfahren aus einem Großbetrieb analysiert, um den Einfluss großindustrieller Verfahren auf den Resveratrol-Gehalt zu untersuchen.

Neben dem Gehalt an Resveratrol-Derivaten wurde auch das Polyphenolmuster mittels HPLC, der Gesamtphenolgehalt (n. FOLIN-CIOCALTEU) und die antioxidative Kapazität gemessen.

Herkunft & Herstellung der untersuchten Säfte

Handelssäfte

Die 33 Handelssäfte wurden im LEH und im Getränkefachhandel im Rheingau gekauft.

rebsortenreine Säfte (Großbetrieb)

Mehrere rebsortenreine Säfte der roten Rebsorten Labrusco, Merlot und Rabosa wurden aus der laufenden Produktion von der Firma Zipperle (Meran, Italien) zur Verfügung gestellt. Die Trauben wurden nach dem Entrappen gemahlen, die Maische auf 50 °C erhitzt und nach Maischeenzymierung (Standzeit: 90 min) gepresst und pasteurisiert.

Herstellung der rebsortenreinen Säfte

Jeweils 20 kg Trauben der weißen Rebsorten Riesling, Silvaner und Müller-Thurgau, sowie der roten Rebsorten Dunkelfelder, Portugieser, Spätburgunder und Rotberger wurden vom Fachgebiet Rebenzüchtung und Rebenveredlung der Forschungsanstalt Geisenheim zur Verfügung gestellt.

Die Herstellung der Säfte erfolgte im Fruchtsaftbetrieb des Fachgebietes Weinanalytik & Getränkeforschung der Forschungsanstalt Geisenheim. Die Trauben wurden mittels einer Flügelwalzenmühle (Fa. Hellmann) gemahlen.

Im Falle der **weißen Traubensorten** wurde die Maische mittels einer 20L-Hydropresse (Fa. Speidel) bis zu 3 bar gepresst. Der erhaltene Most wurde dann zum Absitzen von größeren Trubteilchen eine halbe Stunde stehen gelassen und danach abdekantiert. Anschließend erfolgte eine Zugabe von 300 g/hl Bentonit (Nacalit®, Fa. Erbslöh, Geisenheim). Nach 1 h wurde über einen Faltenfilter abfiltriert und mit 130 ml/hl Kieselsol (Blankasit®, Fa. Erbslöh, Geisenheim) und 13.0 g/hl Gelatine (Gelita-Klar®, Fa. Erbslöh, Geisenheim) geschönt. Nach einer weiteren Stunde erfolgte eine Grobfiltration über Faltenfilter, dann über Schichtenfilter (K 300, Fa. Seitz) in 0.7 L-VdF-Flaschen und Pasteurisation bei 87 °C über eine halbe Stunde. Die Flaschen wurden bei ca. 14 °C im Dunkeln bis zur Analyse gelagert.

Im Falle der **roten Rebsorten** fand eine Maischeerhitzung auf 85 °C statt, um die Anthocyane aus der Schale freizusetzen. Die Farbextraktion war so gut, dass auf den zusätzlichen Einsatz von Maischeenzymen verzichtet wurde. Die Maische wurde mittels einer 20L-Hydropresse (Fa. Speidel) bis zu 3 bar gepresst und der Most zum Absitzen von Trubteilchen eine halbe Stunde stehen gelassen. Es folgte eine Grobfiltration über Faltenfilter und danach über Schichtenfilter (K 300, Fa. Seitz) in 0.7 L-VdF-Flaschen. Diese wurden ebenfalls bei 87 °C eine halbe Stunde lang pasteurisiert und bis zur Analyse bei 14 °C im Dunkeln gelagert.

Nach jedem Verfahrensschritt erfolgte jeweils eine Probenahme. Diese Probe wurde zur Vermeidung von oxidativen Veränderungen stummgeschwefelt (Zugabe von 1 g/L SO₂) und bis zur Untersuchung bei -20 °C gelagert.

3.12 Salicylsäure in deutschen Mosten und Weinen

In der Literatur finden sich sehr unterschiedliche Aussagen über die Salicylsäure-Gehalte von Mosten und Weinen. Die einzelnen Werte können dabei um mehr als

den Faktor 100 variieren (vgl. 2.4.3 Salicylsäure). Da Salicylsäure mittlerweile auch vermehrtes Interesse bei der Erzeugung der sog. *Systemic Acquired Resistance* erfährt (DURNER ET AL. 1997), sollte untersucht werden, inwieweit sich der Einsatz von Salicylsäure als Spritzmittel auf evtl. Salicylsäure-Rückstände im Most und Wein auswirkt. Es sollte daher geklärt werden, ob es durch den Genuss von Wein zu einer erhöhten Aufnahme an Salicylsäure kommen kann und ob die in der Literatur berichteten hohen Werte auch in deutschen Weinen gefunden werden können. Zunächst sollte eine Bestandsaufnahme der Salicylsäure-Gehalte deutscher Weine durchgeführt werden. Hierzu wurden 23 Weine aus sechs deutschen Anbaugebieten auf ihren Gehalt an Salicylsäure untersucht. Zusätzlich wurden zehn Most- und sechs Wein-Proben untersucht, die im Traubenstadium zur Bekämpfung von falschem Mehltau (*Plasmopara viticola*) mit Salicylsäure gespritzt wurden. Die Trauben stammten aus den Anbaugebieten Rheingau und Baden, wobei drei verschiedene Anbaumethoden zum Einsatz kamen:

- *ökologisch* (gemäß EU-Richtlinie EC 2092/91 für den ökologischen Anbau),
- ökologisch mit der Substitution von Kupfer durch Salicylsäure,
- *integriert* (Einsatz von chemischen Fungiziden).

Die Salicylsäure (99,82%ig, Merck, Darmstadt) wurde in wässriger Lösung ausgebracht und 1997 an den Rebsorten Riesling und Müller-Thurgau, sowie 1998 an den Rebsorten Riesling und Spätburgunder getestet. Die gesamt-applizierte Menge an Salicylsäure betrug im Jahr 1997 2,76 kg/ha für Riesling (8 Behandlungen à 0,18-0,36 kg/ha) und 4,2 kg/ha für Müller-Thurgau (13 Behandlungen à 0,18-0,48 kg/ha). 1998 wurden 2,86 kg/ha für Riesling (8 Behandlungen à 0,18-0,48 kg/ha) und 4,2 kg/ha für Spätburgunder (12 Behandlungen à 0,18-0,48 kg/ha) verwendet. Zusätzlich wurden Weine aus Züchtungsversuchen der Forschungsanstalt Geisenheim, Fachgebiet Weinbau der Rebsorten Cabernet Sauvignon, Dornfelder, Dunkelfelder, Frühburgunder und Spätburgunder auf ihren Salicylsäure-Gehalt untersucht. Die Mostproben wurden bis zur Analyse bei -20°C , die Weine bei 13°C gelagert.

3.13 Procyanidine in Traubenkernölen

Traubenkernöle und Traubenkernextrakte erfahren aufgrund ihres hohen Polyphenolgehaltes in jüngster Zeit verstärktes Interesse. Innerhalb dieser Studie sollte daher untersucht werden, ob Traubenkernöle tatsächlich hohe Gehalte an Polyphenolen (Proanthocyanidinen) aufweisen. Diese Gehalte sollten dann mit einem selbst hergestellten Traubenkernextrakt verglichen werden, um den Übergang der Proanthocyanidine aus den Traubenkernen in das entsprechende Öl beurteilen zu können.

Zur Untersuchung standen 6 Traubenkernölen aus dem Warensortiment der Firma VITIS-ÖLMÜHLE KG aus Trittenheim. Die Öle wurden auf ihr Proanthocyanidin-Muster mittels NP-HPLC und ihren Proanthocyanidin-Gehalt mittels einer photometrischen Methode (vgl. 4.1.6 Bestimmung des Proanthocyanidingehaltes mittels Butanol/HCl-Reagenz) untersucht.

4 Analysenmethoden

4.1 Polyphenolanalytik

4.1.1 Polyphenolmuster mittels RP-HPLC

Die Bestimmung des Polyphenolmusters und der Polyphenolgehalte in den untersuchten Proben erfolgte nach der Methode von RECHNER ET AL. 1998.

Standardabweichung und Nachweisgrenzen

Die Bestimmung der Standardabweichung erfolgte durch fünfmaliges Injizieren von 10 µl einer Standardlösung einzelner Polyphenole. Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen wurden durch eine Verdünnungsreihe der Standardlösungen bei einem Injektionsvolumen von 10 µl bestimmt. Als Bestimmungsgrenze wurde in Übereinstimmung mit HUBER (1993) ein Signal-Rausch-Verhältnis von ca. 10:1 angenommen, als Nachweisgrenze ein Signal-Rausch-Verhältnis von ca. 3:1.

Standardabweichung der Bestimmung (n = 5): ± 2%

Tabelle 19: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen einiger Polyphenole bei einem Injektionsvolumen von 10 µl

	Nachweisgrenze [mg/L]	Bestimmungsgrenze [mg/L]
Flavan-3-ole (280 nm)	1,0	2,0
Kaffeesäure (320 nm)	0,5	1,0
Quercetin (280 nm)	0,2	0,5
Malvidin-3-glucosid (525 nm)	1,0	2,0

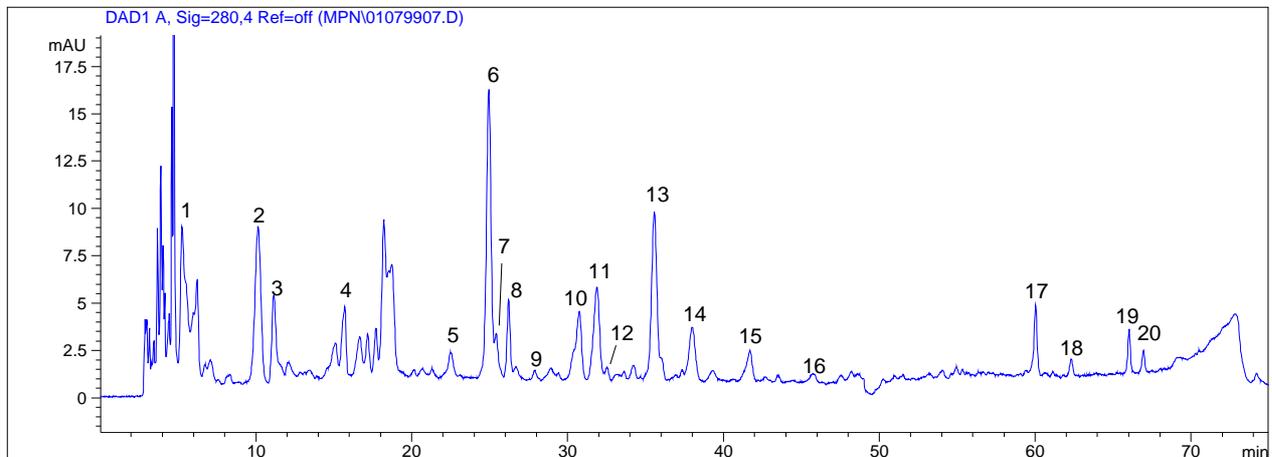
Identifizierung & Quantifizierung

Zur Identifizierung der Polyphenole wurde die Retentionszeit im Vergleich mit Standardsubstanzen und der Vergleich der UV/Vis-Spektren herangezogen. Die Auswertung und Quantifizierung erfolgte nach Einpunktkalibrierung über Standardsubstanzen mittels der Software HPChemStation (Version 5.04). Bei Substanzpeaks, für die keine Standardsubstanz kommerziell erhältlich war, erfolgte die Identifizierung und Zuordnung über Literaturvergleich und Quantifizierung als entsprechend unkonjugiertes Phenol. Die nicht kommerziell erhältlichen Phenole und die entsprechende Literaturstelle, mittels derer die Zuordnung im Chromatogramm erfolgte, ist in Tabelle 20 angegeben.

Tabelle 20: Übersicht der kommerziell nicht erhältlichen Phenole und der entsprechenden Literaturstelle und der Quantifizierungssubstanz

Substanz	Literaturstelle	quantifiziert als
Caftarsäure	RITTER 1994	Kaffeesäure
GRP	CHEYNIER ET AL. 1988	Kaffeesäure
p-CGT	ROGGERO ET AL. 1991	Coumarsäure
Coutarsäure	RITTER 1994	Coumarsäure
Fertarsäure	RITTER 1994	Ferulasäure

Ein Beispielchromatogramm eines Silvaner-Weißweines bei 280 nm ist in der folgenden Abbildung wiedergegeben.



1 Gallussäure, **2** polymere Procyanidine (\geq Trimere), **3** Hydroxytyrosol, **4** Protocatechuesäure, **5** Tyrosol, **6** Caftarsäure, **7** Catechin, **8** GRP, **9** Procyanidin B₂, **10** p-CGT, **11** Kaffeesäure, **12** Epicatechin, **13** Coutarsäure, **14** Fertarsäure, **15** p-Coumarsäure, **16** Ferulasäure, **17** Quercetin-3-glucosid, **18** Quercetin, **19** *trans*-Resveratrol, **20** *cis*-Resveratrol

Abbildung 14: HPLC-Chromatogramm (280 nm) eines Silvaner Weißweines

4.1.2 *trans*-Resveratrol mittels RP-HPLC nach SPE

Die Bestimmung von *trans*-Resveratrol erfolgte nach der Methode von MATTIVI (1993).

Identifizierung & Quantifizierung

Zur Identifizierung des *trans*-Resveratrols wurde die Retentionszeit der Standardsubstanz herangezogen. Die Auswertung und Quantifizierung erfolgte nach Aufstellung einer Kalibrationsgeraden (0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 und 10,0 mg/L *trans*-Resveratrol) mittels der Software HPChemStation (Version 5.04).

Reproduzierbarkeit & Wiederfindung (HPLC)

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurde eine Standardlösung von 5,0 mg/L *trans*-Resveratrol 5mal chromatographiert. Dabei ergaben sich die folgenden Werte:

Tabelle 21: Reproduzierbarkeit der HPLC bei einer Standardlösung von 5 mg/L (n = 5)

Substanz	Mittelwert [mg/L]	Standardabweichung	Varianz
<i>trans</i> -Resveratrol	5,03	0,06	0,0039

Reproduzierbarkeit & Wiederfindung (SPE an RP-18-Kartuschen)

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit und Wiederfindung der SPE-Methode an den RP-18-Kartuschen wurden eine Eichlösung von 5,0 mg/L, ein Rotwein und ein Rotwein mit 5,0 mg/L Zusatz an *trans*-Resveratrol je 5mal aufgearbeitet und analysiert. Dabei ergaben sich die folgenden Werte.

Tabelle 22: Reproduzierbarkeit und Wiederfindung bei einem Rotwein nach Standardaddition nach SPE an RP-18-Kartuschen (n = 5)

Probe	Mittelwert [mg/L]	Standardabweichung	Varianz	Wiederfindung [%]
<i>trans</i> -Resveratrol-Standard	4,92	0,095	0,009	98,4 ± 1,9
Rotwein	2,09	0,034	0,001	-
Rotwein + 5,0 mg/L Standard	6,93	0,119	0,014	97,6 ± 1,7

Ein Beispielchromatogramm (310 nm) eines mittels SPE aufgearbeiteten Spätburgunder-Rotweines ist in der folgenden Abbildung zu sehen.

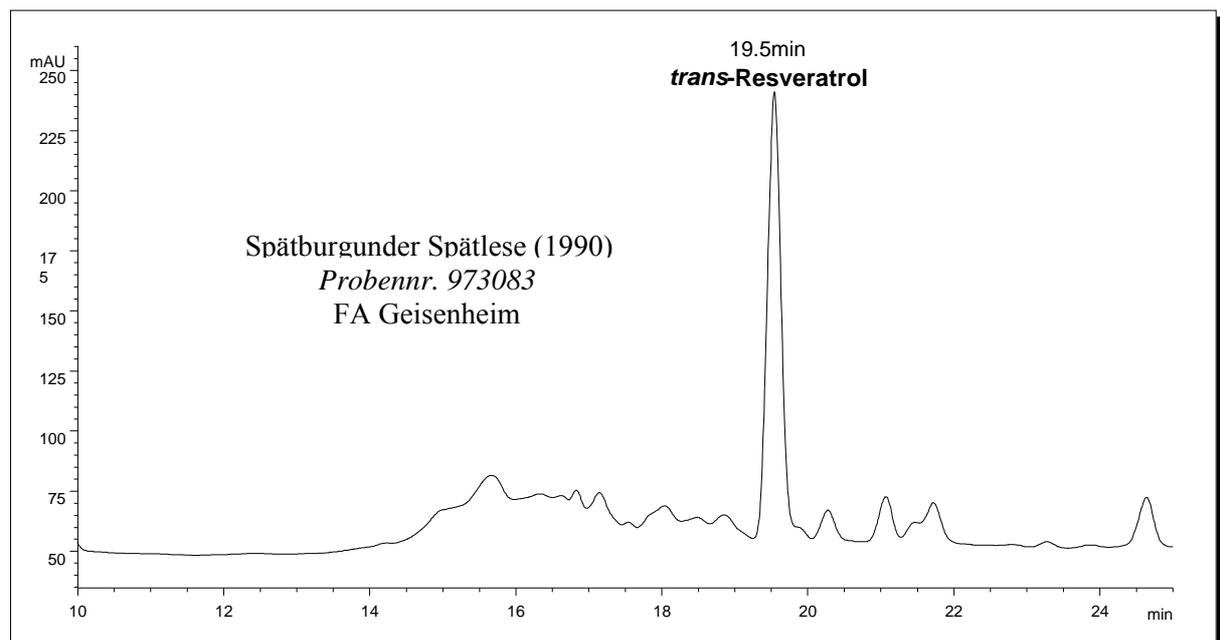


Abbildung 15: HPLC-Chromatogramm (310 nm) eines Spätburgunder-Rotweines nach SPE an RP-18-Kartuschen

4.1.3 Resveratrol und -Derivate mittels RP-HPLC

Chemikalien und Geräte

Acetonitril (HPLC-Qualität)

Essigsäure (HPLC-Qualität)

Ethanol vergällt

trans-Resveratrol
trans-Piceid
 Wasser (doppelt entmineralisiert)

HPLC-Bedingungen

Pumpe: Hewlett Packard HP 1090 Series II HPLC System
 Detektor: Hewlett Packard HP 1090 Series II HPLC System
 Wellenlänge: 310 nm (*trans*-Isomere), 286 nm (*cis*-Isomere), 525 nm (Anthocyanen)
 DAD-Scan: 220 – 600 nm
 Druck: 175 bar
 Fluss: 1,0 ml/min
 Säule: FLUOFIX® 120 E; 250 x 4.6 mm i. D., 5 µm, NEOS Company Ltd., Kobe, Japan
 Säulenofen: Hewlett Packard HP 1090 Series II HPLC System
 Temperatur: 20 °C
 Injektion: Hewlett Packard HP 1090 Series II HPLC System
 Injektionsvolumen: 25 µl
 Eluent: A) Wasser / Essigsäure (900/52.6) (v/v); pH = 2,4
 B) FM A / Acetonitril (200/800) (v/v)

Gradientenprogramm

time [min]	A [%]	B [%]
0,0	82	18
10,0	82	18
17,0	77	23
21,0	75	25
27,0	68	32
30,0	0	100
40,0	0	100
40,1	82	18
55,0	82	18

Identifizierung & Quantifizierung

Zur Identifizierung von Chromatogrammpeaks wurde die Retentionszeit der Standardsubstanzen herangezogen. Die Auswertung und Quantifizierung erfolgte nach Aufstellung einer Kalibrationsgeraden (0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 und 10,0 mg/L *trans*-Piceid/-Resveratrol) mittels der Software HPChemStation (Version 5.04). Die Identifizierung der *cis*-Isomeren erfolgte a) über Spektrenvergleich mit der Literatur (TRELA ET AL. 1996) und b) durch Isomerisierung der *trans*-Standards im UV-Licht (Sonnenlicht) zum jeweiligen *cis*-Isomeren (LAMUELA-RAVENTÓS ET AL. 1998). Die Quantifizierung der *cis*-Formen erfolgte anhand der molaren Extinktionskoeffizienten, nach denen die *cis*-Isomeren bei 310 nm 3,67 mal schwächer absorbieren als

die entsprechenden *trans*-Formen (TRELA ET AL. 1996). In den meisten Arbeiten erfolgt die Quantifizierung der *cis*-Isomeren allein über die Isomerisierung der *trans*-Form. In eigenen Versuchen entstand bei der Isomerisierung im Sonnenlicht jedoch nie nur reines *cis*-Produkt, sondern auch unerwünschte Nebenprodukte. durch Hydrolyse des *cis*-Piceids zum entsprechenden Aglykon (*cis*-Resveratrol), so dass die Quantifizierung aufgrund der nicht vollständigen Umsetzung über diese Methode nicht herangezogen werden konnte. Sie wurde daher mittels der molaren Extinktionskoeffizienten wie oben beschrieben durchgeführt.

Reproduzierbarkeit & Wiederfindung (HPLC)

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurde eine Standardlösung von 5,0 mg/L *trans*-Piceid bzw. -Resveratrol 5mal chromatographiert. Dabei ergaben sich die folgenden Werte:

Tabelle 23: Reproduzierbarkeit der HPLC bei Standardlösungen der Konzentration 5 mg/L (n = 5)

Substanz	Mittelwert [mg/L]	Standardabweichung	Varianz
<i>trans</i> -Piceid	4,94	0,16	0,0263
<i>trans</i> -Resveratrol	5,03	0,06	0,0039

Reproduzierbarkeit & Wiederfindung

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit und Wiederfindung der HPLC-Methode wurden eine Eichlösung von 5,0 mg/L, ein Rotwein und ein Rotwein mit 5,0 mg/L Zusatz an *trans*-Piceid bzw. -Resveratrol je 5mal analysiert. Dabei ergaben sich die folgenden Werte.

Tabelle 24: Reproduzierbarkeit und Wiederfindung bei einem Rotwein nach Standardaddition von 5,0 mg/L (n = 5)

Probe	Mittelwert [mg/L]	Standardabweichung	Varianz	Wiederfindung [%]
<i>trans</i> -Piceid-Standard	4,94	0,16	0,0263	-
<i>trans</i> -Resveratrol-Standard	5,03	0,06	0,0039	-
Rotwein (<i>trans</i> -Piceid)	3,32	0,079	0,0627	-
Rotwein (<i>trans</i> -Resveratrol)	1,72	0,052	0,0027	-
Rotwein + 5 mg/L Piceid	7,82	0,228	0,0520	93,9 ± 2,7
Rotwein + 5 mg/L Resveratrol	6,45	0,258	0,066	94,8 ± 3,8

Die folgende Abbildung zeigt ein Beispielchromatogramm eines Spätburgunder Rotweines bei 310 nm.

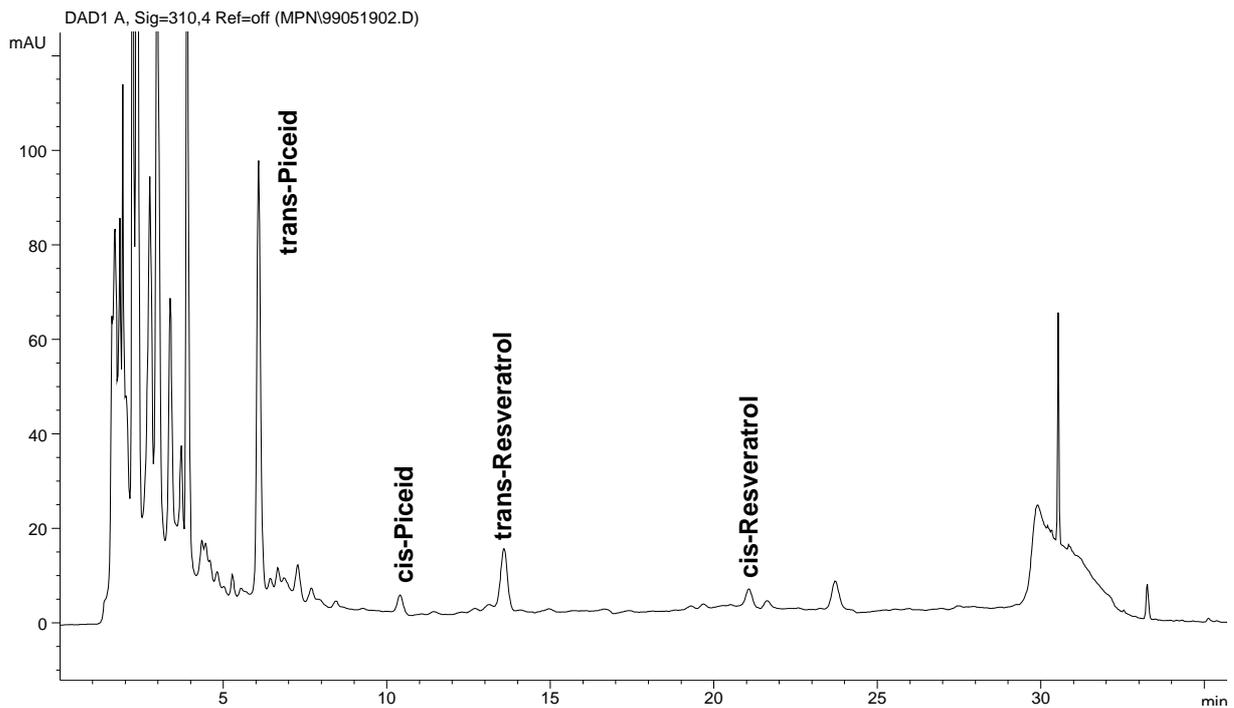


Abbildung 16: HPLC-Chromatogramm (310 nm) eines Spätburgunder Rotweines

4.1.4 Salicylsäure mittels RP-HPLC

Chemikalien

Acetonitril (HPLC-Qualität)

Elutionsgemisch (Chloroform/Methanol, 90:10, v/v)

Extrelut® 20

HCl konz.

NaCl

Salicylsäure

Wasser (doppelt entmineralisiert)

Geräte

Extrelut-Säulen (20 ml) incl. Fritten und Spritzenkanülen

Rotationsverdampfer

Rundkolben (100 ml)

Probenaufarbeitung

Die geringen Gehalte von Weinen an Salicylsäure und die Notwendigkeit einer Vorreinigung zum Schutz der HPLC-Säulen machten eine Aufarbeitung unumgänglich. Hierzu empfahl sich die Verwendung von Extrelut® 20. Eine 20 ml-Polypropylensäule wurde mit den zugehörigen Glasfaserfiltern versehen und der Auslauf mit einer Spritzenkanüle verengt. In die Säule wurde ein Beutel Extrelut® 20 gefüllt. Dieses wurde vor der Probenaufgabe mit Acetonitril gereinigt und getrock-

net, um evtl. vorhandene Rückstände zu entfernen. Hierzu wurden 50 ml Acetonitril durch die Säule laufen gelassen und die Säule danach in einem Trockenschrank mit Abzug getrocknet. Lagen Rotweine zur Analyse vor, wurde das Extrelut-Material vor der Reinigung mit 5 g NaCl vermengt, um die Absorption der Anthocyane und anderer störender Phenole zu erleichtern. Damit konnten die Anthocyane fast vollständig aus dem resultierenden Extrakt herausgehalten werden.

Zur Aufkonzentrierung der Salicylsäure wurden 20 ml Wein mit konz. HCl auf pH 2 eingestellt und auf die trockene Extrelut-Säule gegeben. Das Endvolumen durfte dabei 22 ml nicht überschreiten, da ansonsten die Säule durchbrach.

Etwa 15 min nach der Aufgabe des Weines wurde die Salicylsäure mittels 50 ml Elutionsgemisch in einen 100 ml-Rundkolben eluiert. Das gewonnene Eluat wurde am Rotationsverdampfer bei 30 °C vorsichtig zur Trockne eingengt und in 1 ml Wasser aufgenommen (= 20fache Aufkonzentrierung). Von dieser Lösung wurden 10 µl in die HPLC injiziert.

HPLC-Bedingungen

Pumpe:	Merck L-6200 Intelligent Pump
Detektor:	Shimadzu SPD-10AVvp UV/VIS-Detektor
Wellenlänge:	235 nm
DAD:	Waters 991 Photodiode Array Detector (190-400 nm Scan, 235 nm Baseline)
Autosampler:	Merck AS-2000A mit 100 µl Loop
Injektionsvolumen:	10 µl
Säule:	Merck LiChroCart Superspher 60 RP-select B, 250 x 4 mm, 5 µm
Säulenofen:	Biorad Column Heater, 50 °C
Fließmittel:	0,025 M Phosphatpuffer (pH 2,0)/Acetonitril (85:15) (v/v)
Fluss:	1,0 ml/min
Druck:	175 bar

Identifizierung & Quantifizierung

Zur Identifizierung der Salicylsäure wurde die Retentionszeit der Standardsubstanz und das UV/Vis-Spektrum des Diodenarraydetektors herangezogen (vgl. Abbildung 17).

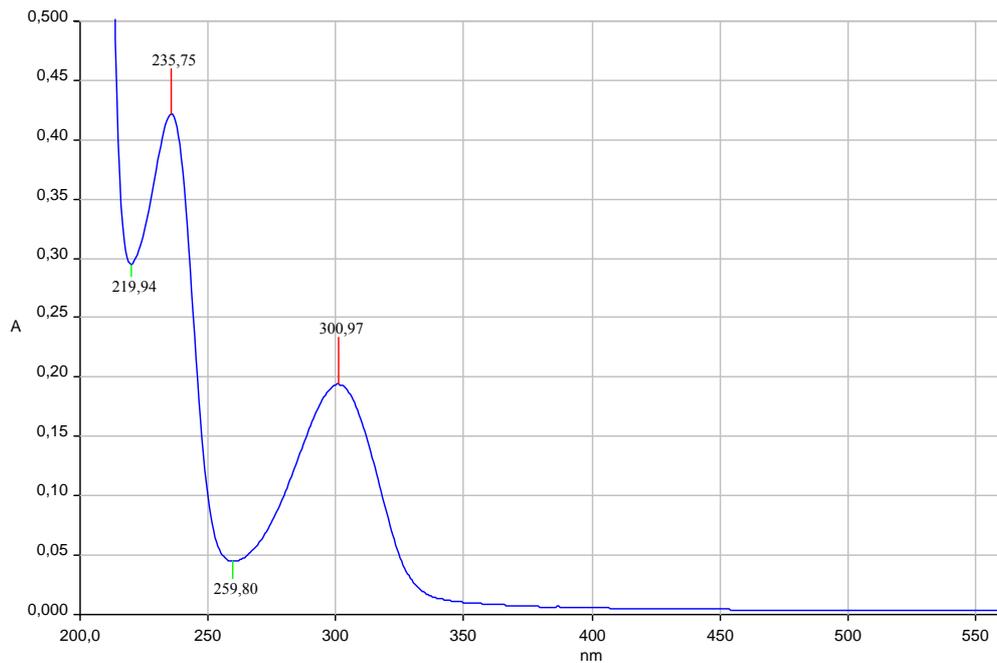


Abbildung 17: UV/Vis-Spektrum von Salicylsäure in Fließmittel

Die Quantifizierung erfolgte durch externe Standards. Zur Erstellung der Kalibrationsgeraden wurden folgende Standardlösungen in Fließmittel angesetzt: 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 und 10,0 mg/L Salicylsäure. Von diesen Lösungen werden jeweils 10 μ l in die HPLC injiziert. Die Auswertung und Quantifizierung erfolgte mittels der Software HPChemStation (Version 5.04).

Reproduzierbarkeit & Wiederfindung (HPLC)

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurde eine Standardlösung von 0,15 mg/L Salicylsäure 4mal chromatografiert. Dabei ergaben sich die folgenden Werte:

Tabelle 25: Reproduzierbarkeit und Wiederfindung der HPLC-Methode bei einem Salicylsäure-Standard von 0,15 mg/L, n = 4

Substanz	Mittelwert [mg/L]	Standardabweichung	Varianz
Salicylsäure	0,14	0,01	0,003

Reproduzierbarkeit & Wiederfindung

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit und Wiederfindung der HPLC-Methode wurden eine Eichlösung von 0,15 mg/L, ein Weißwein und ein Weißwein mit 0,15 mg/L Zusatz an Salicylsäure je 5mal analysiert. Dabei ergaben sich die folgenden Werte.

Tabelle 26: Reproduzierbarkeit und Wiederfindung bei einem Weißwein nach Standardaddition von 0,15 mg/L (n = 4)

Probe	Mittelwert [mg/L]	Standardabweichung	Varianz	Wiederfindung [%]
Salicylsäure	0,14	0,01	0,0263	-
Weißwein	< 0,01	0,003	0,0001	-
Weißwein + 0,15 mg/L	0,14	0,01	0,0038	92 ± 7,5

Die folgende Abbildung zeigt ein Beispielchromatogramm bei 235 nm eines Weißweines mit 0,15 mg/L Salicylsäure.

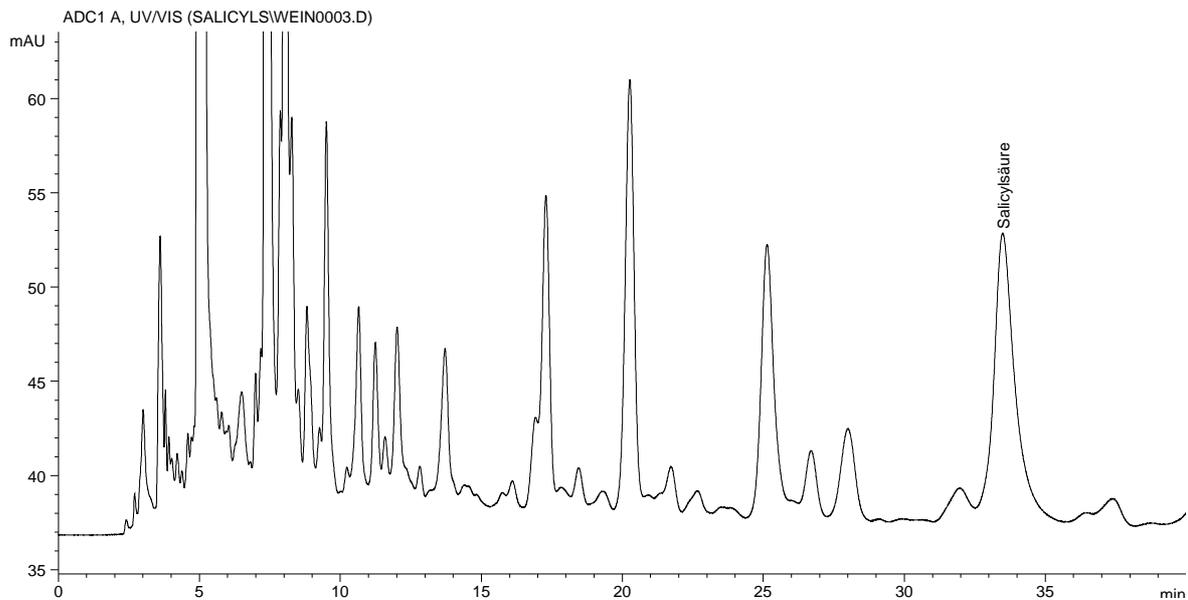


Abbildung 18: HPLC-Chromatogramm (235 nm) eines Weißweines mit 0,15 mg/L Salicylsäure

4.1.5 Proanthocyanidin-Muster mittels NP-HPLC

Das Proanthocyanidin-Muster wurde nach einer modifizierten Methode von LAZARUS ET AL. 1999 bestimmt. Hierbei konnten die Proanthocyanidine allerdings lediglich in die jeweiligen Substanzgruppen aufgetrennt werden. Eine Auftrennung in die Einzelsubstanzen war nicht möglich.

Chemikalien und Geräte

Aceton

C-18 Kartuschen, 500 mg, 10 ml (Fa. Separtis)

Dichlormethan (HPLC-Qualität)

Essigsäure (HPLC-Qualität)

Methanol (HPLC-Qualität)

Wasser (doppelt entmineralisiert)

Probenvorbereitung

Eine C18-Kartusche (500 mg, 10 ml) wurde mit je 5 ml MeOH und Wasser konditioniert. Nach der Aufgabe der zu untersuchenden Flüssigkeit wurden Säuren, Zucker und andere die Chromatographie störenden Stoffe mit Wasser ausgewaschen, die Kartusche vorsichtig im Vakuum getrocknet und die Procyanidine dann mit essig-

saurem Aceton (0,5% Essigsäure) eluiert. Diese Lösung wurde am Rotationsverdampfer bei max. 35 °C vorsichtig zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde je nach vermutetem Proanthocyanidingehalt in 1 oder 2 ml essigsäurem Aceton aufgenommen und nach Membranfiltration (0,45 µm) in die HPLC injiziert.

HPLC-Bedingungen

Pumpe:	Merck Hitachi L-6200 Intelligent Pump
Detektor 1 (UV):	Shimadzu SPD-10AVvp UV/Vis-Detektor
Wellenlänge:	280 nm
Detektor 2 (FLD):	Merck Hitachi F-1050 Fluorescence Spectrometer
Excitation:	276 nm
Emission:	316 nm
Druck:	ca. 40 bar
Fluss:	1,0 ml/min
Säule:	LUNA-Silica, 250 mm x 4,6 mm, 5 µm (Fa. Phenomenex)
Säulenofen:	Merck Hitachi
Temperatur:	37 °C
Injektion:	manuell
Injektionsvolumen:	20 µl
Eluent:	A) CH ₂ Cl ₂ , MeOH, H ₂ O, HOAc (82:12:2:2) (v/v/v/v) B) MeOH, H ₂ O, HOAc (96:2:2) (v/v/v) C) MeOH, H ₂ O (98:2) (v/v/v)

Fließmittel C diente lediglich dem Spülen der Säule.

Gradientenprogramm

time [min]	A [%]	B [%]
0,0	100	0
30,0	83	17
45,0	69	31
50,0	12	88
50,1	100	0
75,0	100	0

Identifizierung & Quantifizierung

Die Identifizierung der Substanzgruppen erfolgte durch Vergleich der Retentionszeiten mit einem Standardgemisch, das freundlicherweise von der Firma MARS® (Effeem Corp. Europe, Niederlande) zur Verfügung gestellt wurde. Dieses enthielt sämtliche aus Kakaobohnen isolierten Procyanidine von den Monomeren bis zu den Dodecameren. Eine Quantifizierung der Proanthocyanidine konnte mit dieser Methode nicht vorgenommen werden, da hierbei nur Substanzgruppen aufgetrennt werden konnten und keine Einzelsubstanzen. Des Weiteren arbeitet der Fluoreszenzdetektor nur in einem sehr engen Bereich linear, so dass mit dieser Art der Detektion eine Quantifizierung schwer fällt.

Die folgende Abbildung zeigt das HPLC-Chromatogramm des Procyanidin-Standards aus Kakaobohnen bei 280 nm (oben) und die Spur des Fluoreszenzdetektors (276 nm Anregung, 316 nm Emission) (unten).

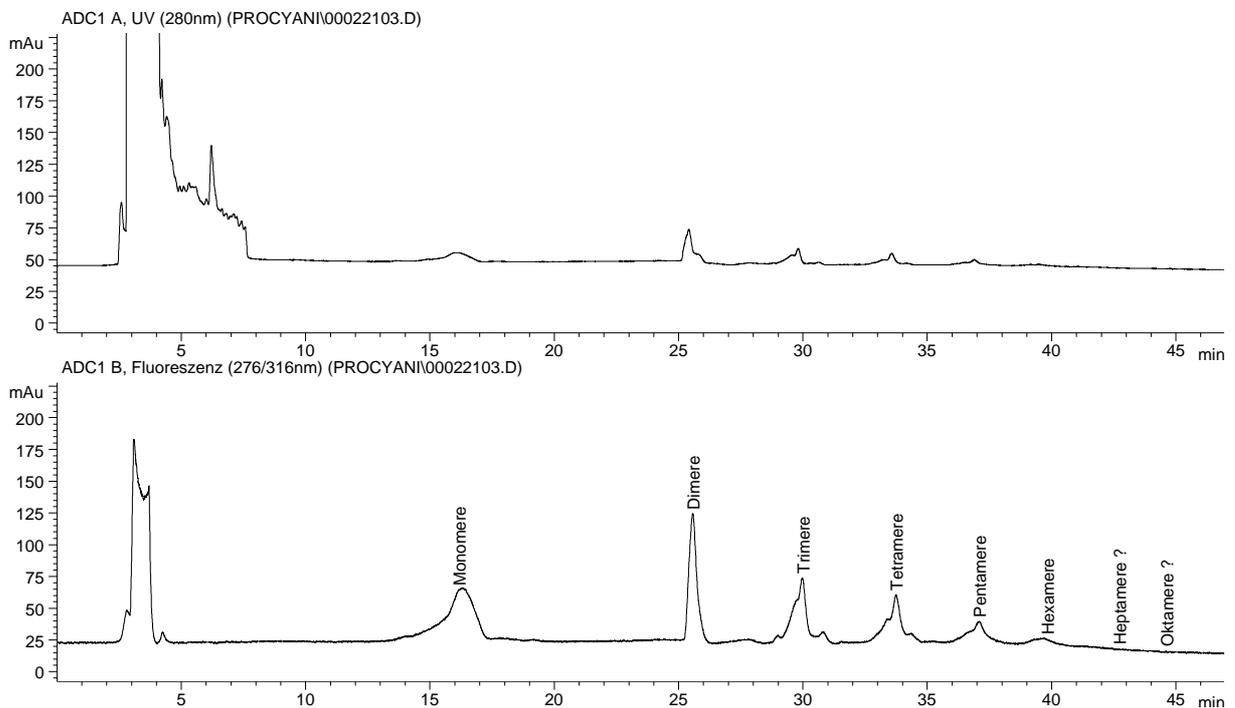


Abbildung 19: HPLC-Chromatogramm eines Procyanidin-Standards aus Kakaobohnen (UV 280 nm, oben; Fluoreszenz-Detektor 276/316 nm, unten)

Die geringen Konzentrationen an den höheren Procyanidinen (Heptamere und weitere) ließen eine eindeutige Zuordnung der Peaks nicht mehr zu, so dass im Regelfall nur oligomere Procyanidine bis zum Oktamer ausgewertet wurden.

4.1.6 Bestimmung des Proanthocyanidingehaltes mittels Butanol/HCl-Reagenz (nach WUCHERPFENNIG UND MILLIES 1973)

Chemikalien

Butan-1-ol
Salzsäure (konz.)

Geräte

Einwegküvetten (1 cm Schichtdicke)
Spektralphotometer
Verschließbare Reagenzgläser (15 ml)
Wasserbad

Ansetzen des Butanol/HCl-Reagenz

5 ml konz. HCl in einem 50 ml-Messkolben mit Butanol zur Marke auffüllen. Die Lösung muss täglich frisch angesetzt werden.

Durchführung

1 ml Probe wurden in einem verschließbaren Reagenzglas mit 9 ml Butanol/HCl-Reagenz versetzt und das Reagenzglas verschlossen. Die Lösung wurde auf dem Reagenzglasrüttler vermischt und dann 1,5 h in einem siedenden Wasserbad belassen. Nach dem Abkühlen und Temperieren auf 20 °C wurde die Probe am Photometer bei 550 nm gegen das Reagenz gemessen.

Berechnung

Der Gehalt der gemessenen Lösung an Proanthocyanidinen in [mg Cyanidin/L] errechnete sich dann nach folgender Formel:

$$c \text{ [mg/L]} = (A_{550\text{nm}} * M_{\text{Cyanidin}} * 10 * 1000 \text{ mg} / (\epsilon * d * 1 \text{ mol}))$$

- ϵ : molarer Extinktionskoeffizient von Cyanidin 17360 L*mol⁻¹*cm⁻¹
d: Schichtdicke der Küvette [cm]
M: Molmasse von Cyanidin (288 g/mol)
10: Umrechnung auf 1 L
1000: Umrechnung auf [mg/L]

Wurden feste Stoffe zur Analyse eingesetzt, musste die Einwaage entsprechend berücksichtigt werden.

4.1.7 Bestimmung des Gesamtphenolgehaltes nach FOLIN-CIOCALTEU

(modifizierte Vorschrift nach RITTER 1994 basierend auf der Methode von SINGLETON UND ROSSI 1965)

Die Ergebnisse wurden auf (+)-Catechin berechnet.

4.1.8 Extraktion von Polyphenolen aus Traubenkernölen

Zur Untersuchung von Traubenkernölen auf ihre Gehalte an Polyphenolen mussten diese zunächst aus dem jeweiligen Öl isoliert werden.

Chemikalien

- Aceton (HPLC-Qualität)
- Acetonitril
- Eisessig
- Ethanol (vergällt)

Hexan

Methanol (technisch & HPLC-Qualität)

Tween 20® (Polyoxyethylen-Sorbitan-Monolaureat)

Aufarbeitung

20 g Öl wurden in ein Zentrifugenglas abgewogen. Es wurden 20 ml eines Methanol/Wasser-Gemisches (80:20, v/v) und 500 µl Tween 20 zugesetzt und für 20 min ins Ultraschallbad gestellt (möglichst vollständige Emulgierung), anschließend 20 min bei 5000 RPM zentrifugiert. Die obere Phase wurde mittels Pasteurpipette abgetrennt; die Extraktion 2mal wiederholt, wobei bei jeder Extraktion erneut 500 µl Tween 20 zugesetzt wurden. Die vereinigten methanolischen Phasen wurden zum Ausfrieren der Ölphase über Nacht bei -20 °C gelagert.

Am folgenden Tag wurde die obere Phase mittels Pasteurpipette abgetrennt und am Rotationsverdampfer vorsichtig bis zur sirupösen Konsistenz eingengt. Der verbleibende Rückstand wurde in 20 ml Acetonitril aufgenommen und in einen Scheidetrichter überführt. Eventuelle in der Acetonitril-Phase vorhandenen Fettreste wurden mit 20 ml n-Hexan ausgeschüttelt, die n-Hexan-Phase danach verworfen. Die Acetonitril-Phase wurde am Rotationsverdampfer vorsichtig eingengt.

Zur Analyse der Procyanidine wurde der wasserfreie Acetonitril-Rückstand in wenig essigsäurem Aceton aufgenommen (Endvolumen: 2,5 ml) und nach Membranfiltration in die HPLC injiziert.

4.2 Bestimmung der antioxidativen Kapazität mit der TEAC-Methode

Prinzip der Methode

Das Prinzip der Methode beruht auf dem Vergleich der antioxidativen Kapazität eines wasserlöslichen Vitamin E-Derivates (Trolox®) mit der antioxidativen Wirkung der Probelösung. Durch Zugabe von Kaliumpersulfat zu einer Lösung aus ABTS wird das langlebige, grün-gefärbte Radikalkation $ABTS^{+•}$ gebildet, das bei 734 nm photometrisch gemessen werden kann. Antioxidantien verhindern die Bildung dieses farbigen Radikalkations. Da jeweils exakt 6 min nach der Zugabe von Wasserstoffperoxid die Extinktion der Lösung gemessen wird, kann die Verzögerung der Farbstoffbildung als Maß für die antioxidative Kapazität der Lösung angesehen und auf Trolox® bezogen werden.

Die TEAC-Methode existiert mittlerweile in zahlreichen Modifikationen (MILLER ET AL. 1993, MILLER ET AL. 1996, MILLER UND RICE-EVANS 1997, RE ET AL. 1999, RECHNER 2001), die einen mehr oder weniger großen Material-, Zeit- und Arbeitsaufwand benötigen. Die Originalmethode von MILLER ET AL. 1993 wurde daher mit dem Ziel einer einfacheren Handhabung, sicheren Durchführung und geringerem Material- und Chemikalienverbrauch entsprechend modifiziert. Da andere Methoden vielfach mit Metmyoglobin als Katalysator arbeiten, das in einem zeit- und kostenaufwendigen Verfahren aufgereinigt werden muss, wurde dieser Katalysator durch die Verwendung von Kaliumpersulfat ersetzt. Mittels dieser Modifikation konnten nun auch alkoholische Getränke (Alkoholgehalt > 20 %vol.) vermessen

werden, was mit der Originalmethode nicht möglich ist, da zu hohe Alkoholgehalte zur Denaturierung des Metmyoglobins führen.

Chemikalien

ABTS (2,2'-Azinobis-(3-ethylbenzthiazolin-6-sulfonsäure)), Fa. Aldrich

bidest. Wasser

di-Kaliumhydrogenphosphat

Kaliumdihydrogenphosphat

Kaliumpersulfat

Trolox® (6-Hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carbonsäure), Fa. Aldrich

Geräte

Photometer ($\lambda = 734 \text{ nm}$)

Stoppuhr

1.5 ml Halbmikro-Küvetten

Herstellung der Lösungen

ABTS-Stammlösung (5000 $\mu\text{mol/L}$)

55 mg ABTS mit PBS-Puffer im Messkolben auf 20 ml auffüllen

ABTS-Arbeitslösung (500 $\mu\text{mol/L}$)

von der ABTS-Stammlösung die benötigte Menge einer 1:10-Verdünnung (500 $\mu\text{M/L}$) mit PBS-Puffer herstellen, pro Probe (Doppelbestimmung) werden 1000 μl benötigt

Kaliumpersulfat-Lösung (10 mmol/L)

270 mg $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ werden in einem 100 ml-Messkolben mit PBS-Puffer bis zur Marke aufgefüllt

PBS-Puffer

7,14 g di-Kaliumhydrogenphosphat + 1,23 g Kaliumdihydrogenphosphat mit bidest. Wasser auf 1 L auffüllen, pH-Wert kontrollieren ($\text{pH} = 7,2 - 7,4$)

Trolox®-Stammlösung (2.5 mmol/L)

64 mg Trolox® in 100 ml-Messkolben mit PBS-Puffer auffüllen, zum Anlösen in wenigen Milliliter Alkohol aufnehmen

Stabilität der Reagenzien

Die Kaliumpersulfatlösung sollte täglich frisch angesetzt werden. Die anderen Lösungen sind unter Lichtschutz im Kühlschrank 2 Wochen haltbar, der PBS-Puffer bis zu 4 Wochen.

Ansetzen der Kalibrierlösungen

Von der Trolox®-Stammlösung eine Verdünnungsreihe von 0,025 – 0,45 mmol/L in PBS Puffer herstellen (0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8 ml Stammlösung auf 10 ml auffüllen); die Lösungen sind im Kühlschrank 1 Woche haltbar.

Erstellung der Kalibrier- und Regressionsgerade

Wellenlänge:	734 nm
1,5 ml Halbmikro-Einwegküvette:	1 cm Schichtdicke
Temperatur:	20 °C
Testvolumen:	800 µl
Messung:	gegen Blindwert

In einer Testserie können 11 Standards bzw. Proben (Doppelbestimmung) sowie ein Blindwert vermessen werden. Die Lösungen mussten hierzu temperiert werden, da die Reaktion stark temperaturabhängig ist (s.o.). Die 1,5 ml-Halbmikro-Küvetten wurden wie folgt befüllt:

in Küvetten pipettieren	Standard bzw. Probe	Blindwert
ABTS-Arbeitslösung	500 µl	500 µl
Standard bzw. Probelösung	100 µl	-
PBS-Puffer	-	100 µl
Extinktion des Blindwertes messen, notieren, Nullabgleich durchführen, dann Reaktion starten durch Zugabe von Persulfatlg. im 15sec-Rhythmus		
Kaliumpersulfatlg.	200 µl	200 µl
Extinktion der Küvetten nach exakt 6 min im 15sec-Rhythmus vermessen		

Aus den Werten für die Standard-Lösungen wurde eine Regressionsgerade gebildet, wobei die Extinktion auf der y-Achse und die Konzentrationen an Trolox® auf der x-Achse aufgetragen wurden. Es ergab sich eine Geradengleichung der Form:

$$y = mx + b$$

mit negativer Steigung ($m < 0$).

Diese Gleichung wurde nun nach x aufgelöst. Es ergab sich eine Gleichung der Form:

$$x = (y - b) / m,$$

wobei x die antioxidative Kapazität der Standardlösung in der Einheit [mmol/L] angibt.

Probenvorbereitung

Die Proben wurden entsprechend der folgenden Tabelle mit PBS-Puffer verdünnt (richtet sich nach dem Gesamtphenolgehalt nach FOLIN-CIOCALTEU; es empfahl sich daher, vor jeder TEAC-Bestimmung auch den Gesamtphenolgehalt zu bestimmen.):

Folin-Wert > 250 mg/L: 1:10
 Folin-Wert < 1500 mg/L: 1:25
 Folin-Wert > 1500 mg/L: 1:50 (bzw. entsprechend höher)

Wurden sehr saure Proben vermessen (z.B. salzsaure alkoholische Fruchtextrakte), musste unbedingt der pH-Wert vermessen werden, da schon geringe Schwankungen des pH-Wertes zu sehr großen Unterschieden in den TEAC-Werten führen können. Der pH-Wert der Messlösung sollte immer zwischen 7,2 und 7,4 liegen.

Bestimmungsansatz (Probe)

Wellenlänge: 734 nm
 1,5 ml Halbmikro-Einwegküvette: 1 cm Schichtdicke
 Temperatur: 20 °C
 Testvolumen: 800 µl
 Messung: gegen Blindwert
 Probelösung: 0,0 - 50 mg/L Phenole (n. FOLIN-CIOCALTEU)

Messung der Proben

Von trüben Proben wurde nach dem Nullabgleich des Blindwertes die durch die Trübung hervorgerufene Extinktion gemessen und als Probenleerwert vermerkt. Dieser Probenleerwert wurde von der im Test gemessenen Extinktion abgezogen (Bsp.: Probenleerwert E = 0,023; gemessene Extinktion im Test: E = 0,231 ; 0,231 – 0,023 = 0,208).

Die Proben wurden gemäß dem o.g. Schema in die Küvetten pipettiert, gemessen und von den Doppelbestimmungen jeweils der Mittelwert gebildet. Dieser sollte dabei 0,080 Einheiten über dem Nullabgleich und 0,080 Einheiten unter der Extinktion des Leerwertes liegen. Ansonsten musste anders verdünnt werden.

War der gemessene Blindwert der Proben von dem der Eichgerade unterschiedlich, so wurde die Differenz ($\text{Leerwert}_{\text{Eichgerade}} - \text{Leerwert}_{\text{Probe}}$) zu den jeweiligen Probenmittelwerten als Korrekturwert addiert. Dieser korrigierte Mittelwert wurde dann in die Regressionsgerade der Kalibrierlösungen als y-Wert eingesetzt. Die antioxidative Kapazität (TEAC-Wert) errechnete sich dann nach folgender Formel:

$$x \text{ [mmol/L]} = ((y-b)/m) * Vf.$$

Man erhielt dann das Ergebnis in der Einheit mmol Trolox®/L für die Probelösung, wobei der Verdünnungsfaktor (Vf) jedoch noch eingerechnet werden musste.

In der folgenden Tabelle sind für einige repräsentative Polyphenole die jeweiligen molaren TEAC-Werte angegeben, bestimmt unter Verwendung der vorgestellten Methode im Vergleich zur Originalmethode.

Tabelle 27: molare TEAC-Werte [mmol/L] einiger Polyphenole bestimmt mit der vorgestellten Modifikation i. Vgl. zur Originalmethode

Substanz (jew. 1mmol/l)	TEAC [mmol/L] (eigene Ergebnisse)	TEAC [mmol/L] (Miller et al. 1993)	Differenz [%]
Ascorbinsäure	0,90	0,99	-9,1
Catechin	2,80	2,40	+16,7
Chlorogensäure	1,40	1,24	+12,9
Cyanidin-3-rut.	4,00	4,42	-9,5
Epicatechin	3,60	2,50	+44,0
Kaffeesäure	1,50	1,26	+19,0

Die maximale Abweichung liegt bei den untersuchten Polyphenolen bei +44% bzw. -9%. Trotz dieser teilweise großen Abweichungen lässt sich doch, unabhängig von der verwendeten Methode, ein gewisser Trend erkennen: So wirkt Cyanidin-3-rutinosid stets am stärksten antioxidativ, danach folgen Epicatechin und Catechin etc. Der gleiche Trend ergab sich auch bei der von RECHNER 2001 vorgestellten Modifikation (s. dort).

Die erhaltenen Werte können daher immer nur zum Vergleich *innerhalb* eines Labors herangezogen werden und nicht zwischen zwei unterschiedlichen Labors. Es sei denn, beide Labors verwenden haargenau den gleichen Test.

Absolut gesehen liefert die neue Methode in der Tendenz etwas höhere Werte als die Originalmethode (ca. 10% im Mittel). Das sollte beim Vergleich der Analyseergebnisse, soweit er nach dem o.g. überhaupt möglich ist, stets bedacht werden.

Da sich die TEAC-Methode mittlerweile weltweit zur Bestimmung der antioxidativen Kapazität etabliert hat, aber in so vielen verschiedenen Modifikationen existiert, sollte auf eine Standardisierung der Methode (auch unter Durchführung von Ringversuchen) hingearbeitet werden.

4.3 Statistische Auswertung der Untersuchungsergebnisse

Alle in dieser Arbeit durchgeführten statistischen Auswertungen wurden entweder mit dem Programm Excel® (Version 9.0.2812) der Firma Microsoft® bzw. mit dem Programm SPSS for Windows® (Version 10.0.5) der Firma SPSS® durchgeführt.

5 Ergebnisse

5.1 Polyphenole in Weißweinen bei gleichbleibender Herstellung

(vgl. „3.1 Polyphenole in Weißweinen bei gleichbleibender Herstellung“)

In dieser Untersuchung wurde ein Polyphenolscreening der wichtigsten deutschen Rebsorten vorgenommen werden. Hierzu wurden verschiedene Weine der Rebsorten Riesling, Ruländer, Silvaner und Weißer Burgunder der Jahrgänge 1992 – 1999 des Fachgebietes Rebenzüchtung und Rebenveredlung der Forschungsanstalt Geisenheim, die unter gleich bleibenden Bedingungen hergestellt worden waren, auf ihren Polyphenolgehalt untersucht.

5.1.1 Riesling

Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse der HPLC-Analyse auf die einzelnen Polyphenole in Riesling-Weinen der Jahrgänge 1992 – 1999.

Tabelle 28: Ergebnisse der HPLC-Analyse auf Polyphenole in Riesling-Weinen (n=8) aus dem Anbaugebiet Rheingau der Jahrgänge 1992 – 1999 [mg/L]

Substanz	Mittelwert	Min	Max	STABW
Gallussäure	0,6	0,0	2,6	0,95
Protocatechuesäure	1,5	0,0	4,4	1,79
Tyrosol	4,7	0,0	14,4	6,36
Caftar-säure	18,4	11,7	28,7	5,51
Catechin	0,0	0,0	0,0	0,00
Procyanidin B2	0,0	0,0	0,0	0,00
GRP	1,5	0,0	3,6	1,47
Caftar-säure-Chinon	0,0	0,0	0,0	0,00
p-CGT	1,7	0,0	5,8	2,41
Kaffe-säure	1,2	0,0	8,1	2,84
Epicatechin	0,0	0,0	0,0	0,00
Coutarsäure	8,9	0,0	24,2	8,74
Fertarsäure	3,1	0,0	8,9	3,15
p-Coumar-säure	9,1	0,0	23,1	10,16
Ferulasäure	0,0	0,0	0,0	0,00
Summe [mg/L]	50,6	17,4	106,2	34,86

Caftar-, Coumar- und Coutarsäure sowie Tyrosol stellten mengenmäßig die wichtigsten Phenole in Riesling dar. Die anderen Phenole spielen scheinbar eine eher unwesentliche Rolle. Dazu zählen auch die Oxidationsprodukte GRP und Tyrosol. Dies spricht für eine sehr schonende Verarbeitung wie auch die Tatsache, dass keine Flavan-3-ole in den Weinen nachweisbar waren. Da diese hauptsächlich in den Traubenkernen vorkommen, sind sie Indikatoren für eine starke Beanspruchung der Traubenkerne während des Mahl- bzw. Pressvorgangs.

Wird der Mittelwert der Untersuchungsergebnisse prozentual angegeben, ergibt sich folgende Darstellung.

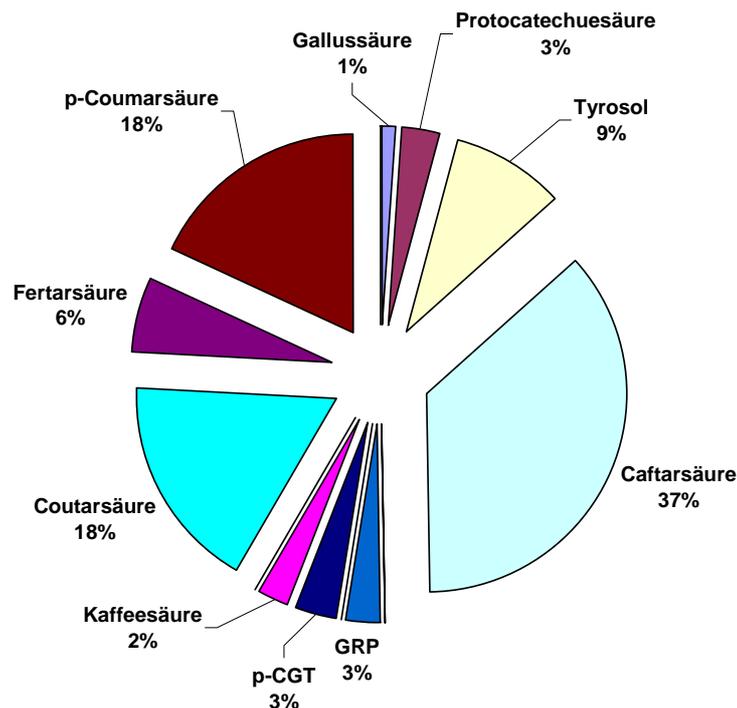


Abbildung 20: Prozentuale mittlere Phenolzusammensetzung nach HPLC in Riesling-Weinen des Anbaugebietes Rheingau der Jahrgänge 1992 – 1999 (n=8)

In Abbildung 20 wird deutlich, dass Caftar-, Coumar- und Coumarsäure sowie Tyrosol den größten Anteil an der prozentualen Polyphenolzusammensetzung der Riesling-Weine ausmachen. Andere Phenole spielen nur eine untergeordnete Rolle. Offensichtlich weist Riesling eine starke antioxidative Kapazität während der Herstellung auf, so dass es nur zu geringen oxidativen Verlusten während der Vinifikation kommt. Daher war die Konzentration an dem Oxidationsprodukt GRP in allen untersuchten Weinen auch relativ niedrig: Sie lag maximal bei 3,6 mg/L.

5.1.2 Ruländer

Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse der HPLC-Analyse auf die einzelnen Polyphenole in Ruländer-Weinen der Jahrgänge 1992 – 1999.

Tabelle 29: Ergebnisse der HPLC-Analyse auf Polyphenole in Ruländer-Weinen (n=8) des Anbaugebietes Rheingau der Jahrgänge 1992 – 1999 [mg/L]

Substanz	Mittelwert	Min	Max	STABW
Gallussäure	0,1	0,0	0,4	0,14
Protocatechuesäure	0,1	0,0	1,2	0,42
Tyrosol	0,2	0,0	1,4	0,49
Caftarsäure	8,4	3,9	16,8	4,04
Catechin	0,0	0,0	0,0	0,00
Procyanidin B2	0,0	0,0	0,0	0,00
GRP	1,4	0,0	3,1	0,97
Caftarsäure-Chinon	0,2	0,0	1,4	0,48

Substanz	Mittelwert	Min	Max	STABW
p-CGT	1,0	0,0	5,8	2,09
Kaffeensäure	0,9	0,0	5,3	1,90
Epicatechin	0,0	0,0	0,0	0,00
Coutarsäure	3,0	0,0	13,5	4,81
Fertarsäure	0,4	0,0	3,3	1,17
p-Coumarsäure	2,2	0,0	6,6	2,03
Ferulasäure	0,0	0,0	0,0	0,00
Summe [mg/L]	17,8	10,5	37,1	10,05

Auch hier stellen Caftar-, Coumar- und Coutarsäure mengenmäßig die wichtigsten Phenole dar. Im Gegensatz zum Riesling ist hier das GRP im Vergleich zum Tyrosol deutlich erhöht, auch das p-CGT zeigt erhöhte Werte i. Vgl. mit dem Riesling. Flavan-3-ole konnten aufgrund der schonenden Verarbeitung auch in diesen Weinen nicht nachgewiesen werden. Insgesamt ließen sich in Ruländer-Weinen jedoch deutlich weniger Phenole nachweisen als in Riesling-Weinen. Es kam jedoch nicht zu einer so starken Oxidation innerhalb der Maische bzw. des Mostes, wie im Falle des Silvaners (s.u.). Offensichtlich wies der Most eine stärkere antioxidative Kraft als der Silvaner auf. Dies konnte in späteren Untersuchungen bestätigt werden (vgl. Kapitel „Veränderungen in der Polyphenolzusammensetzung von Weißweinen während der Herstellung“).

Wird der Mittelwert der Untersuchungsergebnisse prozentual angegeben, ergibt sich folgende Darstellung.

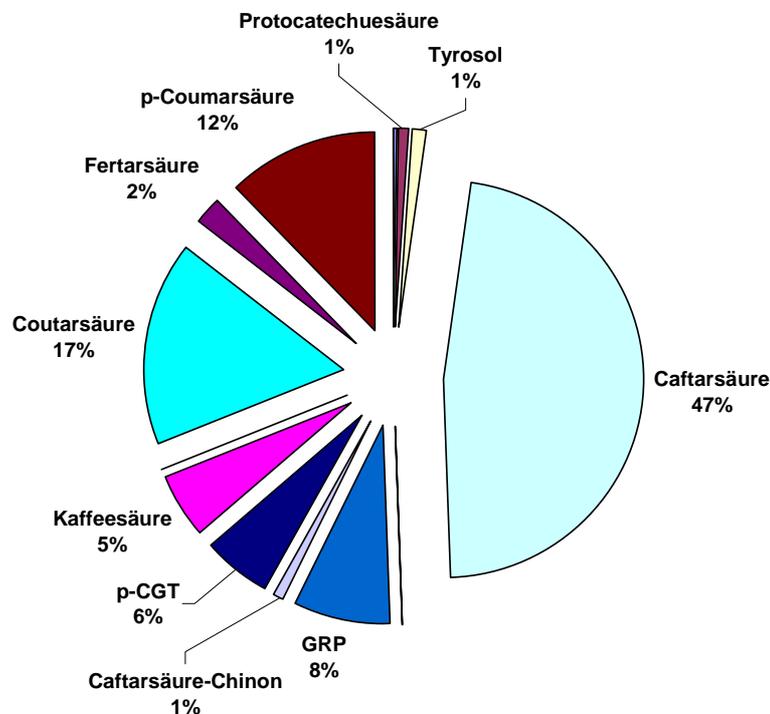


Abbildung 21: Prozentuale mittlere Phenolzusammensetzung nach HPLC in Ruländer-Weinen (n=8) des Anbaugebietes Rheingau der Jahrgänge 1992 – 1999

Im Vergleich zum Riesling ist der prozentuale Anteil der Caftarsäure weit höher: Er beträgt 47%, während es beim Riesling nur 37% darstellten. Coumarsäure und Tyrosol sind dagegen deutlich erniedrigt, wohingegen das GRP mit 8% (Riesling 3%) einen höheren prozentualen Anteil aufweist (= stärkere oxidative Beanspruchung und/oder geringerer genuiner Schutz durch vorhandene Polyphenole).

5.1.3 Silvaner

Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse der HPLC-Analyse auf die einzelnen Polyphenole in Silvaner-Weinen der Jahrgänge 1992 – 1999.

Tabelle 30: Ergebnisse der HPLC-Analyse auf Polyphenole in Silvaner-Weinen (n=8) des Anbaugebietes Rheingau der Jahrgänge 1992 – 1999 [mg/L]

Substanz	Mittelwert	Min	Max	STABW
Gallussäure	4,1	0,0	20,1	7,29
Protocatechuesäure	0,0	0,0	0,0	0,00
Tyrosol	4,1	0,0	18,5	6,81
Caftarsäure	5,6	0,0	10,2	3,45
Catechin	0,0	0,0	0,0	0,00
Procyanidin B2	0,0	0,0	0,0	0,00
GRP	2,4	0,4	6,6	2,07
Caftarsäure-Chinon	0,0	0,0	0,0	0,00
p-CGT	0,2	0,0	1,5	0,56
Kaffeesäure	0,3	0,0	1,7	0,63
Epicatechin	0,0	0,0	0,0	0,00
Coutarsäure	1,1	0,0	5,1	1,83
Fertarsäure	0,6	0,0	2,7	1,06
p-Coumarsäure	1,1	0,0	2,1	0,89
Ferulasäure	0,0	0,0	0,0	0,00
Summe [mg/L]	19,6	12,3	29,3	7,53

Silvaner enthielt ebenfalls deutlich weniger Phenole als Riesling, aber auch hier stellte Caftarsäure das wichtigste Phenol dar. Die anderen Phenolcarbonsäuren/-ester konnten jedoch nicht in gleicher Höhe nachgewiesen werden wie in Riesling oder Ruländer. In Silvaner spielten dagegen Gallussäure und Tyrosol nach der Caftarsäure eine entscheidende Rolle. Auch in den Silvaner-Weinen konnten Flavan-3-ole aufgrund des schonenden Herstellungsverfahrens nicht nachgewiesen werden. Die genuin schwache antioxidative Kapazität der Rebsorte Silvaner wird besonders deutlich, wenn man die Darstellung der prozentualen Mittelwerte betrachtet (vgl. Abbildung 22).

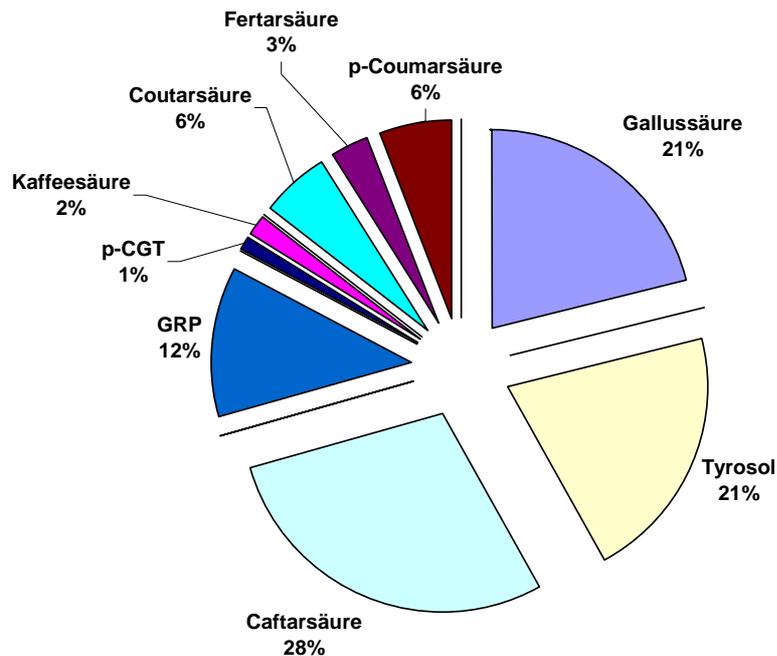


Abbildung 22: Prozentuale mittlere Phenolzusammensetzung nach HPLC in Silvaner-Weinen (n=8) des Anbaugebietes Rheingau der Jahrgänge 1992 – 1999

Tyrosol und Gallussäure waren mit je 21% Anteil somit fast gleichbedeutend mit der Caftarsäure (28%). Auch das GRP spielte mengenmäßig eine nicht unbedeutende Rolle. Sein Anteil betrug im Mittel 12%. Die hohen Anteile der Oxidationsprodukte Tyrosol und GRP sprechen für einen geringen antioxidativen Schutz der Maische durch traubeneigene Phenole. Die deutlich geringeren Phenolgehalte des Silvaners i. Vgl. zum Riesling führen zu einer raschen Oxidation innerhalb der Maische durch den fehlenden antioxidativen Schutz.

5.1.4 Weißer Burgunder

Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse der HPLC-Analyse auf die einzelnen Polyphenole in Weißer Burgunder-Weinen der Jahrgänge 1992 – 1999.

Tabelle 31: Ergebnisse der HPLC-Analyse auf Polyphenole in Weißer Burgunder-Weinen (n=8) des Anbaugebietes Rheingau der Jahrgänge 1992 – 1999 [mg/L]

Substanz	Mittelwert	Min	Max	STABW
Gallussäure	0,4	0,0	2,3	0,84
Protocatechuesäure	0,2	0,0	1,5	0,53
Tyrosol	3,1	0,0	18,5	6,41
Caftarsäure	8,9	3,0	12,7	3,80
Catechin	0,0	0,0	0,0	0,00
Procyanidin B2	0,0	0,0	0,0	0,00
GRP	1,6	0,0	3,0	1,33
Caftarsäure-Chinon	0,2	0,0	1,4	0,48

Substanz	Mittelwert	Min	Max	STABW
p-CGT	1,3	0,0	5,4	2,39
Kaffeensäure	0,7	0,0	3,1	1,33
Epicatechin	0,0	0,0	0,0	0,00
Coutarsäure	2,2	0,0	6,5	2,41
Fertarsäure	0,7	0,0	2,8	1,23
p-Coumarsäure	2,4	1,2	5,9	1,52
Ferulasäure	0,0	0,0	0,0	0,00
Summe [mg/L]	21,6	10,1	53,7	16,14

Caftarsäure zeigt in Weißer Burgunder-Weinen ein sehr deutliches Hauptgewicht gegenüber den anderen untersuchten Phenolen. Caftarsäure stellt mit 41% bei weitem den Löwenanteil dar, gefolgt von Tyrosol mit 15% und Coumar- und Coutarsäure (11 bzw. 10%), vgl. die folgende Abbildung.

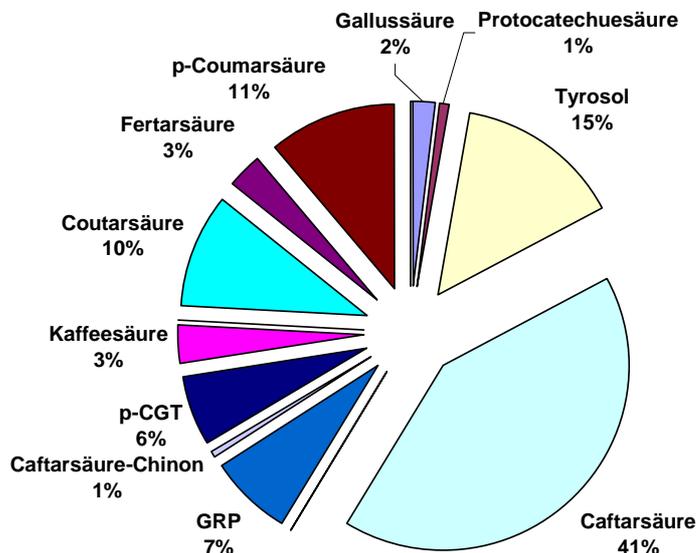


Abbildung 23: Prozentuale mittlere Phenolzusammensetzung nach HPLC in Weißer Burgunder-Weinen (n=8) des Anbaugebietes Rheingau der Jahrgänge 1992 – 1999

Auch hier machen sich bereits oxidative Prozesse bemerkbar, da Tyrosol und GRP einen recht hohen Anteil an der prozentualen Polyphenolzusammensetzung ausmachen (15 bzw. 7%). Jedoch scheint die Maische des Weißen Burgunders noch genügend antioxidative Kraft zu besitzen, um eine zu starke Oxidation zu vermeiden, so dass die hohen Werte der Silvaner-Weine nicht erreicht wurden.

5.1.5 Vergleich der Rebsorten untereinander

Vergleicht man nun die einzelnen Mittelwerte der einzelnen Rebsorten für die Polyphenole miteinander, ergibt sich folgendes Bild.

Tabelle 32: Vergleich der mittleren Polyphenolgehalte nach HPLC in Weinen der Jahrgänge 1992 –1999 des Anbaugebietes Rheingau [mg/L], jeweils n=8

Substanz	Riesling	Ruländer	Silvaner	W. Burgunder
Gallussäure	0,6	0,1	4,1	0,4
Protocatechuesäure	1,5	0,1	0,0	0,2
Tyrosol	4,7	0,2	4,1	3,1
Caftarsäure	18,4	8,4	5,6	8,9
Catechin	0,0	0,0	0,0	0,0
Procyanidin B2	0,0	0,0	0,0	0,0
GRP	1,5	1,4	2,4	1,6
Caftarsäure-Chinon	0,0	0,2	0,0	0,2
p-CGT	1,7	1,0	0,2	1,3
Kaffeesäure	1,2	0,9	0,3	0,7
Epicatechin	0,0	0,0	0,0	0,0
Coutarsäure	8,9	3,0	1,1	2,2
Fertarsäure	3,1	0,4	0,6	0,7
p-Coumarsäure	9,1	2,2	1,1	2,4
Ferulasäure	0,0	0,0	0,0	0,0
Summe [mg/L]	50,6	17,8	19,6	21,6

Zwischen den einzelnen Rebsorten lassen sich deutliche Unterschiede in der mittleren Phenolzusammensetzung erkennen. Riesling besaß von allen untersuchten Rebsorten am meisten Phenole. Die durchschnittliche Polyphenol-Konzentration von Riesling mit 50,1 mg/L lag dabei mehr als doppelt so hoch als bei den anderen Rebsorten. Die Caftarsäure stellte – wie zu erwarten – das Hauptphenol in allen Weinen dar. Sie wurde gefolgt von unterschiedlichen Phenolen: In manchen Weinen folgten die Phenolcarbonsäuren/-ester, wie Coumar- und Coutarsäure, an zweiter Stelle (Riesling, Ruländer), während in anderen Weinen die Oxidationsprodukte, wie Tyrosol und Hydroxytyrosol, vorherrschten (Silvaner, Weißer Burgunder). Der Grund hierfür liegt offenbar in einem schwächeren antioxidativen Potential dieser Weine i. Vgl. zum Riesling. Dadurch bilden sich Oxidationsprodukte viel schneller als in vor Oxidation geschützten Weinen.

Dies gilt besonders für die Substanz Hydroxytyrosol. Sie konnte im Gegensatz zu dem von RITTER 1994 beschriebenen ausschließlichen Vorkommen in gegorenen Weinen bereits in den jeweiligen Mosten detektiert werden, wenn die Moste nur eine geringe antioxidative Kraft aufwiesen, wie z.B. Silvaner. Mengenmäßig konnte Hydroxytyrosol jedoch aufgrund eines fehlenden Standards nicht quantifiziert werden. Aufgrund der Peakgrößen in der HPLC-Analyse kann jedoch davon ausgegangen werden, dass diese Substanz insbes. im „oxidationsempfindlichen“ Silvaner in höheren Konzentrationen vorkommt; aber auch Chardonnay scheint bevorzugt Hydroxytyrosol bei der Verarbeitung zu bilden. Diese Aussage konnte in weitergehenden Untersuchungen bestätigt werden (vgl. 5.2 Veränderung der Polyphenole während der Herstellung).

Innerhalb der einzelnen Jahrgänge zeigte sich eine recht große Spannweite der Werte, und hier bes. bei den Phenolcarbonsäuren. So reichte z.B. die Spanne für die Caf-tarsäure von nicht detektierbar bis 28,7 mg/L. Die Höhe der Konzentration an Phenolcarbonsäuren stieg und fiel immer in ihrer Gesamtheit, d.h. es wurden nie erhöhte Werte für eine Phenolcarbonsäure allein gefunden. Offensichtlich spielen Jahrgangseinflüsse, wie Sonneneinstrahlung, Witterung und Wasserhaushalt, eine große Rolle bei der Produktion dieser Phenole in der Weinrebe.

5.2 Veränderung der Polyphenole während der Herstellung

Ziel der Untersuchungen war es, die Veränderungen der Polyphenolzusammensetzung während der Herstellung von Weißwein der Rebsorten Auxerrois, Chardonnay, Ehrenfelser, Müller-Thurgau, Roter Traminer, Riesling, Ruländer, Silvaner und Weißer Burgunder in den Jahrgängen 1998 und 1999 analytisch festzuhalten (vgl. „3.2 Veränderung der Polyphenole während der Herstellung“). Die Ergebnisse der HPLC-Analyse können dem Anhang entnommen werden.

5.2.1 Auxerrois

In der folgenden Abbildung sind die Ergebnisse für die Rebsorte Auxerrois der besseren Übersichtlichkeit halber in logarithmischer Skalierung angegeben.

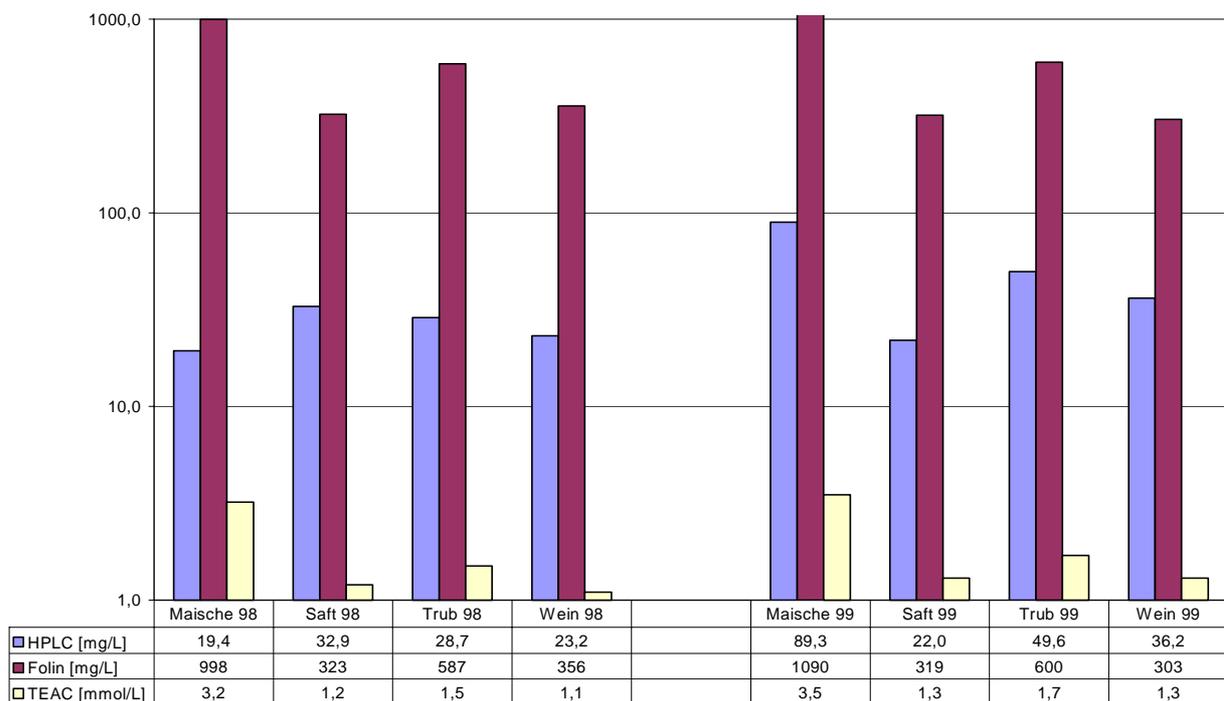


Abbildung 24: Logarithmische Auftragung der Analysergebnisse für die Rebsorte Auxerrois

Der Gesamtphenolgehalt nach FOLIN-CIOCALTEU lag in beiden untersuchten Jahrgängen bei ungewöhnlich hohen 1000 mg/L. Dementsprechend hoch lagen auch die Werte für die antioxidative Kapazität (3,2 bzw. 3,5 mmol/L). Analytisch ließen sich die hohen Werte im Maischestadium mit der HPLC nicht erklären. Im Gegenteil: I. Vgl. zum resultierenden Saft konnten in der Maische sogar weniger Polyphenole identifiziert und quantifiziert werden. Vermutlich sind die meisten Polyphenole im Maischestadium noch an Zellbestandteile gebunden und werden erst nach einer gewissen Standzeit aus den Konjugaten freigesetzt. Eine andere Erklärung könnte das Vorliegen polymerer Strukturen sein, die analytisch ebenfalls nicht zugänglich sind und später mit dem Trub ausfallen. Hinzukommt, dass die Methode nach FOLIN relativ störanfällig ist. So reagieren z.B. Ascorbinsäure, Zucker und andere Reduktone ebenfalls mit dem Folin-Reagenz in nicht zu vernachlässigendem Maße (RITTER 1994).

Werden die Werte für Folin-Wert und TEAC von Saft und Trub addiert, erhält man nahezu exakt die Werte der Ausgangsmaische, so dass hier von einer „Aufteilung“ der Phenole in eine lösliche und eine unlösliche Fraktion gesprochen werden könnte. Im Wein selbst war schließlich nur noch ein kleiner Teil der ursprünglichen Gehalte an Polyphenolen und antioxidativer Kapazität vorhanden. Das Gros ging im Laufe der Vinifikation verloren. So nahm die Caftarinsäure von der Maische zum Wein hin von 29,1 auf 9,6 mg/L, das p-CGT von 17,7 auf 3,7 mg/L und die Coumarinsäure von 17,3 auf 4,6 mg/L ab. Flavan-3-ole konnten nur äußerst selten und nur in vernachlässigbaren Konzentrationen nachgewiesen werden.

5.2.2 Chardonnay

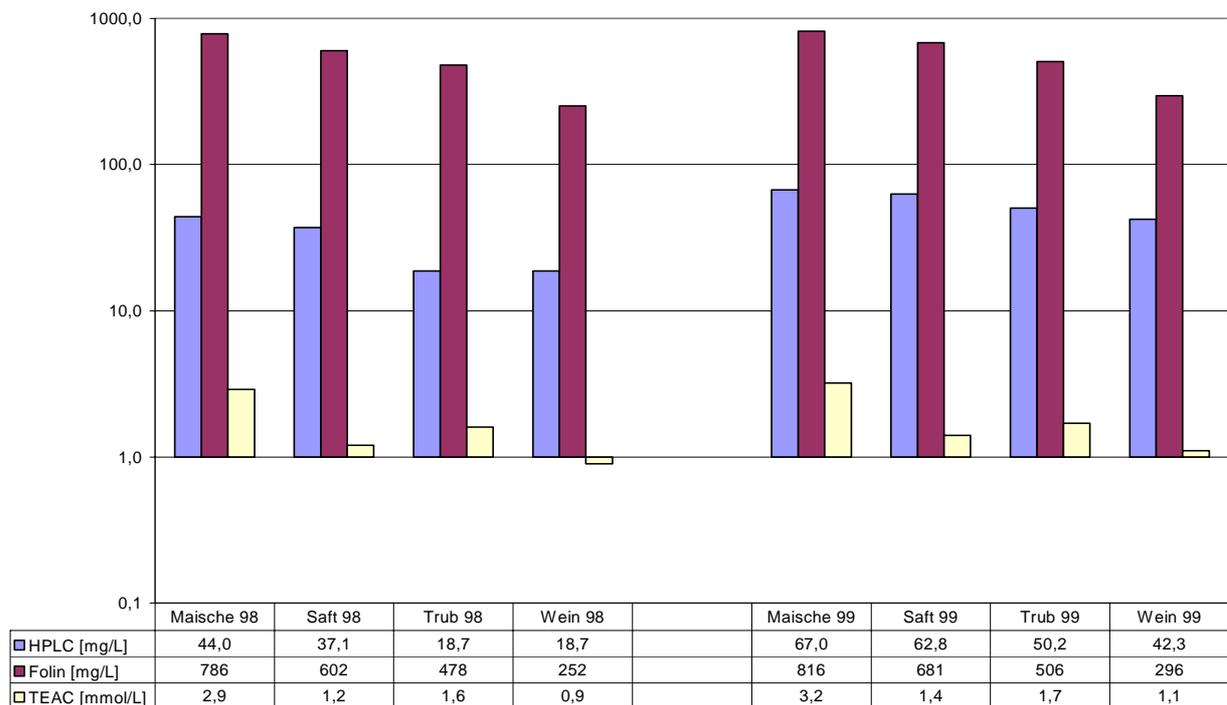


Abbildung 25: Logarithmische Auftragung der Analyseergebnisse für die Rebsorte Chardonnay

Die Gesamtphenolgehalte der Chardonnay-Maischen sind deutlich geringer als die der Rebsorte Auxerrois. Auch die TEAC-Werte sind demzufolge erniedrigt. Mittels HPLC ließen sich jedoch mehr Phenole identifizieren als im Falle des Auxerrois'. Die etwas höheren Werte für GRP und Caftarinsäure sprechen für eine schnellere Freisetzung dieser Verbindungen aus dem Zellgefüge in die Maische und eine dadurch bedingte schnellere Oxidation, die zu niedrigeren Polyphenolgehalten und TEAC-Werten führt. Auch hier findet sich im Trub ein Großteil der Polyphenole und antioxidativen Kapazität, während im Wein selbst nur noch wenig zu finden ist.

In der HPLC-Analyse bestätigte sich diese Aussage. Die Phenolcarbonsäuren nahmen zum Wein hin in ihrer Konzentration ab, lediglich das Oxidationsprodukt Tyrosol nahm zu. Seine Konzentration lag im Jungwein bei 10,1 mg/L. Obwohl das Folgeprodukt des Tyrosols, das Hydroxytyrosol, mangels eines Standards nicht quantifiziert werden konnte, kann aufgrund der Peakgrößen in der HPLC-Analyse jedoch davon ausgegangen werden, dass sich die Substanz bereits im Maische- bzw. Most-

stadium bei hinreichend großem Oxidationsdruck bilden kann. Das gleiche gilt im Übrigen für das Tyrosol (s.o.). Eine Quantifizierung des Hydroxytyrosols als Tyrosol ist nicht zu empfehlen, da sich die molare Extinktion durch die zusätzliche OH-Gruppe im Molekül so stark erhöht, dass eine sichere Quantifizierung nicht mehr möglich ist, ohne dabei größere Fehler zu machen.

Die Caftarsäure nahm im Jahrgang 1998 von 22,9 mg/L in der Maische auf 12,6 mg/L im Jungwein ab. Flavan-3-ole konnten nur in sehr geringen Konzentrationen (bis 2,4 mg/L) in den untersuchten Proben nachgewiesen werden, was für eine schonende Behandlung der Trauben während des Mahl- bzw. Pressvorgangs spricht.

5.2.3 Ehrenfelser

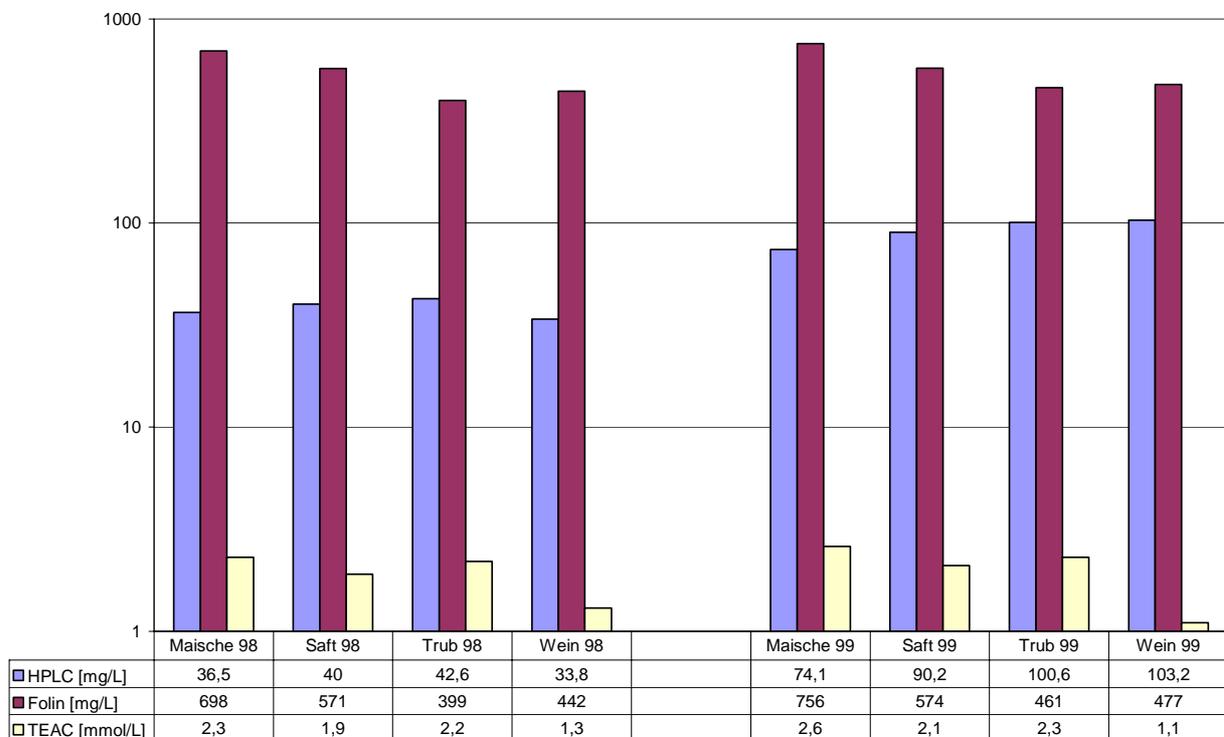


Abbildung 26: Logarithmische Auftragung der Analysenergebnisse für die Rebsorte Ehrenfelser

Auch Ehrenfelser enthielt bereits im Moststadium deutlich weniger Phenole und antioxidative Kapazität als Riesling (s.u.). Auch in der HPLC-Analyse konnten außer Caftarsäure nur vereinzelt Phenole in nennenswerten Konzentrationen nachgewiesen werden. Die Caftarsäure war in Konzentrationen von 17,9 bis 29,0 mg/L zu finden, Coutarsäure von 10,3 bis 21,6 mg/L. Im Jungwein des Jahrgangs 1999 konnten auch 24,0 mg/L Tyrosol nachgewiesen werden. Dies spricht für eine relativ starke oxidative Beanspruchung während der Vinifikation und bestätigt die anfangs geäußerte Vermutung, Ehrenfelser besitze genuin deutlich weniger Polyphenole und antioxidative Kapazität als Riesling. Die teilweise im Saft vorhandenen relativ hohen Konzentrationen an Flavan-3-olen (Catechin: 7,5 mg/L) wurden wahrscheinlich durch diese

oxidative Beanspruchungen wieder reduziert. Nur im 1998er Wein waren schließlich noch 2,5 mg/L Catechin zu finden; andere Derivate waren nicht nachweisbar.

5.2.4 Müller-Thurgau

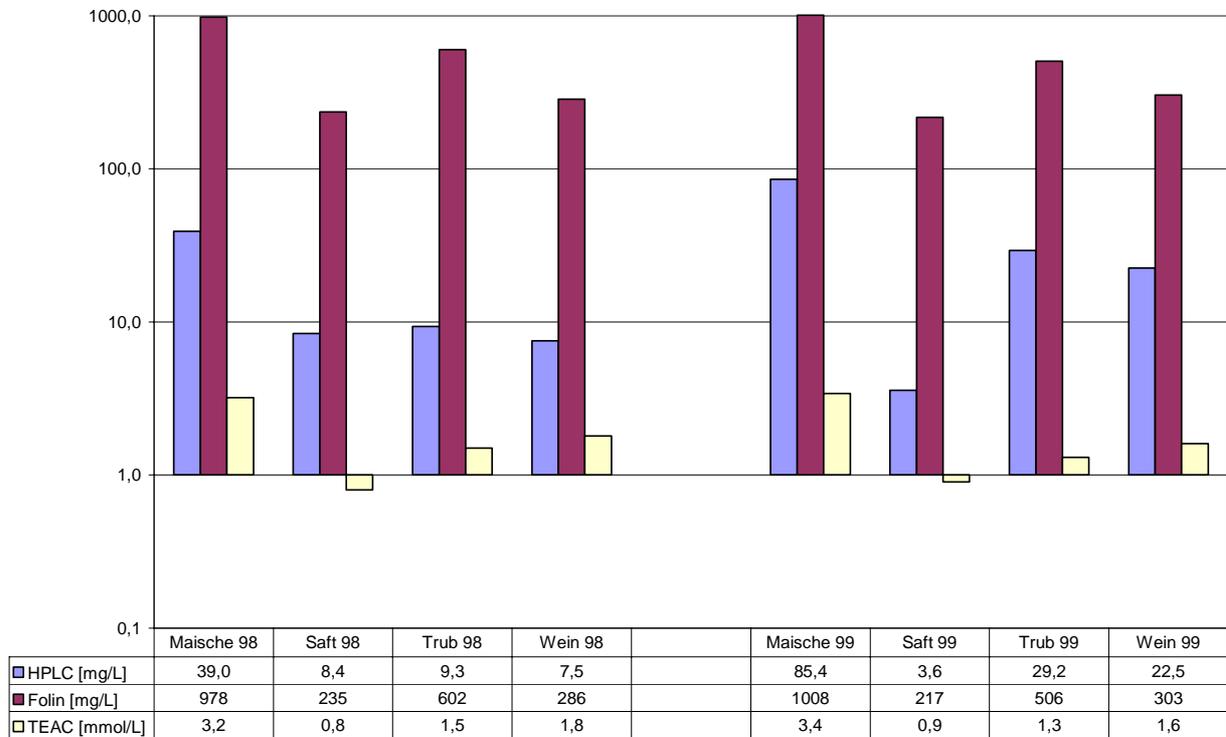


Abbildung 27: Logarithmische Auftragung der Analysergebnisse für die Rebsorte Müller-Thurgau

Die Rebsorte Müller-Thurgau wies im Maischestadium erstaunlich hohe Werte für Polyphenolgehalt und antioxidative Kapazität auf. So lagen die FOLIN-Werte bei 1000 mg/L und die TEAC-Werte bei 3,3 mmol/L. In der HPLC-Analyse ließen sich jedoch nur Caftar- und Coutarsäure in höheren Konzentrationen detektieren (17,6 bzw. 25,6 mg/L im 1999er Jahrgang). Die anderen Phenole wiesen keine erhöhten Werte auf oder waren zum großen Teil nicht einmal detektierbar. Im Falle des Müller-Thurgaus kam es durch die Entfernung des Trubes zu einer drastischen Reduzierung der FOLIN- und TEAC-Werte. Sie fielen in beiden Jahrgängen auf ca. 25% des Ausgangsniveaus herab. Bei keiner anderen Rebsorte konnte ein derart „rabiater“ Abfall dieser Analysenparameter festgestellt werden. Auch in der HPLC-Analyse kam es zu dramatischen Verlusten im Polyphenolmuster: So konnte im 1999er Jahrgang nur noch die Caftarsäure als einziges Phenol mit 3,6 mg/L einwandfrei identifiziert und quantifiziert werden. Im korrespondierenden Trub konnten auch keine Polyphenole in nennenswerter Konzentration nachgewiesen werden, obwohl der FOLIN-Wert mit 602 bzw. 506 mg/L recht hoch lag. Im Jungwein konnten ebenfalls nur geringe Mengen an Polyphenolen nachgewiesen werden.

Im Wein des Jahrgangs 1999 konnte gar nur Tyrosol mit 19,6 mg/L detektiert werden. Vermutlich kamen die hohen Werte der Maische durch polymere Strukturen mit starker antioxidativer Wirkung zustande, die dann mit dem Trub ausfielen. Starke o-

oxidative Einflüsse sind dafür eher nicht verantwortlich, da nur im 1999er Jahrgang das Tyrosol in erhöhten Konzentrationen gefunden werden konnte. Das GRP, als weiterer Indikator für eine oxidative Beanspruchung der Maische bzw. des Saftes, konnte nicht oder nur in Konzentrationen bis 7,7 mg/L nachgewiesen werden, so dass starke oxidative Einflüsse eher auszuschließen sind. Flavan-3-ole konnten nur im Maischestadium in nennenswerten Konzentrationen (bis 5,9 mg/L) nachgewiesen werden: Auch dies ist ein Zeichen von schonender Verarbeitung und der vermutlichen Bindung an Trub-gebundene Proteine.

5.2.5 Roter Traminer

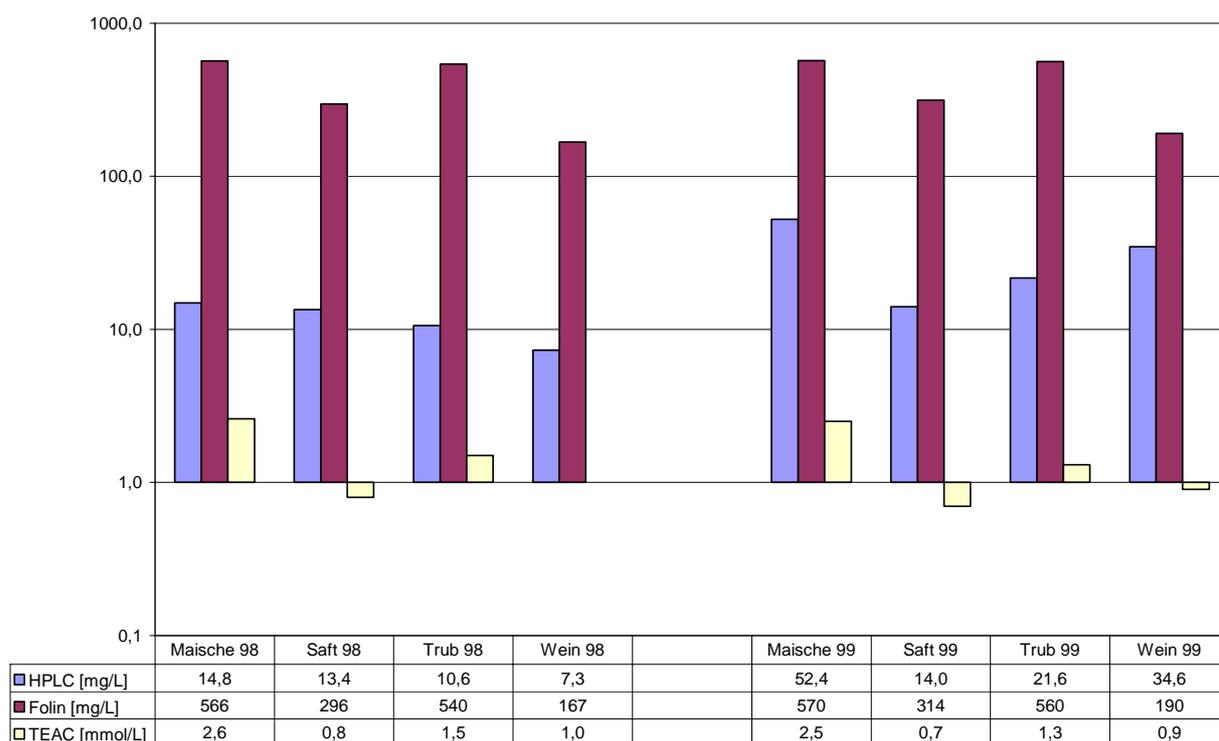


Abbildung 28: Logarithmische Auftragung der Analysenergebnisse für die Rebsorte Roter Traminer

Die Rebsorte Roter Traminer zeigte im Maischestadium relativ geringe Polyphenolgehalte nach FOLIN. Trotzdem lag die antioxidative Kapazität mit 2,6 bzw. 2,5 mmol/L recht hoch. In der HPLC-Analyse konnten nur im 1999er Jahrgang Polyphenole in höheren Konzentrationen detektiert werden. Caftar säure mit 17,2 und Coumarsäure mit 12,0 mg/L stellten dabei den Löwenanteil der quantifizierten Substanzen. Durch die Entfernung des Trubes war, wie bereits im Falle des Müller-Thurgaus, ein starker Abfall der antioxidativen Kapazität im resultierenden Saft zu verzeichnen; der Gesamtphenolgehalt nach FOLIN ging dabei jedoch nicht so dramatisch in die Knie: Er lag in beiden untersuchten Jahrgängen bei 550 mg/L. Im Trub und im Jungwein konnten mittels HPLC nur geringe Mengen an Polyphenolen identifiziert und quantifiziert werden. So lag die Konzentration für das Hauptphenol Caftar säure in beiden Jahrgängen nur zwischen 1,4 und 13,4 mg/L. Die anderen Phenole kamen nicht in nennenswerten Konzentrationen vor.

5.2.6 Riesling

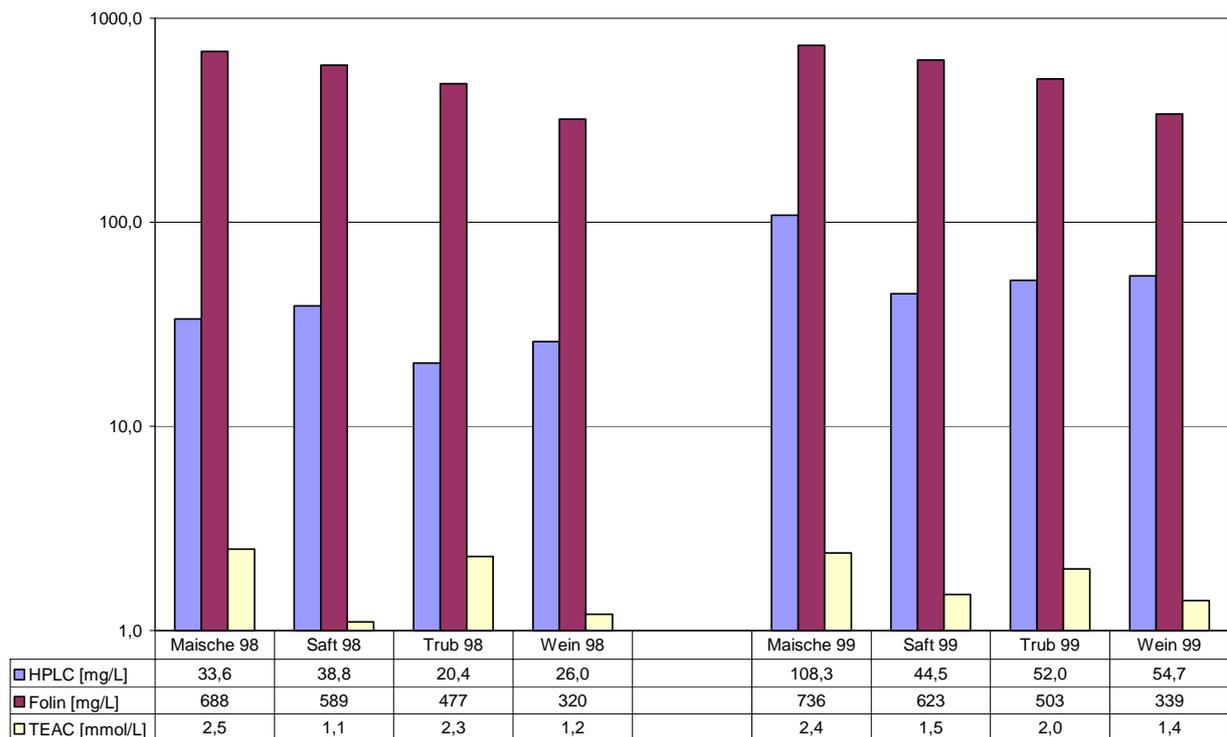


Abbildung 29: Logarithmische Auftragung der Analyseergebnisse für die Rebsorte Riesling

Die Rebsorte Riesling wies - i. Vgl. mit Müller-Thurgau bspw. - ein relativ niedriges Ausgangsniveau an Polyphenolgehalt und TEAC-Wert in der Maische auf. Trotzdem waren die Verluste bei der Entfernung des Trubes relativ gering: Im Mittel fiel der TEAC-Wert um 47%, der FOLIN-Wert gar nur um 15% ab. In der HPLC-Analyse ließ sich dieser Trend nicht nachvollziehen. Zwar wies die Maische in beiden Jahrgängen recht hohe Werte für die einzelnen Phenole auf (Caftarsäure: 41,3 mg/L; Coutarsäure: 29,1 mg/L; p-CGT: 10,0 mg/L), jedoch erfolgte eine deutliche Reduktion der Konzentrationen zum Saft hin (14,4 mg/L; 7,4 mg/L bzw. 5,6 mg/L). Auch hier muss der Großteil der antioxidativen Kapazität und des Gesamtphenolgehaltes von anderen nicht mit der HPLC quantifizierbaren Substanzen mit wahrscheinlich polymerer Struktur gestellt werden. Im Wein ließen sich ähnliche Konzentrationen wie im Saft nachweisen. Offensichtlich gab es hier nur geringe Veränderungen, obwohl sich nur der FOLIN-Wert deutlich veränderte, während der TEAC-Wert nahezu konstant blieb. Flavan-3-ole waren wiederum nur in sehr geringen Konzentrationen zu finden (max. 3,8 mg/L in der 1999er Maische).

5.2.7 Ruländer

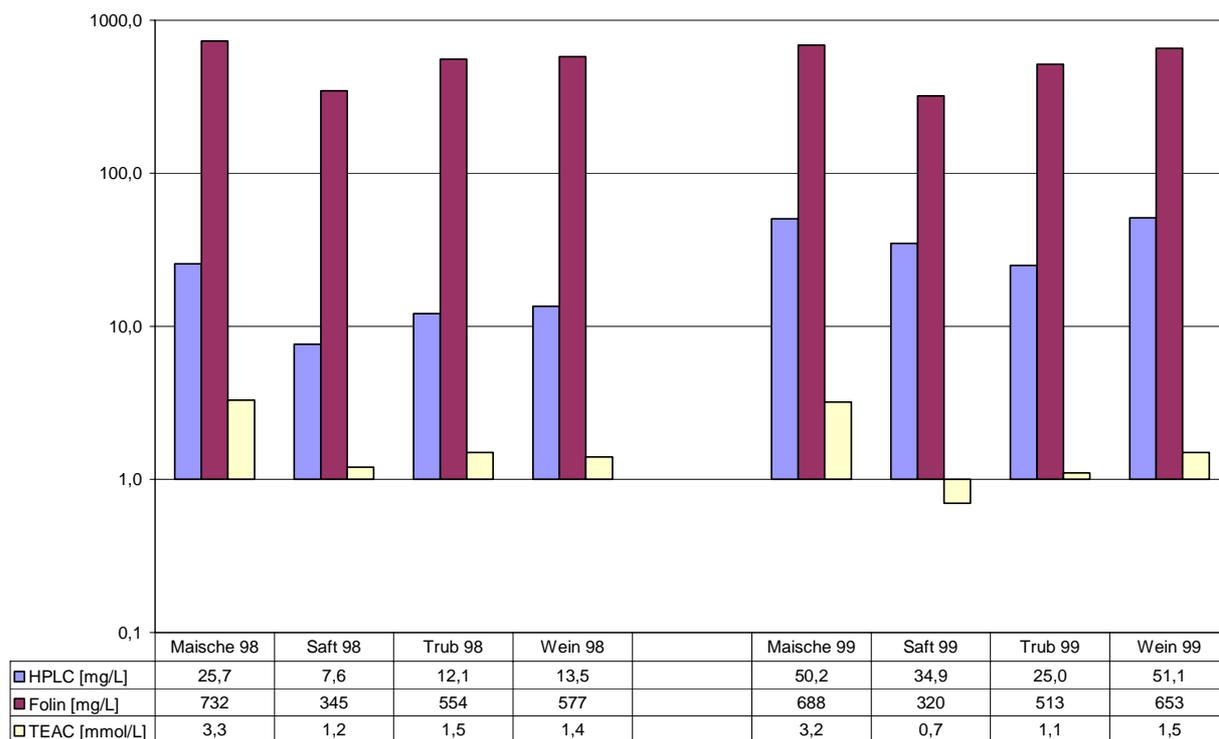


Abbildung 30: Logarithmische Auftragung der Analyseergebnisse für die Rebsorte Ruländer

Die Rebsorte Ruländer zeigte ein „durchschnittliches“ Verhalten während der Herstellung. Das Ausgangsniveau lag im mittleren Bereich aller Rebsorten; durch die Entfernung des Trubes kam es zu einer Abnahme der FOLIN- und TEAC-Werte um 53 bzw. 70%. Diese scheinbar sehr starke Abnahme der antioxidativen Kapazität machte sich im resultierenden Wein nicht mehr so stark bemerkbar. Hier zeigte der Ruländer-Wein durchaus mit anderen Rebsorten vergleichbare Werte. Auch im Polyphenolmuster der HPLC-Analyse zeigten sich keinerlei Besonderheiten, zumal Flavan-3-ol-Derivate auch in diesem Fall nicht nachweisbar waren. Caftar säure stellte vor Coutar säure und p-CGT das Hauptphenol, die Oxidationsprodukte Tyrosol und GRP lagen im üblichen Bereich von nicht nachweisbar bis 12,2 mg/L bzw. nicht nachweisbar bis 3,7 mg/L.

5.2.8 Silvaner

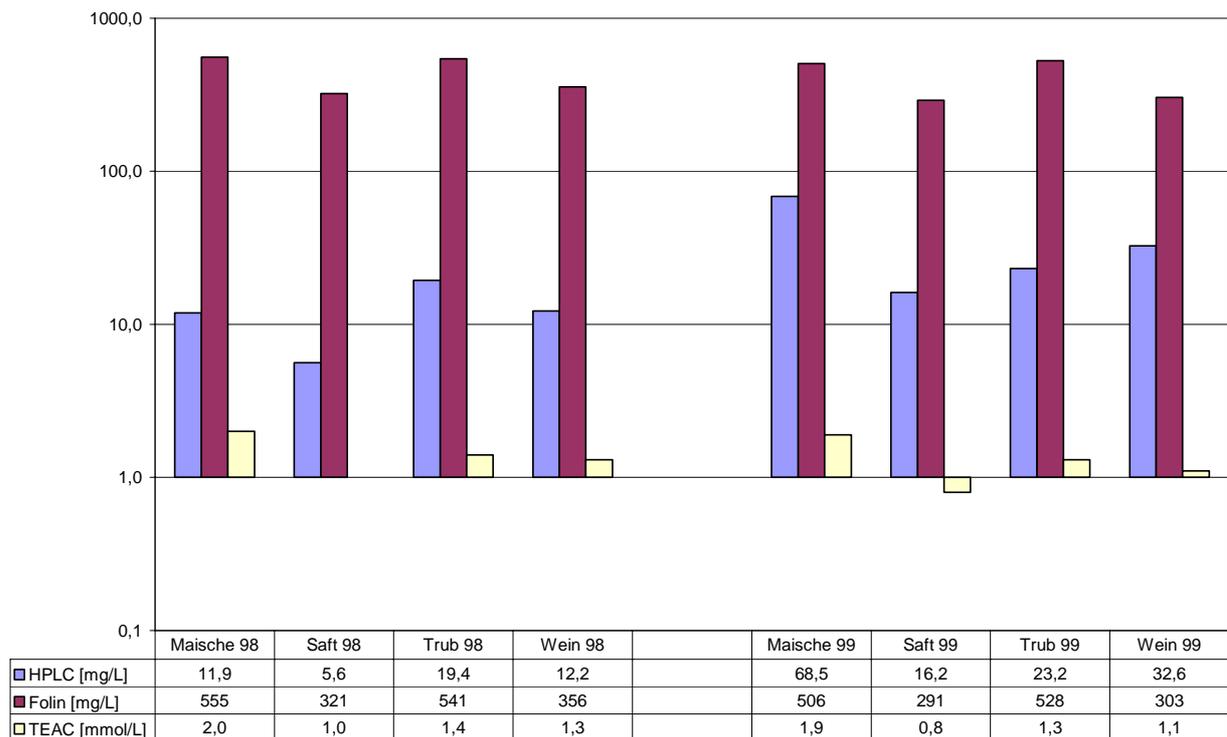


Abbildung 31: Logarithmische Auftragung der Analyseergebnisse für die Rebsorte Silvaner

Die Rebsorte Silvaner zeigte ein ähnliches Verhalten wie der Rote Traminer. In beiden Fällen war das Ausgangsniveau nicht besonders hoch (sowohl FOLIN- als auch TEAC-Wert wie auch mittels HPLC quantifizierbare Polyphenole); es kam durch die Entfernung des Trubes im resultierenden Saft zu einem Abfall der untersuchten Parameter auf ca. 47% des Ausgangsniveaus. Nur in der Maische des Jahres 1999 ließen sich nennenswerte Konzentrationen an Phenolen nachweisen: Die Caftar säure erreichte einen Wert von 27,2 mg/L, die Coumarinsäure 21,0 mg/L, das p-CGT 7,8 mg/L. In der Maische von 1998 waren dagegen nur Gallussäure und p-CGT nachweisbar. Auch im Wein selbst waren nur geringe Konzentrationen an den einzelnen Polyphenolen nachweisbar. Die Tatsache, dass sowohl FOLIN- als auch TEAC-Wert nicht besonders niedrig lagen, dürfte wiederum auf polymere Substanzen mit hoher antioxidativer Kapazität zurückzuführen sein.

5.2.9 Weißer Burgunder

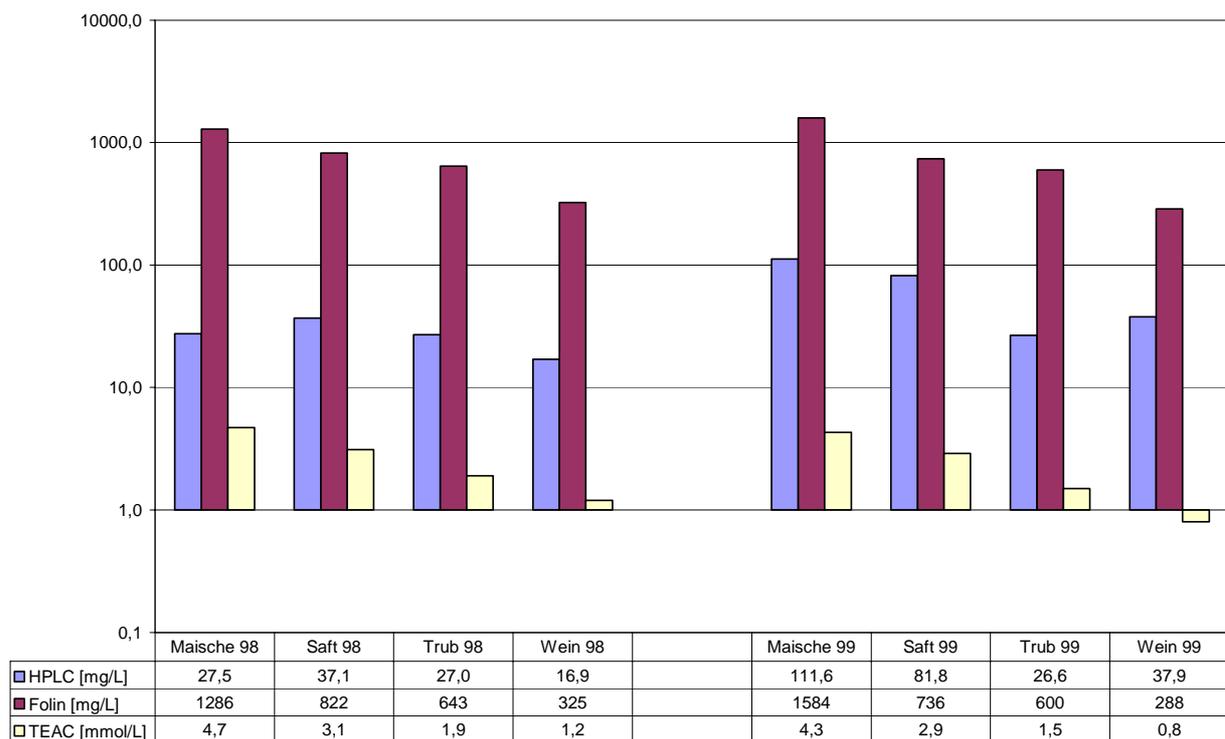


Abbildung 32: Logarithmische Auftragung der Analyseergebnisse für die Rebsorte Weißer Burgunder

Die Rebsorte Weißer Burgunder zeigte in dieser Untersuchung die höchsten Werte für Polyphenolgehalt nach FOLIN-CIOCALTEU und antioxidative Kapazität im Maische- und Saft-Stadium. Insbes. im Jahrgang 1999 erreichte der FOLIN-Wert einen für Weißwein eher unüblichen Wert von 1584 mg/L; das gleiche gilt für den TEAC-Wert des 1998er Jahrgangs, der mit 4,7 mmol/L schon in den Bereich von Rotweinen vorstieß. So lagen die HPLC-Analysenwerte auch entsprechend hoch: Die Catechinsäure erreichte Konzentrationen von 7,5 bis 27,7 mg/L, die Coumarinsäure von nicht nachweisbar bis 23,5 mg/L, das p-CGT von 1,1 bis 12,1 mg/L und das GRP schließlich von 1,7 bis 10,6 mg/L.

Enttäuschend war der starke Abfall in beiden Jahrgängen vom Saft zum Wein hin. Offensichtlich kam es während und nach der Gärung zu starken Verlusten an Polyphenolen, die zu diesen niedrigen Werten führten. Wodurch diese Verluste ausgelöst wurden, lässt sich allerdings nicht mit Bestimmtheit sagen. Deutlich war aber auch der Verlust an Flavan-3-olen von der Maische zum Wein hin. Während in der Maische noch 7,2 mg/L Catechin und 11,2 mg/L Epicatechin nachweisbar waren, konnte im Wein kein Flavan-3-ol mehr detektiert werden. Dies könnte insbes. für eine Bindung von Proanthocyanidinen an Trub-gebundene Proteine sprechen. Diese würden dann im Zuge der Vinifikation mit dem Trub aus dem Most bzw. Wein entfernt werden und somit verloren gehen. Dies könnte einen Erklärungsansatz für die hohen Verluste an Polyphenolgehalt und antioxidativer Kapazität darstellen.

5.2.10 Übersicht über alle Rebsorten

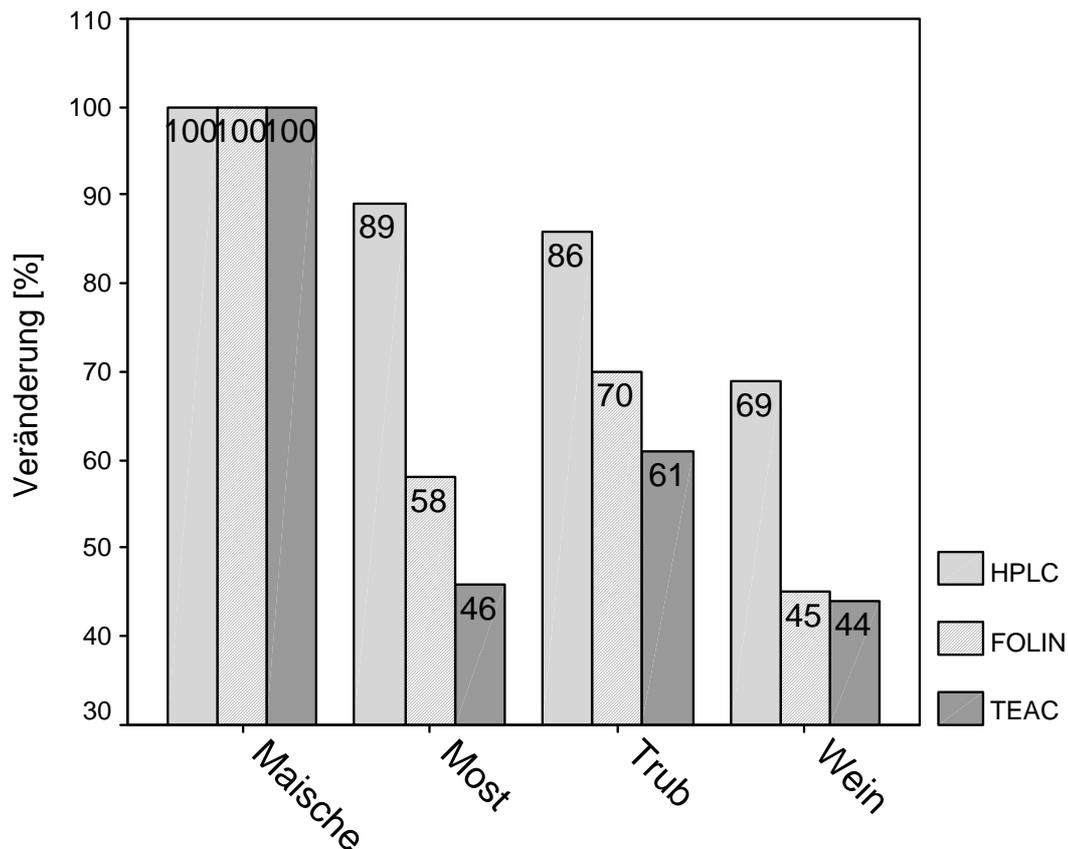


Abbildung 33: Prozentuale mittlere Veränderung von Gesamtphenolgehalt nach HPLC bzw. FOLIN und TEAC-Wert aller untersuchten Rebsorten (n=9)

Allen untersuchten Rebsorten ist gemein, dass im Maischestadium jeweils das größte Potential an Polyphenolen (HPLC, FOLIN) und an antioxidativer Kapazität (TEAC-Wert) vorherrschte. Nach der Entfernung des Grobtrubes kam es in allen Fällen zu einer drastischen Erniedrigung der untersuchten Parameter (vgl. Abbildung 33). Der TEAC-Wert sank dabei um mehr als die Hälfte ab. Dies ist v.a. auf den Verlust an Oxidationsprodukten (Tyrosol, GRP) zurückzuführen. Der Trub enthielt nach der Maische die zweithöchsten Werte. Sowohl oxidierte als auch noch nicht oxidierte Phenole gehen mit den Trubpartikeln mehr oder weniger feste Bindungen zustande kommen können. Hierdurch ergibt sich ein nicht unerheblicher Verlust an Polyphenolen und antioxidativer Kapazität, der in vielen Fällen sicherlich nicht erwünscht bzw. gewollt ist. Der Wein enthält nach der Gärung im Mittel nun mehr nur noch 70% der mittels HPLC analysierbaren Polyphenole und nur noch 44% der antioxidativen Kapazität der Ausgangsmaische.

5.2.11 GRP-Dimer

Das von SALGUES ET AL. 1986 beschriebene Dimer des GRP's konnte in den verschiedenen Rebsorten nur in einigen Stadien der Vinifikation nachgewiesen werden. Am häufigsten trat die Substanz im vorgeklärten Most und in dem aus der Vorklä-

nung erhaltenen Trub auf. Im HPLC-Chromatogramm eluierte die Substanz (3) nach den beiden Hauptphenolen Caftarsäure (1) und GRP (2), vgl. Abbildung 34. Die Identifizierung der Substanz erfolgte dabei über Spektrenvergleich mit der Literatur (SALGUES ET AL. 1986).

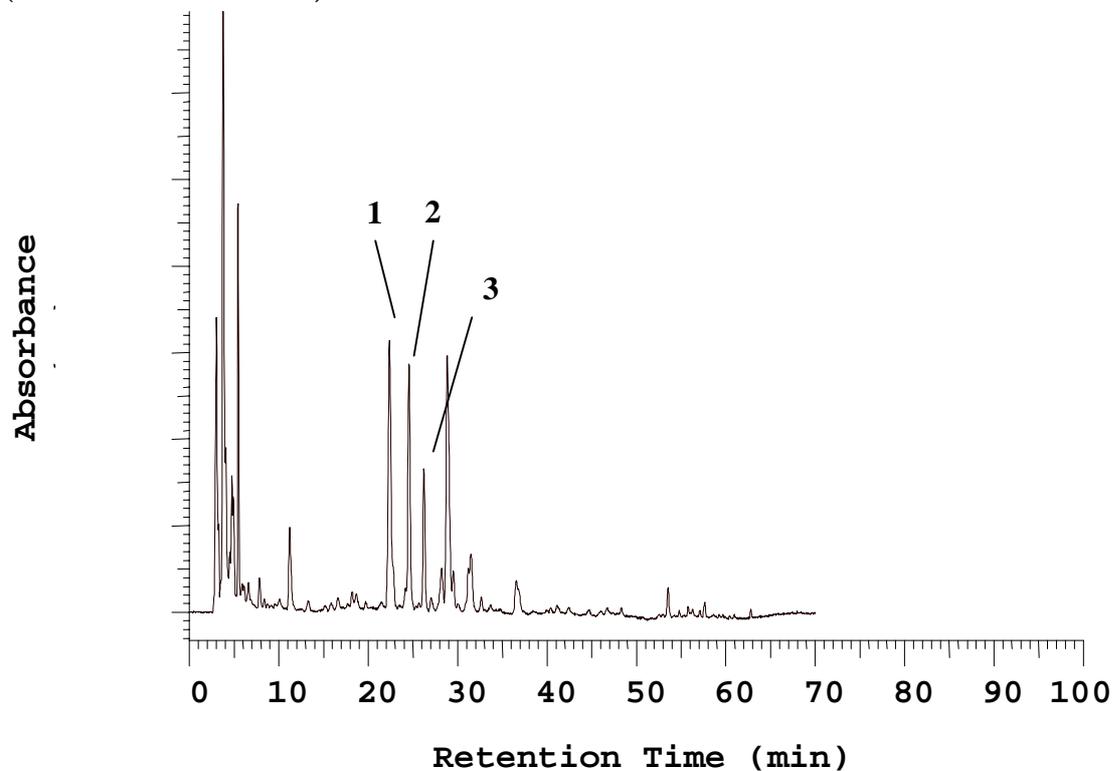


Abbildung 34: HPLC-Chromatogramm (UV: 280 nm) eines Chardonnay-Trubes; 1 = Caftarsäure, 2 = GRP, 3 = GRP-Dimer

Das UV/Vis-Spektrum der Substanz sah wie folgt aus:

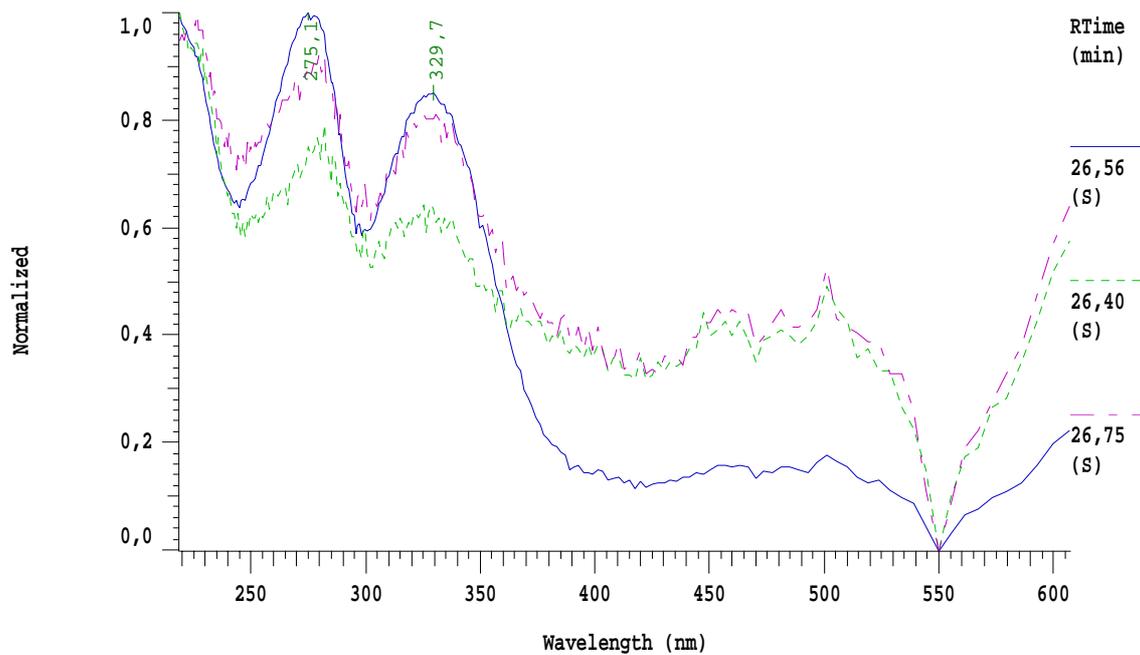


Abbildung 35: UV/Vis-Spektrum (200-610 nm) des GRP-Dimers

In den beiden Verarbeitungsstadien Maische und Wein konnte das GRP-Dimer nicht nachgewiesen werden. Offenbar entsteht es nur bei hohem Oxidationsdruck und längerer Maischestandzeit und wird während der Gärung wieder zum Monomer reduziert. Dies deckt sich auch mit der Literatur (SALGUES ET AL. 1986). In der folgenden Tabelle sind die gefundenen Gehalte für verschiedene Rebsorten im Most und im Trub, der nach dem Vorklären der Maische erhalten wurde, angegeben. Berechnet wurde der Gehalt dabei als Kaffeesäure, da von dieser Substanz kein Standard erhältlich ist.

Tabelle 33: 2,5-Di-S-Glutathionyl-Caftarsäure Gehalte verschiedener Rebsorten in den Vinifikationsstadien Most und Trub; n.n. = nicht nachweisbar; *berechnet als Kaffeesäure

Rebsorte	GRP-Dimer in Most [mg/L]*	GRP-Dimer in Trub [mg/L]*
Auxerrois	0,8	2,1
Chardonnay	3,0	4,0
Ehrenfelser	1,7	1,7
Müller-Thurgau	n.n.	n.n.
Riesling	1,4	2,2
Ruländer	1,3	1,6
roter Traminer	0,9	1,9
Weißer Burgunder	n.n.	n.n.

Wie zu erkennen ist, sind die Gehalte im Trub deutlich höher als im Most. Dies macht deutlich, dass sich durch die Oxidation während der Maischestandzeit unlösliche Komplexe bilden, die dann mit dem Trub ausfallen. Wird die Maische direkt nach dem Mahlen bzw. der Most direkt nach der Ganztraubenpressung stummge-

schwefelt, tritt keine Bildung von GRP-Dimer auf. Auch das GRP-Monomer wird dann nur in geringem Maße gebildet. Durch das reduktive Milieu der Gärung wird das GRP-Dimer vermutlich ebenfalls zum GRP-Monomer reduziert und taucht daher im Wein nicht mehr auf.

Die Rebsorte Chardonnay enthielt im Vergleich zu den anderen Rebsorten einen relativ hohen Gehalt an GRP-Dimer. Dies spricht für die bereits genannten geringeren Polyphenolgehalte dieser Rebsorte i. Vgl. zum Auxerrois bspw. Es kommt daher bereits im Maischestadium zu einer verstärkten Oxidation und damit zur Bildung des GRP-Dimers. Im fertig ausgebauten Wein konnte dagegen kein Dimer mehr nachgewiesen werden, obwohl recht hohe Konzentrationen an GRP-Monomer vorzufinden waren. Dies spricht einerseits für die o.g. Umsetzung des GRP-Dimers zum GRP-Monomer durch den reduktiven Einfluss der Gärung. Andererseits könnte der Hauptteil des GRP-Dimers im Zuge der Mostvorklärung mit dem Trub abgetrennt werden und dadurch nur noch in geringen Konzentrationen im Saft auftauchen. Der reduktive Einfluss der Gärung führt dann offensichtlich zu einer vollständigen Reduktion der Verbindung zum entsprechenden Monomer.

Nicht beeinflusst von diesem reduktiven Einfluss wurde das Hydroxytyrosol, das als weiterer Oxidationsindikator bevorzugt in der oxidationsempfindlichen Rebsorte Chardonnay vorkam. Grund hierfür ist, wie bereits oben für das GRP-Dimer erwähnt, die schwache antioxidative Kraft der Rebsorte.

5.3 Polyphenolscreening in 177 Weißweinen aus unterschiedlichen Herstellungsverfahren

(vgl. „3.3 Polyphenolscreening in 177 Weißweinen aus unterschiedlichen Herstellungsverfahren“)

In dieser Studie wurden 177 Weißweine aus unterschiedlichen Herstellungsverfahren untersucht. Die große Palette der Herstellungsverfahren sollte dabei die Varianz in der gängigen Praxis widerspiegeln und aufzeigen, wie sich unterschiedliche Herstellungsverfahren auf das Polyphenolmuster einer Rebsorte auswirken. Da eine Vielzahl von Herstellungsverfahren innerhalb dieser Studien angewendet wurde, soll jedoch nicht auf die Auswirkungen der Verfahren im einzelnen, sondern lediglich auf die Schwankungen in der Polyphenolzusammensetzung, die durch die unterschiedlichen Herstellungsweisen hervorgerufen wurden, eingegangen werden. Es sollte dabei auch geklärt werden, ob sich ein bestimmtes „Polyphenolmuster“ bzw. –profil auch bei der Verwendung unterschiedlichster Herstellungstechnologien hält und darüber evtl. eine Differenzierung der Rebsorten untereinander möglich ist.

5.3.1 *Bacchus (1997er Jahrgang)*

Als erste Rebsorte wurde Bacchus herangezogen. Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse der HPLC-Analyse auf Polyphenolgehalt und antioxidative Kapazität.

Tabelle 34: Mittlere Polyphenolzusammensetzung nach HPLC und antioxidative Kapazität von Bacchus-Weinen (n=14) des Anbaugebietes Franken und Jahrgangs 1997 [mg/L]

Bacchus (n=14)	Mittelwert	Minimum	Maximum	Median	STABW
Gallussäure	0,8	0,0	2,9	0,5	0,9
Protocatechuesäure	4,5	1,7	11,0	3,4	2,8
Tyrosol	13,9	9,9	22,0	13,5	3,6
3-OH-Benzoessäure	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Caftarsäure	1,4	0,0	3,6	1,4	1,2
Catechin	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
GRP	2,3	0,0	12,4	0,6	4,2
Procyanidin B2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
p-CGT	8,2	0,0	16,7	11,6	6,2
Syringasäure	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Kaffeesäure	1,9	0,0	10,0	1,3	2,5
Epicatechin	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Coutarsäure	2,5	0,0	6,3	2,5	2,2
Sinapinsäure	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Fertarsäure	1,0	0,0	2,5	1,0	0,6
p-Coumarsäure	12,4	6,2	18,8	11,9	3,6
Ferulasäure	1,1	0,0	3,5	1,3	1,1
Ellagsäure	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Quercetin-3-galactosid	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Quercetin-3-rutinosid	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Bacchus (n=14)	Mittelwert	Minimum	Maximum	Median	STABW
Quercetin-3-glucosid	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Quercetin	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Summe (HPLC)	50,0	37,2	65,6	48,8	8,5
Folin [mg/L]	192,6	131,0	305,0	189,0	41,7
TEAC [mmol/L]	0,3	0,1	0,6	0,2	0,2

In den Weinen der Rebsorte Bacchus stellte nicht die Caftar säure, sondern das Tyrosol das Hauptphenol dar. Danach folgten die Coumarsäure und das p-CGT. Flavan-3-ole waren in dieser Rebsorte nicht nachweisbar. Trotzdem wies die untersuchten Proben eine recht große Spannweite der antioxidativen Kapazität auf. Die Werte schwankten zwischen 0,1 und 0,6 mmol/L. Diese Unterschiede sind vermutlich auf höher polymere phenolische Strukturen mit hoher molarer antioxidativer Kapazität zurückzuführen.

5.3.2 Müller-Thurgau (1989-98er Jahrgänge)

Die folgende Tabelle zeigt nun die Ergebnisse für die untersuchten Weine der Rebsorte Müller-Thurgau der Jahrgänge 1989-98.

Tabelle 35: Mittlere Polyphenolzusammensetzung nach HPLC und antioxidative Kapazität von Müller-Thurgau-Weinen (n=78) des Anbaugebietes Franken und Jahrgangs 1989-98 [mg/L]

Müller-Thurgau (n=78)	Mittelwert	Minimum	Maximum	Median	STABW
Gallussäure	1,8	0,0	32,0	0,8	4,1
Protocatechuesäure	2,2	0,0	7,7	2,0	1,8
Tyrosol	20,6	0,0	40,7	18,3	8,1
3-OH-Benzoesäure	0,2	0,0	12,0	0,0	1,4
Caftar säure	6,6	0,0	92,6	2,9	13,9
Catechin	2,3	0,0	102,0	0,0	13,0
GRP	4,1	0,0	40,0	1,8	6,3
Procyanidin B2	3,7	0,0	65,1	0,0	11,7
p-CGT	4,3	0,0	23,0	2,2	5,1
Syringasäure	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Kaffeesäure	0,9	0,0	7,4	0,5	1,3
Epicatechin	1,6	0,0	53,3	0,0	7,2
Coumar säure	2,2	0,0	17,1	1,4	2,7
Sinapinsäure	0,1	0,0	3,0	0,0	0,4
Fertarsäure	1,4	0,0	4,6	1,3	0,9
p-Coumar säure	4,4	0,0	15,4	3,1	3,8
Ferulasäure	0,3	0,0	2,7	0,0	0,5
Ellagsäure	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Quercetin-3-galactosid	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Quercetin-3-rutinosid	0,3	0,0	7,5	0,0	1,3
Quercetin-3-glucosid	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Müller-Thurgau (n=78)	Mittelwert	Minimum	Maximum	Median	STABW
trans-Resveratrol	0,2	0,0	1,5	0,0	0,4
Quercetin	0,0	0,0	0,6	0,0	0,1
Summe (HPLC)	49,4	24,0	97,5	47,3	15,7
Folin [mg/L]	253,9	96,0	1283,0	219,0	171,6
TEAC [mmol/L]	0,3	0,0	2,4	0,2	0,5

In den Müller-Thurgau Weinen stellte nicht die Caftar säure, sondern das Oxidationsprodukt Tyrosol mit 20,6 mg/L das Hauptphenol in den Weinen dar. Erst danach folgte die Caftar säure mit durchschnittlich 6,6 mg/L als Phenol mit der nächst höheren Konzentration. Vermutlich wurde die Caftar säure im Zuge der Herstellung relativ schnell enzymatisch oder oxidativ abgebaut. In diesen Weinen spielten auch die Flavan-3-ole Catechin, Epicatechin und ihr Dimer, Procyanidin B₂, mengenmäßig eine wichtige Rolle. Dabei waren die Schwankungsbreiten der Flavan-3-ole besonders interessant. Sie reichten von nicht nachweisbar bis 102 mg/L für das Catechin, von nicht nachweisbar bis 53,3 mg/L für das Epicatechin und von nicht nachweisbar bis 65,1 mg/L für das Procyanidin B₂. Auch die Schwankungsbreite des Gesamtphenolgehaltes nach FOLIN-CIOCALTEU war sehr erstaunlich: Sie reichte von 96,0 bis 1283 mg/L. Diese hohen Werte kamen durch eine gewisse Anzahl an maischevergorenen Weißweinen (n=3) zustande. Während der Maischegärung konnten, wie bei der Rotwein-Herstellung, die Phenole besser aus der Traubenschale und den Traubenkernen herausgelöst werden.

Durch die hohen Konzentrationen an Phenolen wurden auch die Werte für die antioxidative Kapazität erhöht. Sie erreichten Werte von bis zu 2,4 mmol/L. Die Maischegärung bedingte auch, dass in manchen Proben *trans*-Resveratrol gefunden werden konnte. In den meisten Proben konnte zwar Resveratrol nicht nachgewiesen werden; durch die (bei Weißwein unübliche) Maischegärung konnte das Resveratrol jedoch aus den Traubenschalen heraus in den Most gelöst werden. Z.T. erfolgten auch Enzymzugaben gegen Ende der Gärung, so dass durch entsprechende Enzymaktivitäten (bspw. *Glucosidase* oder *Cellulase*-Aktivität) diese rel. hohen Resveratrol-Werte von bis zu 1,5 mg/L erklärbar sind.

5.3.3 Rieslaner (1992-96er Jahrgänge)

Als weitere Rebsorte stand Rieslaner zur Untersuchung. Die folgende Tabelle zeigt die Untersuchungsergebnisse.

Tabelle 36: Mittlere Polyphenolzusammensetzung nach HPLC und antioxidative Kapazität von Rieslaner-Weinen (n=7) des Anbaugebietes Franken und Jahrgangs 1992-96 [mg/L]

Rieslaner (n=7)	Mittelwert	Minimum	Maximum	Median	STABW
Gallussre	0,6	0,0	1,7	0,5	0,5
Protocatechuesre	2,4	0,7	3,7	2,8	1,1

Rieslaner (n=7)	Mittelwert	Minimum	Maximum	Median	STABW
Tyrosol	16,1	10,8	19,6	16,6	2,8
4-OH-Benzoesre	4,0	0,0	9,0	6,1	3,9
Catechin	6,0	0,0	10,9	8,4	4,4
Caftarsre	19,9	17,2	28,4	18,8	3,9
GRP	8,1	6,6	12,8	7,5	2,1
Procyanidin B ₂	8,1	0,0	16,3	7,6	4,8
p-CGT	2,1	0,0	3,9	1,7	1,4
3-OH-Benzoesre	23,1	0,0	36,8	31,0	15,9
Kaffeesre	2,4	1,1	2,9	2,8	0,6
Epicatechin	3,3	0,0	5,7	3,9	2,4
Coutarsre	0,6	0,0	2,9	0,0	1,1
Fertarsre	3,6	2,5	4,8	3,6	0,7
Syringasre	0,6	0,0	2,1	0,0	0,8
Coumarsre	4,5	2,2	5,7	5,0	1,3
Ferulasre	3,2	1,0	4,6	3,7	1,5
Sinapinsre	1,0	0,0	5,1	0,4	1,8
Rutin	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>trans</i> -Resveratrol	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Quercetin	1,4	0,0	4,1	1,1	1,4
Summe (HPLC)	110,9	55,1	140,2	122,4	30,4
Folin [mg/L]	286,9	248,0	325,0	284,0	29,2
TEAC [mmol/L]	0,2	0,1	0,6	0,1	0,2

In den Rieslaner-Weinen war die 3-Hydroxybenzoësäure mit 23,1 mg/L das mengenmäßig wichtigste Phenol. Erst danach folgten die Caftarsäure und das Tyrosol (19,9 bzw. 16,1 mg/L). Eine Erklärung für diese „Unregelmäßigkeit“ war nicht zu finden. Die Schwankungsbreite der Messwerte war bei weitem geringer als bei den Müller-Thurgau-Weinen. Dies kam zum einen dadurch zustande, dass in dieser Gruppe keine maischevergorenen Weine zu finden waren. Zum anderen wurden in dieser Gruppe nur sieben Weine analysiert, so dass die Datenmenge verhältnismäßig klein war. Interessant waren in dieser Gruppe die relativ hohen Gehalte an Flavan-3-olen. Hier wurden Konzentrationen von bis zu 16,3 mg/L (Procyanidin B₂) erreicht. Eine Begründung für diese Tatsache war nicht zu finden, zumal die Weine größtenteils aus Entsäuerungsversuchen stammten, und der Prozess der Entsäuerung im Normalfall einen nur unbedeutenden Einfluss auf die Phenolkonzentration hat. Die hohen Konzentrationen an Flavan-3-olen dürften u.a. einen nicht unbedeutenden Einfluss auf die teilweise recht hohen TEAC- und FOLIN-Werte gehabt haben.

5.3.4 Silvaner (1993-97er Jahrgänge)

Die folgende Tabelle zeigt nun noch die Analysenergebnisse für die Silvaner-Weine.

Tabelle 37: Mittlere Polyphenolzusammensetzung nach HPLC und antioxidative Kapazität von Silvaner-Weinen (n=68) des Anbaugebietes Franken und Jahrgangs 1993-97 [mg/L]

Silvaner (n=68)	Mittelwert	Minimum	Maximum	Median	STABW
Gallussäure	1,6	0,0	14,8	1,0	2,8
Protocatechuesäure	3,5	0,0	11,0	3,1	2,1
Tyrosol	17,4	3,5	26,7	17,1	4,3
3-OH-Benzoessäure	0,9	0,0	38,3	0,0	5,5
Caftarsäure	8,3	0,0	40,2	4,2	10,5
Catechin	1,1	0,0	26,3	0,0	4,5
GRP	4,1	0,0	18,0	2,9	3,9
Procyanidin B ₂	0,3	0,0	6,7	0,0	1,0
p-CGT	10,6	0,0	61,4	3,5	16,0
Syringasäure	0,0	0,0	0,6	0,0	0,1
Kaffeesäure	2,0	0,0	13,5	1,6	2,2
Epicatechin	0,3	0,0	10,3	0,0	1,4
Coutarsäure	2,7	0,0	6,9	3,0	2,2
Sinapinsäure	0,2	0,0	4,7	0,0	0,8
Fertarsäure	1,6	0,0	3,3	1,5	0,8
p-Coumarsäure	8,2	0,8	33,3	8,2	5,8
Ferulasäure	0,6	0,0	5,5	0,4	0,9
Ellagsäure	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Quercetin-3-galactosid	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Quercetin-3-rutinosid	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Quercetin-3-glucosid	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
trans-Resveratrol	0,1	0,0	1,7	0,0	0,4
Quercetin	0,0	0,0	1,2	0,0	0,2
Summe (HPLC)	63,8	22,2	124,3	61,2	23,8
Folin [mg/L]	260,9	131,0	509,0	242,5	66,4
TEAC [mmol/L]	0,2	0,0	1,3	0,2	0,2

In den Silvaner-Weinen waren Tyrosol und Caftarsäure die Hauptphenole. Die Caftarsäure erreichte in manchen Proben mit 40,2 mg/L jedoch erwartungsgemäß deutlich höhere Konzentrationen als das Tyrosol mit 26,7 mg/L. Erstaunlich waren die relativ hohen Gehalte der Weine an Flavan-3-olen. Die Konzentrationen für Catechin erreichten Werte von bis zu 26,3 mg/L, das Epicatechin konnte in Konzentrationen von bis zu 10,3 mg/L gefunden werden. Aber auch das Procyanidin B₂ ließ sich in manchen Proben mit Werten von 6,7 mg/L nachweisen. Wie bereits schon bei der Rebsorte Rieslaner beschrieben (s.o.), haben diese hohen Konzentrationen an Flavan-3-olen mit zu den sehr hohen Werten für FOLIN und TEAC geführt. Dies macht auch deutlich, wie wichtig es ist, größere und polymere phenolische Strukturen (wie das Procyanidin B₂) in die Erklärung eines hohen Analysenwertes dieser beiden Summenmethoden mit einzubeziehen. Die hohen molaren antioxidativen Kapazitäten führen scheinbar schon in geringen Konzentrationen zu erhöhten Werten.

5.3.5 Roter Traminer (1998er Jahrgang)

Zusätzlich wurden auch noch 10 Weißweine der Rebsorte Roter Traminer untersucht. Die Untersuchungsergebnisse werden im Folgenden wiedergegeben.

Tabelle 38: Mittlere Polyphenolzusammensetzung nach HPLC und antioxidative Kapazität von Traminer-Weinen (n=10) des Anbaugebietes Franken und Jahrgangs 1998 [mg/L]

Traminer (n=10)	Mittelwert	Minimum	Maximum	Median	STABW
Gallussäure	1,4	0,0	2,8	1,4	1,0
Protocatechuesäure	3,0	1,8	4,4	2,8	1,0
Tyrosol	16,0	7,5	24,1	14,8	5,5
3-OH-Benzoesäure	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Caftarsäure	2,8	0,0	21,1	0,0	6,6
Catechin	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
GRP	4,0	1,5	8,4	3,0	2,5
Procyanidin B2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
p-CGT	7,5	0,0	24,2	4,5	8,6
Syringasäure	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Kaffeesäure	8,4	2,1	25,9	5,6	8,0
Epicatechin	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Coutarsäure	1,3	0,0	7,5	0,0	2,5
Sinapinsäure	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Fertarsäure	2,6	0,0	5,8	1,7	2,2
p-Coumarsäure	21,9	8,5	47,2	15,2	13,7
Ferulasäure	1,3	0,0	3,6	1,2	1,1
Ellagsäure	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Quercetin-3-galactosid	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Quercetin-3-rutinosid	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Quercetin-3-glucosid	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Quercetin	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Summe (HPLC)	70,1	28,7	137,2	55,7	42,2
Folin [mg/L]	263,8	166,0	356,0	258,0	76,1
TEAC [mmol/L]	0,3	0,1	0,6	0,3	0,2

In den Traminer-Weinen stellte kurioserweise die p-Coumarsäure mit einem Mittelwert von 21,8 mg/L das Hauptphenol dar. Danach folgten Tyrosol, Kaffeesäure und p-CGT. Die Caftarsäure kam in den meisten Weinen in Konzentrationen unter 10 mg/L vor, der Mittelwert lag bei 2,8 mg/L. Flavan-3-ole konnten in allen Weinen nicht nachgewiesen werden. Da in den Traminer-Weinen kein Flavan-3-ol-Derivat, wie z.B. Catechin, nachgewiesen werden konnte, fällt es schwer, die teilweise recht hohen TEAC-Werte von 0,6 mmol/L und FOLIN-Werte von 356 mg/L zu bewerten. Vermutlich spielen jedoch die hohen Konzentrationen an Phenolcarbonsäuren sowie Tyrosol eine wichtige Rolle. Von diesen Substanzen ist bekannt, dass sie in entsprechender Konzentration ebenfalls stark antioxidativ wirken können.

5.3.6 Vergleich der Rebsorten miteinander (Jahrgang 1989-98)

Vergleicht man nun die Mittelwerte aller Rebsorten miteinander, ergibt sich folgendes Bild.

Tabelle 39: Mittlere Polyphenolzusammensetzung nach HPLC und antioxidative Kapazität von Weinen des Anbaugebietes Franken und Jahrgangs 1989-98 [mg/L]

Rebsorte	Bacchus	Müller-Thurgau	Rieslaner	Silvaner	Traminer
Anzahl der Proben	n=14	n=78	n=7	n=68	n=10
Jahrgänge	1997	1989-98	1992-96	1993-98	1998
Gallussäure	0,8	1,8	0,6	1,6	1,4
Protocatechuesäure	4,5	2,2	2,4	3,5	3,0
Tyrosol	13,9	20,6	16,1	17,4	16,0
3-OH-Benzoesäure	0,0	0,2	23,1	0,9	0,0
Caftarsäure	1,4	6,6	19,9	8,3	2,8
Catechin	0,0	2,3	6,0	1,1	0,0
GRP	2,3	4,1	8,1	4,1	4,0
Procyanidin B2	0,0	3,7	8,1	0,3	0,0
p-CGT	8,2	4,3	2,1	10,6	7,5
Syringasäure	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0
Kaffeensäure	1,9	0,9	2,4	2,0	8,4
Epicatechin	0,0	1,6	3,3	0,3	0,0
Coutarsäure	2,5	2,2	0,6	2,7	1,3
Sinapinsäure	0,0	0,1	1,0	0,2	0,0
Fertarsäure	1,0	1,4	3,6	1,6	2,6
p-Coumarsäure	12,4	4,4	4,5	8,2	21,9
Ferulasäure	1,1	0,3	3,2	0,6	1,3
Ellagsäure	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Quercetin-3-galactosid	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Quercetin-3-rutinosid	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0
Quercetin-3-glucosid	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
trans-Resveratrol	0,0	0,2	0,0	0,1	
Quercetin	0,0	0,0	1,4	0,0	0,0
Summe (HPLC)	50,0	49,4	110,9	63,8	70,1
Folin [mg/L]	192,6	253,9	286,9	260,9	263,8
TEAC [mmol/L]	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3

Die polyphenolreichste Rebsorte stellte in dieser Gruppe der Rieslaner dar. Sein Phenolgehalt (HPLC) war fast doppelt so hoch wie bei den anderen Rebsorten, was hauptsächlich auf die hohen Konzentrationen an 3-Hydroxybenzoësäure und 4-Hydroxybenzoësäure zurückzuführen ist. Die Gesamtphenolgehalte nach FOLIN-CIOCALTEU sind dagegen auch bei den anderen Rebsorten i. Vgl. zum Rieslaner relativ hoch, auch wenn die Rebsorte Bacchus wiederum den niedrigsten Wert aufweist. Das gilt jedoch nicht für die antioxidative Kapazität. Hier spielen vermutlich polymere Phenole eine wichtige Rolle, die bislang analytisch nicht zugänglich sind. Aus der

Literatur ist bekannt, dass polymere Phenole eine höhere antioxidative Kapazität besitzen als die jeweiligen Monomeren. Auch sprechen sie leichter auf TEAC- und FOLIN-Test an, so dass hierdurch die etwas höheren Werte des Bacchus i. Vgl. zum Rieslaner erklärbar sind.

Wie schon in anderen Arbeiten (RITTER 1994, RECHNER 2001) erwähnt, kann die Polyphenoluntersuchung mittels HPLC nur einen Teil der Phenole erfassen. Zumeist werden nur monomere Phenole detektiert. Zur Untersuchung polymerer Strukturen fehlt es bislang an Analysenmethoden. Einen großen Einfluss auf den FOLIN-Wert haben auch andere Substanzen, die auf die Bestimmung störend wirken. Hierzu zählen: Zucker, Reduktone, Ascorbinsäure u.a. Dies macht den Unterschied zwischen den erhaltenen Werten für Phenole nach HPLC und nach der Methode nach FOLIN-CIOCALTEU deutlich.

Zwischen den einzelnen Rebsorten machten sich nur sehr geringe Unterschiede hinsichtlich ihrer Polyphenolzusammensetzung bemerkbar. Eine statistische Auswertung der Daten drängte sich daher auf. Bei den zwei zahlenmäßig am stärksten vertretenen Rebsorten, Müller-Thurgau und Silvaner, sollte anhand einer Hauptkomponentenanalyse gezeigt werden, ob sich mittels dieses statistischen Verfahrens etwaige Abhängigkeiten der Phenole untereinander besser erkennen und beurteilen lassen können. Hierzu wurden die maischevergorenen Proben beim Müller-Thurgau eliminiert und die Auswertung über diejenigen Polyphenole durchgeführt, deren Gehalte quasi „normalverteilt“ waren. Dabei handelte es sich um die Phenole Caftar säure, Ferulasäure, Kaffeesäure und Protocatechuesäure. Waren die Gehalte nicht normalverteilt, so wurden die logarithmierten Werte herangezogen, falls sich bei diesen durch die Logarithmierung eine Normalverteilung ergab. Dies galt in diesem Fall für die Phenole Fertarsäure und Tyrosol. Alle anderen Phenole wurden nicht in die Berechnung mit übernommen, da sich hier weder im „Ursprungszustand“ noch durch eine Logarithmierung Normalverteilungen ergaben. Die zur Berechnung verwendeten Datensätze können dem Anhang entnommen werden. Alle Datensätze wurden vor der Berechnung standardisiert ($x_i = x_i / \text{STABW}$).

Die folgende Grafik zeigt nun die Auswertung der Hauptkomponentenanalyse über die oben genannten 7 Polyphenole:

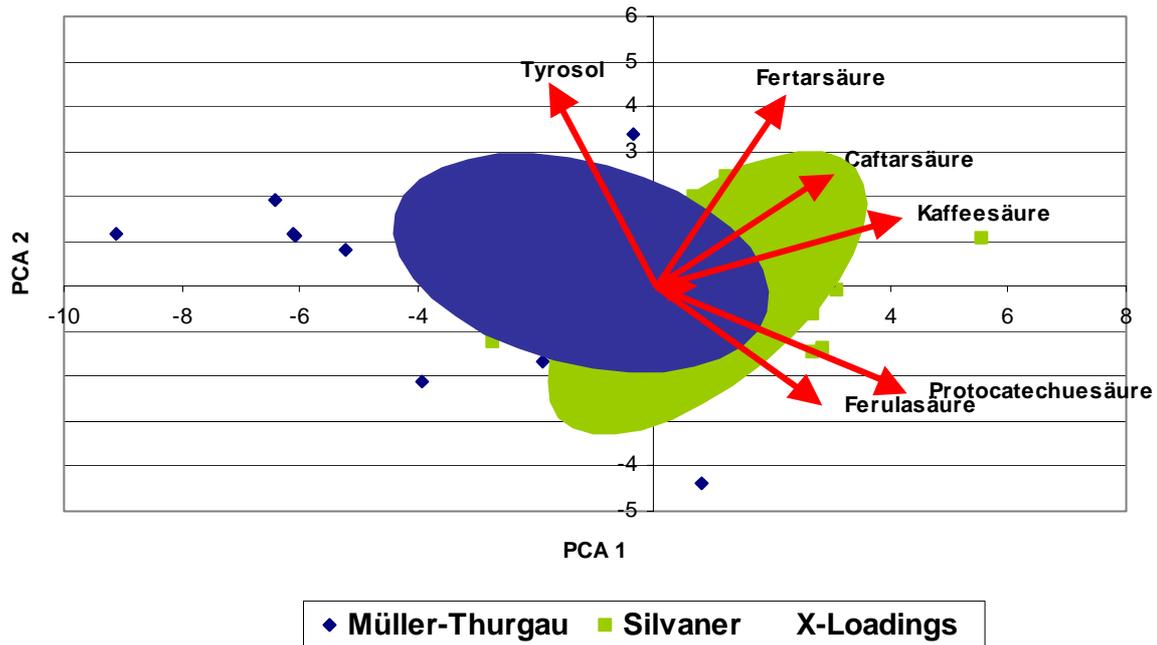


Abbildung 36: Hauptkomponentenanalyse (Ebene 1 und 2) über 7 Polyphenole bei Müller-Thurgau und Silvaner (n=145)

Wie aus Abbildung 36 ersichtlich ist, lassen sich die beiden Rebsorten recht gut in zwei „Wolken“ einordnen. Die sog. „X-Loadings“ (rote Pfeile in Abbildung 36) zeigen die Einflüsse der einzelnen Phenole untereinander und ihren Einfluss auf die entsprechende Rebsorte (Punktvolke). Sind die Einflüsse (Pfeile) im rechten Winkel (90°) zueinander angeordnet, so gibt es zwischen diesen keine Korrelation. Zeigen sie in die gleiche Richtung oder in die entgegengesetzte Richtungen (180°), besteht eine positive bzw. negative Korrelation. Zwischen Tyrosol und Ferula- bzw. Protocatechuesäure konnte eine leichte negative Korrelation festgestellt werden. Bei Protocatechue- und Ferulasäure und Fertar-, Caftar- und Kaffeesäure ergibt sich eine positive Korrelation, d.h. bei z.B. zunehmenden Gehalten an Ferulasäure erhöhte sich jeweils auch die Konzentration an Protocatechuesäure.

Aufgrund der größeren Entfernung ihrer X-Loadings-Werte vom Ursprung des Koordinatensystems weisen Protocatechuesäure, Fertarsäure und Tyrosol i. Vgl. zu den anderen Phenolen den jeweils größten Einfluss innerhalb der beiden Rebsorten auf (immer unter Berücksichtigung der vorgenommenen Datentransformation und Standardisierung). Die Erklärbarkeit der Fälle (bzw. ihrer Abhängigkeiten) ist zu ca. 75% auf die ersten drei Hauptkomponenten zurückzuführen (vgl. Abbildung 37).

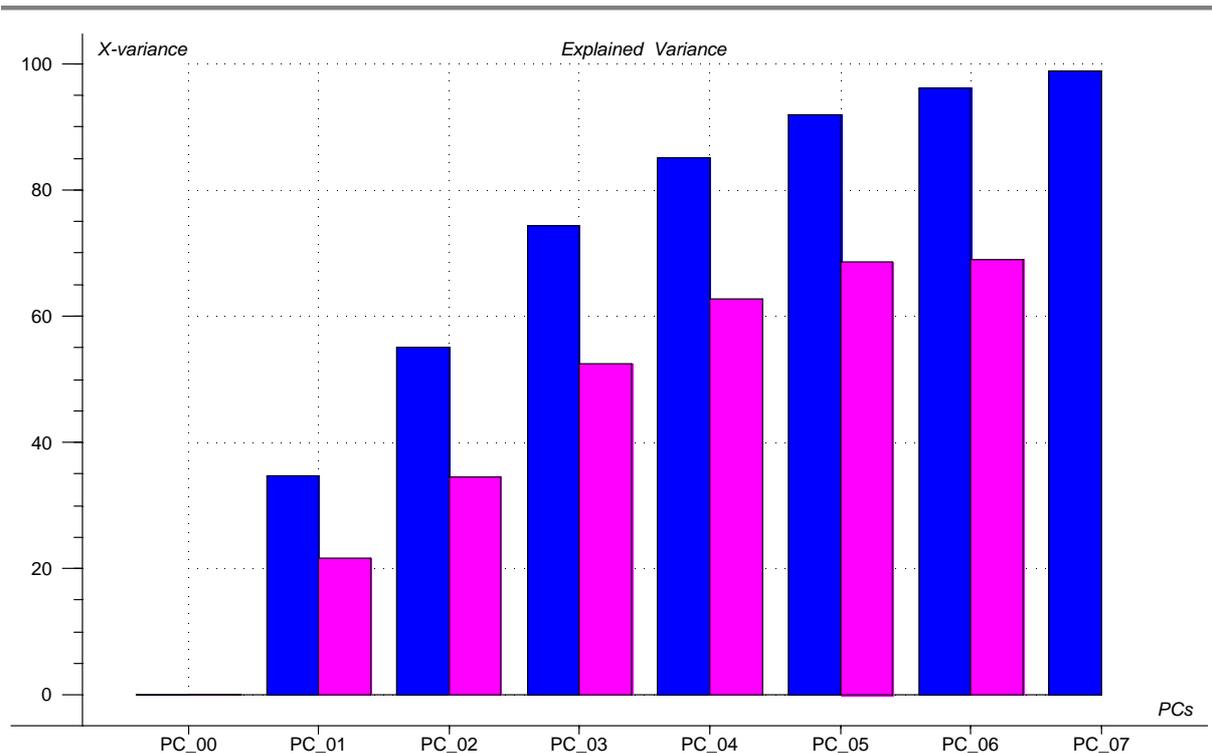


Abbildung 37: Erklärbarkeit der Fälle der Hauptkomponentenanalyse über 7 Polyphenole bei Müller-Thurgau und Silvaner (n=145); Erklärbarkeit (jeweils linker Balken), Kreuzvalidierung (jeweils rechter Balken)

Das Modell liefert somit eine recht gute Möglichkeit, die Anhängigkeiten dieser Phenole untereinander zu erklären. Zur Einordnung einer Rebsorte anhand ihres Polyphenolmusters kann das Verfahren jedoch nur mit einer grossen Unsicherheit herangezogen werden.

5.3.7 Caftarsäure-/Coutarsäure-Verhältnis

Dieses Verhältnis kann nach den Aussagen mehrerer Autoren (SINGLETON 1986, BOURSQUOT 1987 und RITTER ET AL. 1994) zur taxonomischen Einteilung der Rebsorten herangezogen werden. Daher wurde von den 177 untersuchten Weinen unterschiedlicher Rebsorten das Caftarsäure/Coutarsäure-Verhältnis errechnet und wird hier i. Vgl. mit den Werten von RITTER ET AL. 1994 angegeben.

Tabelle 40: Vergleich des Caftarsäure/Coutarsäure-Verhältnisses der 177 untersuchten Weine mit der Literatur (RITTER ET AL. 1994); n.a. = nicht angegeben

Caftarsäure/Coutarsäure	Mittelwert	Min	Max	Median	STABW
Bacchus 1997 (n=14)	0,5	0,0	0,7	0,6	0,21
Müller-Thurgau 1989-98 (n=78)	3,8	0,0	15,9	1,1	4,18
Rieslaner 1992-96 (n=7)	10,6	9,8	11,5	10,6	1,18
Silvaner 1993-98 (n=68)	4,3	0,0	18,5	1,1	4,99
roter Traminer 1998 (n=10)	0,9	0,0	2,8	0,0	1,63

Caftarsäure/Coutarsäure	Mittelwert	Min	Max	Median	STABW
Riesling 1991/92 (n=53) n. RITTER ET AL. 1994	12,0	n.a.	n.a.	n.a.	1,9

Die von RITTER ET AL. 1994 publizierten Werte konnten in den untersuchten Weinen aus dem Anbaugebiet Franken nicht wiedergefunden werden. Insofern zeigte sich ein deutlicher Unterschied von den Rebsorten und des Anbaugebietes (RITTER ET AL. 1994: Rheingau). Eine große Nähe der Werte bei den Rebsorten Rieslaner (Silvaner x Riesling) und Riesling (RITTER ET AL. 1994) fiel sofort ins Auge. Ob dies ein Zeichen ihrer genetischen Nähe ist, konnte in dieser Untersuchung nicht geklärt werden. Zwar unterscheiden sich manche Rebsorten hinsichtlich ihres Mittelwertes recht deutlich voneinander (Bsp. Bacchus 0,5; Rieslaner 10,6), jedoch ist die Schwankungsbreite der Werte bei den meisten Rebsorten so groß bzw. einer anderen Rebsorte sehr ähnlich (Bsp. Müller-Thurgau vs. Silvaner), so dass es leicht zu Überschneidungen und damit zu Verwechslungen kommen kann.

Eine allgemein gültige Aussage über das letztendliche Verhältnis der beiden Polyphenole zueinander kann somit anhand dieser Ergebnisse nicht getroffen werden, so dass eine taxonomische Einteilung der Rebsorten anhand ihres Caftarsäure-/Coutarsäure-Verhältnisses eher unwahrscheinlich ist. Das möglicherweise typische Verhältnis der Trauben an diesen beiden Substanzen wird vermutlich durch die verschiedenen Verarbeitungsschritte signifikant verändert. Hierzu zählt auch die Substanz Epicatechin-3-O'-gallat. In vielen der von RITTER 1994 untersuchten Weine stellte die Substanz nach der Caftarsäure das Hauptphenol in den Weinen dar. In den selbst untersuchten Weinen konnte diese Substanz jedoch nicht detektiert werden. Aufgrund ihres Vorkommens in den Traubenkernen ist sie ein Indikator für eine „harte“ Behandlung der Traubenkerne, woraus gefolgert werden kann, dass die eigenen untersuchten Weine aus dem Anbaugebiet Franken unter sehr schonenden Bedingungen hergestellt wurden, was auch durch die niedrigen Werte für die Flavan-3-ole bestätigt wird.

Hinsichtlich der Verifizierung des genetisch kontrollierten Caftar- und Coutarsäure-Verhältnisses in Trauben stehen Untersuchungen, bei denen zur Verhinderung von oxidativen Einflüssen unter Oxidationsschutz gearbeitet wird, noch aus.

5.4 Bestimmung des Caftar-/Coutarsäure-Verhältnisses in 17 Riesling-Weinen aus dem Anbaugebiet Rheingau

(vgl. „3.4 Bestimmung des Caftar-/Coutarsäure-Verhältnisses in 17 Riesling-Weinen aus dem Anbaugebiet Rheingau“)

Nach SINGLETON 1986, BOURSIQUOT 1987 und RITTER 1994 ist das Verhältnis von Caftarsäure und Coutarsäure genetisch kontrolliert und kann daher zur taxonomischen Einteilung von Rebsorten herangezogen werden. Da sich bereits i. Vgl. mit anderen Rebsorten und Anbaugebietes (vgl. 5.3.7 Caftarsäure-/Coutarsäure-Verhältnis) keine aussagekräftigen Ergebnisse ergaben, sollte geklärt werden, ob das

von RITTER ET AL. 1994 publizierte Verhältnis von 12,0 (\pm 1,9) evtl. nur für die Rebsorte Riesling im Anbaugebiet Rheingau Gültigkeit hat.

Tabelle 41: Mittlere Polyphenolzusammensetzung nach HPLC von 17 Weinen des Anbaugebietes Rheingau der Rebsorte Riesling [mg/L]

Substanz	Mittelwert	Min	Max	Median	STABW
Tyrosol	17,5	0,0	42,2	14,1	12,3
Catechin	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Caftarsäure	13,1	0,5	25,9	13,8	7,2
GRP	1,7	0,0	5,1	1,2	1,5
Procyanidin B2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
p-CGT	0,5	0,0	1,7	0,0	0,6
Kaffeensäure	1,5	0,0	3,9	1,9	1,2
Epicatechin	1,0	0,0	6,4	0,0	2,0
Coutarsäure	1,6	0,0	3,0	1,8	0,7
Fertarsäure	1,0	0,0	2,6	1,4	1,0
p-Coumarsäure	1,3	0,0	3,7	1,2	0,9
Ferulasäure	0,7	0,0	4,7	0,0	1,3
Summe (HPLC)	46,9	14,5	87,3	50,3	19,2
Folin	253,1	178,0	376,0	245,0	58,4

In den meisten Weinen stellte das Tyrosol das Hauptphenol dar. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von RITTER ET AL. 1994 war die Caftarsäure in deutlich geringeren Konzentrationen als das Tyrosol in den Weinen zu finden. Die folgende Tabelle zieht einen Vergleich zwischen den eigenen Werten und denen der Publikation von RITTER ET AL. 1994.

Tabelle 42: Vergleich der eigenen HPLC-Analysenergebnisse [mg/L] auf Polyphenolgehalt Rheingauer Riesling-Weine mit denen von RITTER ET AL. 1994

Substanz	EIGENE ERGEBNISSE			RITTER ET AL. 1994		
	Mittelwert	Min	Max	Mittelwert	Min	Max
Tyrosol	17,5	0,0	42,2	25,2	6,3	53,8
Catechin	0,0	0,0	0,0	0,9	0,0	2,5
Caftarsäure	13,1	0,5	25,9	30,2	12,1	75,6
GRP	1,7	0,0	5,1	1,3	0,2	6,0
Procyanidin B2	0,0	0,0	0,0	4,9	0,0	9,5
p-CGT	0,5	0,0	1,7	0,5	0,1	1,2
Kaffeensäure	1,5	0,0	3,9	2,3	0,5	4,8
Epicatechin	1,0	0,0	6,4	6,1	1,0	11,9
Coutarsäure	1,6	0,0	3,0	2,5	0,9	5,1
Fertarsäure	1,0	0,0	2,6	2,3	1,1	3,4
p-Coumarsäure	1,3	0,0	3,7	1,7	0,6	2,8
Ferulasäure	0,7	0,0	4,7	1,7	0,9	4,5

Substanz	EIGENE ERGEBNISSE			RITTER ET AL. 1994		
	Mittelwert	Min	Max	Mittelwert	Min	Max
Epicatechin-3-O-gallat	n.n.	n.n.	n.n.	12,3	0,4	47,2
Summe (HPLC)	46,9	14,5	87,3	91,9	24,1	228,3

RITTER ET AL. 1994 fanden in den untersuchten Weinen fast doppelt so hohe Konzentrationen an Phenolen. Dies kommt insbes. durch die höheren Werten für Tyrosol, Caftar- und die Flavan-3-ole (Epicatechin-3-O-gallat) zustande. Dadurch ergaben sich auch viel höhere Spannweiten in den Gesamtphenolen nach HPLC. Aber auch die Phenolcarbonsäuren/-ester wurden in höherer Konzentration gefunden. Ob dies auf Jahrgangsunterschiede oder unterschiedliche Herstellungsverfahren zurückzuführen ist, konnte nicht geklärt werden. Vermutlich spielt aber die Herstellung eine entscheidende Rolle, da bspw. das Epicatechin-3-O-gallat als Traubenkernbestandteil nur durch recht „harte“ Behandlung der Traubenkerne bzw. längere Maischestandzeiten aus den entsprechenden Zellkompartimenten herausgelöst werden kann und in den von RITTER 1994 untersuchten Weinen mengenmäßig eine sehr wichtige Rolle spielt.

Das Verhältnis von Caftar- zu Coutarsäure von 12:1 ($\pm 1,9$) in Rheingauer Riesling Weinen, das von RITTER ET AL. 1994 beschrieben wurde, konnte in dieser Untersuchung nicht bestätigt werden. Die folgende Tabelle gibt den Vergleich der erhaltenen statistischen Daten mit der Literatur wieder.

Tabelle 43: Statistische Auswertung des Caftar-/Coutarsäure-Verhältnisses in 17 untersuchten Riesling-Weinen des Anbaugebietes Rheingau im Vergleich mit der Literatur (RITTER ET AL. 1994); n.a. = nicht angegeben

Caftarsäure/Coutarsäure	Mittelwert	Min	Max	Median	STABW
eigene Ergebnisse (n=17)	8,3	0,7	21,0	8,1	4,1
RITTER ET AL. 1994 (n=53)	12,0	n.a.	n.a.	n.a.	1,9

Demnach wurde in den 17 untersuchten Weinen der Rebsorte Riesling ein Verhältnis von 8,3 ($\pm 4,1$) gefunden. Es ergab sich eine weit größere Standardabweichung der Werte und ein um 25% niedrigerer Mittelwert als bei den von RITTER ET AL. 1994 publizierten Werten. Leider waren in der Literatur die anderen statistischen Daten wie Minimum, Maximum und Median nicht aufgeführt, so dass ein Vergleich der ermittelten Werte relativ schwer fällt. In eigenen Untersuchungen schwankte der Wert des Caftar-/Coutarsäure-Verhältnisses zwischen 0,7 und 21,0, wodurch sich eine höhere Standardabweichung als bei RITTER ET AL. 1994 ergab. Eine Erklärung dafür könnten technologische und Witterungsbedingte Einflüsse während der Herstellung der Weine sein. Ein Trend zu einer bestimmten Zahl hin war allein schon aufgrund der großen Schwankungsbreite der Werte nicht zu erkennen.

Da sich bereits im Vergleich mit Weinen anderer Anbauggebiete (vgl. 5.3.7 Caftarsäure-/Coutarsäure-Verhältnis) kein genetisch kontrolliertes Verhältnis für bestimmte Weine ergab, ist zu vermuten, dass sich klimatische, technologische, weinbauliche und oenologische Einflüsse zu stark auf ein solch evtl. vorhandenes Verhältnis bemerkbar machen. Sie beeinflussen die bei Weißweinen mengenmäßig ohnehin geringen Polyphenolgehalte und deren Zusammensetzung zu stark und in zu unterschiedlicher Art und Weise, als dass sich ein bestimmtes Polyphenolverhältnis, wie bspw. das Anthocyanmuster bei den Rotweinen, innerhalb des Vinifikationsprozesses erhalten könnte. Zudem sind die beiden Substanzen als Phenolcarbonsäuren sehr oxidationsempfindlich, was ebenfalls eine Erklärung für die starken Schwankungen im Verhältnis beider Verbindungen zueinander darstellen könnte.

5.5 Polyphenole in alten Riesling-Weinen (Jahrgang 1892 – 1921)

(vgl. „3.5 Polyphenole in alten Riesling-Weinen“)

In dieser Studie wurden 11 Weine der Jahrgänge 1892 – 1921 ebenfalls auf ihr Polyphenolmuster und ihre antioxidative Kapazität hin untersucht, um den Einfluss einer langjährigen Lagerung auf die Polyphenole beurteilen zu können.

Betrachtet man die Ergebnisse der HPLC-Analyse (s. Anhang), so fällt auf, dass insbes. in den ersten acht Proben nur relativ geringe Konzentrationen an Phenolen vorhanden zu sein scheinen. In den Weinen waren kaum noch Phenolcarbonsäureester, wie z.B. Fertarsäure und Caftarsäure, vorhanden. Auch Flavan-3-ole (Ausnahme: Catechin) waren nicht mehr nachzuweisen. Die höchste Konzentration wiesen Gallussäure, Protocatechuesäure, Tyrosol, Catechin und p-Coumarsäure auf. Vermutlich werden diese Substanzen im Laufe der Zeit durch Hydrolyse aus den jeweiligen Konjugaten freigesetzt und kommen daher in recht hoher Konzentration vor. Erstaunlich war die hohe Konzentration an Catechin: In fast allen untersuchten Weinen lag die Konzentration über 20 mg/L, während Epicatechin nur in einem Wein mit 4,8 mg/L vorzufinden war. Der 1892er Riesling besaß die höchste Konzentration an mit HPLC auswertbaren Phenolen (vgl. Abbildung 38).

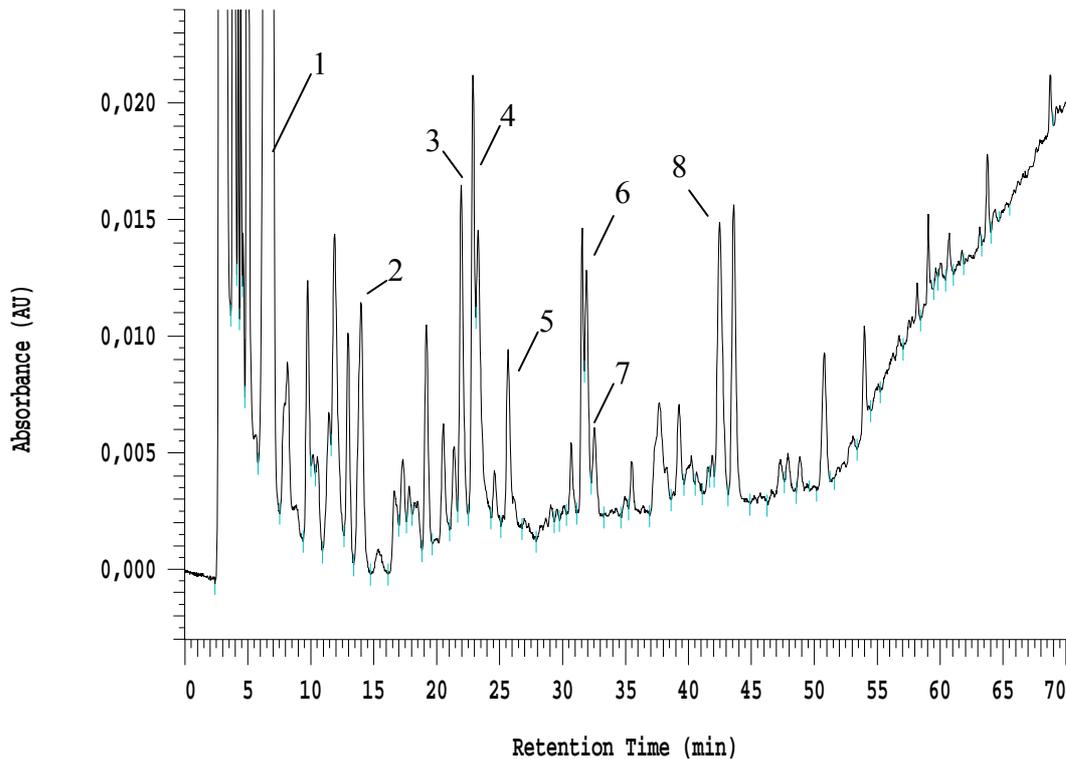


Abbildung 38: HPLC-Chromatogramm (UV: 280 nm, stark vergrößert) des 1892er Riesling-Weines der Lage „Hochheimer Domdechaney“ (1: Gallussäure; 2: Protocatechuesäure; 3: Tyrosol; 4: Caftarsäure; 5: Catechin; 6: Kaffeesäure; 7: Epicatechin; 8: p-Coumarsäure)

In den anderen drei Weinen, die als Trockenbeerenauslesen einen deutlichen Gehalt an Restzucker aufwies, dominierte im Chromatogramm die Substanz HMF (Hydroxymethylfurfural), die einen starken Indikator für eine Karamelisierung bzw. Auswirkung einer langsam ablaufenden *Maillard-Reaktion* darstellt (vgl. die folgende Abb.). Bei den Polyphenolen waren Catechin, Gallussäure, Protocatechuesäure und Coumarsäure dominierend. Auch hier werden die Substanzen vermutlich im Laufe der Jahre durch Hydrolyse aus den entsprechenden Konjugaten freigesetzt.

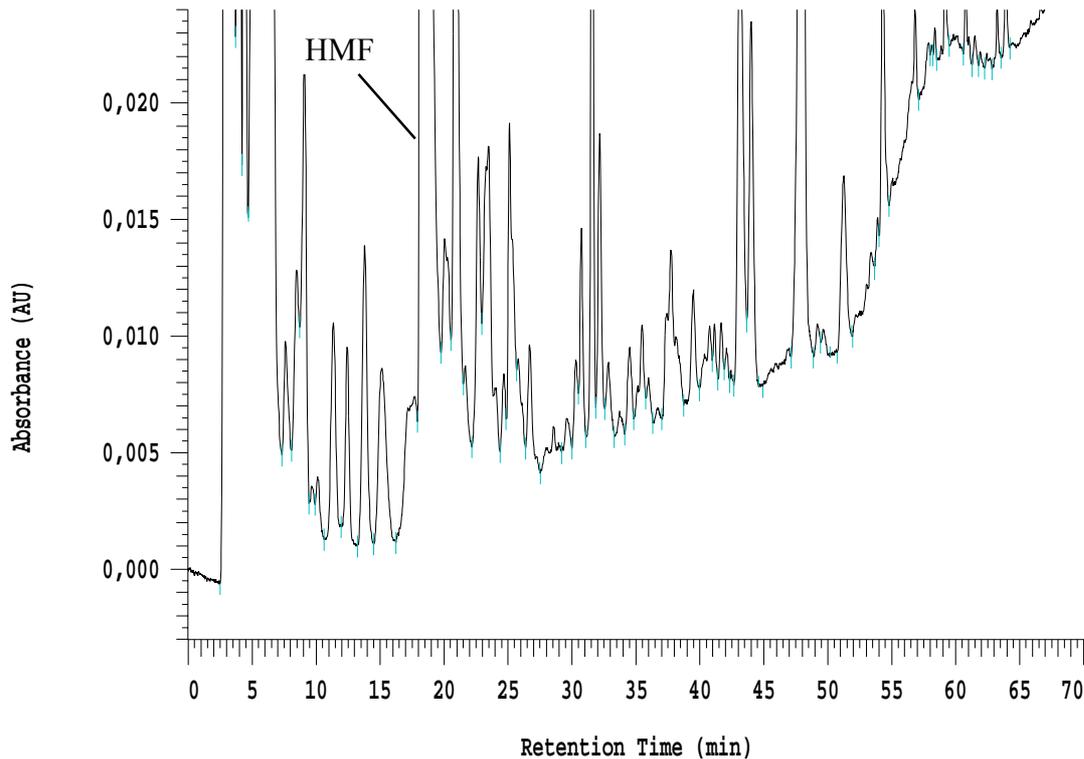


Abbildung 39: HPLC-Chromatogramm (UV: 280 nm, stark vergrößert) des 1921er Rieslings Rauenthaler Bai-ken Trockenbeerenauslese

Nach ROGGERO UND ARCHIER 1989 weisen alte Weine besonders hohe Werte an Tyrosol auf. Dies konnte in dieser Untersuchung nicht bestätigt werden, da sich nur in zwei der untersuchten Weine Tyrosol überhaupt nachweisen ließ.

Bezüglich der FOLIN- und TEAC-Werte zeigten sich nur insofern Unterschiede zwischen den Weinen, als die Trockenbeerenauslesen deutlich höhere Werte bei den Gesamtphenolen nach Folin aufwiesen; die TEAC-Werte aber nicht im gleichen Maße erhöht waren. Diese kommen vermutlich durch Nebenreaktionen des FOLIN-Reagenz' mit den Zuckern und ihren Abbauprodukten (*Maillard*-Produkte) in den Weinen zustande. Der älteste Wein wies die höchste antioxidative Kapazität auf (3,3 mmol/L). Dies spricht auch dafür, dass der TEAC-Wert im Laufe der Lagerung nicht abnimmt, sondern im Gegenteil sogar u.a. durch die soeben angesprochenen *Maillard*-Produkte deutlich zunehmen kann. Eine weitere Ursache für die Erhöhung der Analysenwerte liegt vermutlich in Kondensationsreaktionen der Phenole, die zu hochmolekularen Polymeren führen können. Diese weisen eine viel höhere antioxidative Wirkung auf als die einzelnen Monomere für sich genommen.

5.6 Einfluss von Mostvorklärverfahren auf die Polyphenolzusammensetzung

(vgl. „3.6 Einfluss von Mostvorklärverfahren auf die Polyphenolzusammensetzung“)

Um den Einfluss der Mostklärverfahren Sedimentation, Flotation, Drehfiltration und Separation auf Resttrubgehalt und Polyphenolgehalt zu untersuchen, wurden zwei

Moste der Rebsorten Müller-Thurgau und Riesling den genannten Verfahren unterworfen und analysiert.

Müller-Thurgau

Tabelle 44: Gesamtphenol- und Resttrubgehalt von Müller-Thurgau Most (n. HESS 1999)

	Ausgangs-most	Sedimentation	Flotation	Drehfiltration	Separation
Gesamtphenole [mg/L]	678	683	629	617	675
Trubgehalt [% gew.]	1,6	0,05	0,34	0,05	0,40

In allen vier Varianten unterschritten die vorgeklärten Moste den maximalen Resttrubgehalt von 0,6 % Gew. deutlich. Hierbei ist besonders zu beachten, dass das klassische Verfahren der Sedimentation zusammen mit der Vakuumdrehfiltration am besten abschneidet. Auffällig ist bei den Proben der Varianten Flotation und Filtration der erniedrigte FOLIN-Wert, der sich durch den Sauerstoffeintrag während der jeweiligen technologischen Maßnahme erklären lässt. Durch den Sauerstoff werden die im Most enthaltenen Phenole oxidiert und gehen dadurch verloren.

Dies bestätigt sich auch in den Werten für die Gesamtphenole nach HPLC und den TEAC-Wert. Abbildung 40 zeigt die Ergebnisse für Müller-Thurgau, wobei die Werte für die Sedimentation gleich 100% gesetzt wurden.

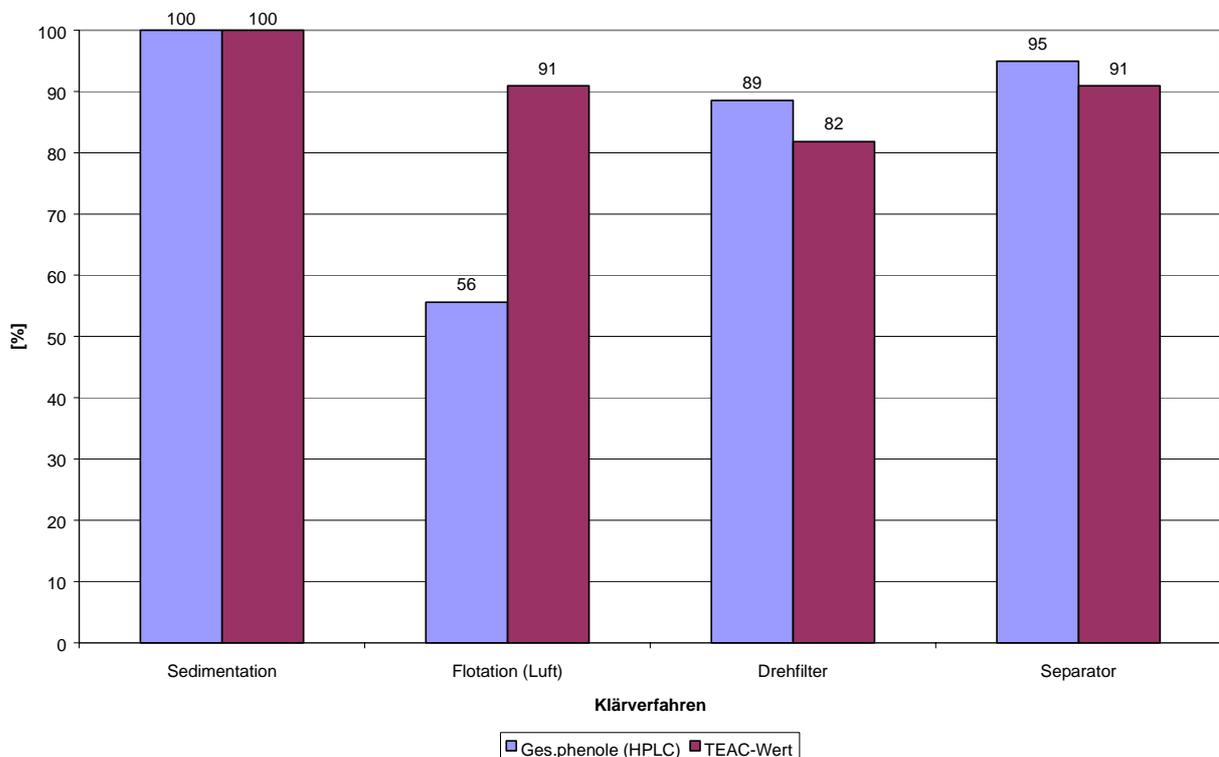


Abbildung 40: Einfluss des Klärverfahrens auf Polyphenolgehalt (HPLC) und antioxidative Kapazität von Müller-Thurgau

Im Vergleich zur klassischen Sedimentation führt die Flotation durch den Sauerstoff-Eintrag der Luft zu deutlichen Verlusten an Polyphenolen durch Oxidation. Geringere Verluste traten bei der Separation auf, gefolgt vom Drehfilter. Die etwas stärkere Verminderung durch Flotation oder Drehfilter im Vergleich zur Separation erklärt sich ebenfalls durch den Sauerstoffeintrag und durch die stärkere Beseitigung Trubgebundener Polyphenole. Auch aus der Fruchtsaftforschung ist bekannt, dass ein Teil der antioxidativen Wirkung von an Trub gebundenen Partikeln stammt. Tabelle 45 zeigt die Ergebnisse der HPLC-Analyse.

Wird das klassische Verfahren (Sedimentation) als Vergleichsbasis herangezogen, so fällt auf, dass insbesondere die Flotation mit Luft durch Oxidation beträchtliche Verluste an Tyrosol (80%!), Phenolcarbonsäuren (Caftarsäure, Kaffeesäure) und Procyanidin B₂ bedingt. Gleichzeitig war eine Zunahme des Oxidationsproduktes Grape Reaction Product (GRP) im Zuge der Mostvorklärung zu beobachten. Die Konzentration an p-CGT nimmt ebenfalls zu. Der Gehalt an Coutarsäure blieb dagegen konstant.

Tabelle 45: HPLC-Analyse der Müller-Thurgau-Moste aus verschiedenen Klärverfahren

[mg/L]	Sedimentation	Flotation	Drehfilter	Separator
Gallussäure	0,0	0,0	0,0	0,0
Protocatechuesäure	0,0	0,0	0,0	0,0
Tyrosol	12,1	2,5	1,8	2,7
Caftarsäure	8,8	5,1	6,9	5,7
Catechin	0,0	0,0	0,0	0,0
Procyanidin B₂	7,7	3,7	12,8	13,4
GRP	0,0	2,1	3,0	2,4
p-CGT	0,7	0,9	1,0	0,9
Kaffeesäure	7,5	5,8	7,0	9,9
Epicatechin	0,0	0,0	0,0	0,0
Coutarsäure	0,8	0,8	0,8	0,6
Fertarsäure	0,0	0,0	0,0	0,0
p-Coumarsäure	0,0	0,0	0,0	0,0
Ferulasäure	0,0	0,0	0,0	0,0
Summe (HPLC)	37,6	20,9	33,3	35,7
Gesamtphenole (Folin)	683	629	617	675
TEAC-Wert [mmol/L]	1,1	1,0	0,9	1,0

Interessant war die starke Zunahme von Procyanidin B₂ bei den Verfahren Drehfilter und Separator. Offensichtlich kam es während dieser Verfahren zu mechanischer

Beanspruchung der Traubenkerne, was zu einer besseren Freisetzung des darin enthaltenen Flavan-3-ol-Derivates führte.

Riesling

Tabelle 46: Gesamtphenol- und Resttrubgehalt von Riesling Most nach Klärung (n. HESS 1999)

	Ausgangs-most	Sedimentation	Flotation	Drehfiltration	Separation
Gesamtphenole [mg/L]	512	512	396	472	496
Trubgehalt [% gew.]	2,4	0,83	1,04	0,05	1,13

Im Unterschied zum Müller-Thurgau erreichte in diesem Fallbeispiel nur die Variante „Drehfiltration“ den erforderlichen Vorkläreffekt. Alle anderen Varianten lagen mit ihren Resttrubgehalten etwas darüber. Der Sauerstoffeintrag in den Varianten „Flotation“ und „Filtration“ führte insbes. beim Riesling zu einer deutlichen Abnahme des FOLIN-Wertes.

Betrachtet man die Ergebnisse für die Phenole nach HPLC und die antioxidative Kapazität (TEAC), so war bei der Flotation ein starker Abfall im Vergleich zur Sedimentation zu beobachten. Der Polyphenolgehalt (HPLC) nahm um 74%, die antioxidative Kapazität um 55% ab. Auch bei den anderen beiden Verfahren waren Einbußen zwischen 35 und 45% zu verzeichnen.

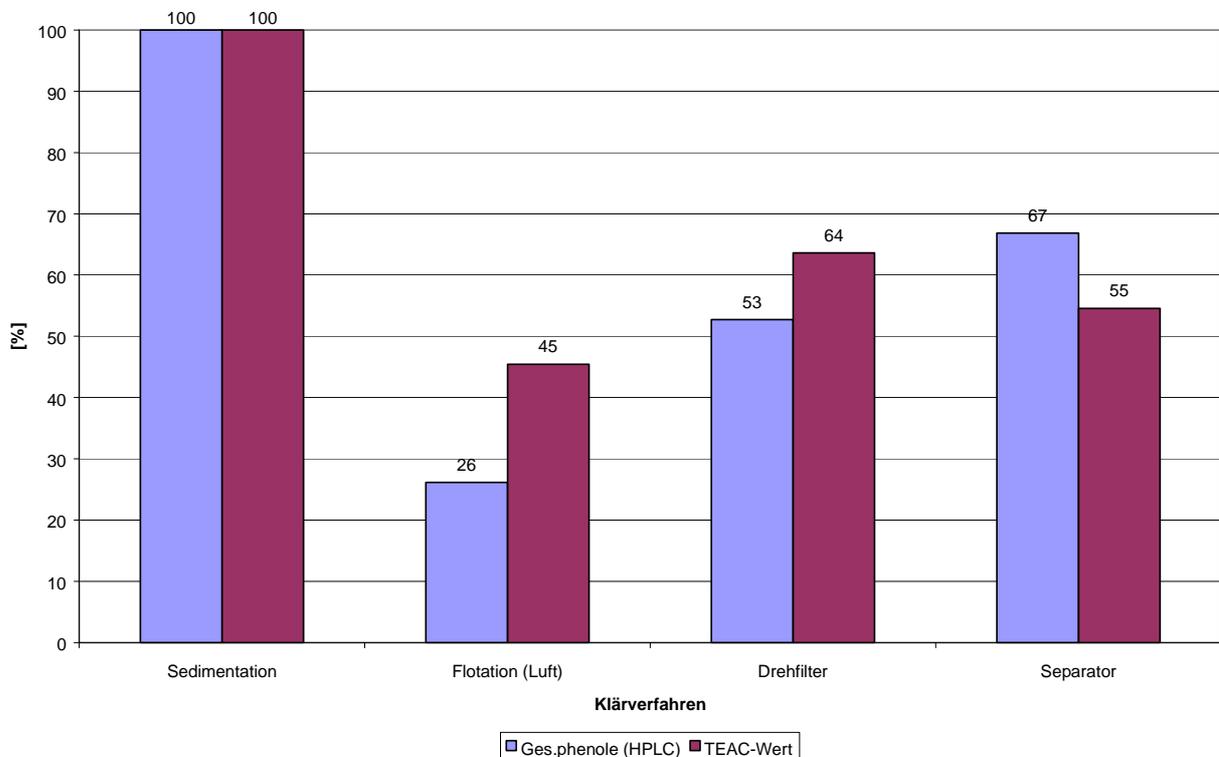


Abbildung 41: Einfluss des Klärverfahrens auf Polyphenolgehalt und antioxidative Kapazität von Riesling

In der HPLC-Analyse zeigten sich deutliche Unterschiede im Vergleich zum Müller-Thurgau (s. Tabelle 47).

Tabelle 47: HPLC-Analyse der Riesling-Moste aus verschiedenen Klärverfahren

[mg/L]	Sedimentation	Flotation	Drehfilter	Separator
Gallussäure	0,0	0,0	0,0	0,0
Protocatechuesäure	0,0	0,0	0,0	0,0
Tyrosol	7,8	4,5	5,8	8,1
Caftarsäure	39,8	8,8	20,8	25,9
Catechin	0,0	0,0	0,0	0,0
Procyanidin B2	0,0	0,0	0,0	0,0
GRP	9,5	1,4	4,8	5,8
p-CGT	1,0	0,6	0,6	0,6
Kaffeesäure	5,8	0,0	0,0	0,0
Epicatechin	0,0	0,0	0,0	0,0
Coutarsäure	0,0	1,4	1,8	2,2
Fertarsäure	0,0	0,0	0,0	0,0
p-Coumarsäure	0,0	0,0	0,0	0,0
Ferulasäure	0,0	0,0	0,0	0,0
Summe (HPLC)	63,9	16,7	33,7	42,7
Gesamtphenole (Folin)	512	396	472	496
TEAC-Wert [mmol/L]	1,1	0,5	0,7	0,6

Die Konzentration an Caftarsäure sank bei der Flotation auf 22% des Ausgangsniveaus ab, die Konzentration an Polyphenolen ging auf 26% zurück. Eine erhöhte Bildung von GRP als Folge einer verstärkten Oxidation konnte in diesem Fall jedoch nicht festgestellt werden. Es ist bekannt, dass diese Substanz nicht stabil ist und weiter reagieren kann (SALGUES ET AL. 1992). Die antioxidative Wirkung des Riesling-Mostes nahm durch die Flotation um 55% im Vergleich zum sedimentierten Most ab (s. Abbildung 41).

Gärverlauf der beiden Moste

Der Gärverlauf der Moste wurde ebenfalls betrachtet. Es wäre zu erwarten gewesen, dass Moste mit geringem Resttrubgehalt aufgrund der verringerten inneren Oberfläche schlechter gären (vgl. DITTRICH 1987). Dies war bei den untersuchten Mosten jedoch nicht zu beobachten. Es traten keine nennenswerten Unterschiede zwischen den einzelnen Varianten auf.

Weine und deren Sensorik

Die resultierenden Weine zeigten die bereits im Moststadium angedeuteten Tendenzen im FOLIN-Wert.

Tabelle 48: Polyphenol-, Resttrubgehalt und Rangordnungsziffer von Müller-Thurgau Weinen (n. HESS 1999)

	Ausgangs-most	Sedimentation (Wein)	Flotation (Wein)	Drehfiltration (Wein)	Separation (Wein)
Gesamtphenole [mg/L]	678	384	269	323	337
Rangordnungsziffer (n=40)	-	3,8	3,1	1,8	4,6
Trubgehalt des Mostes [% Gew.]	1,6	0,05	0,34	0,05	0,40

Hinsichtlich der Sensorik wurde die Filtrations-Variante am besten bewertet. Sie unterschied sich signifikant von den anderen drei Varianten. Die Flotationsvariante wurde in diesem Fallbeispiel ebenfalls signifikant besser bewertet als die der Separation. Dies ist u.a. durch den niedrigeren Phenolgehalt der flotierten und der filtrierten Varianten zu erklären. Der adstringierende Geschmack der Phenole wirkt in der sensorischen Prüfung störend und wurde daher von den Prüfern abgelehnt. Zwischen den anderen Mostklärverfahren ergaben sich dagegen keine signifikanten Unterschiede.

Die folgende Tabelle zeigt die Werte für den Riesling.

Tabelle 49: Polyphenol-, Resttrubgehalt und Rangordnungsziffer von Riesling Weinen (n. HESS 1999)

	Ausgangs-most	Sedimentation (Wein)	Flotation (Wein)	Drehfiltration (Wein)	Separation (Wein)
Gesamtphenole [mg/L]	512	293	193	257	269
Rangordnungsziffer (n=40)	-	4,2	3,3	3,3	3,8
Trubgehalt des Mostes [% gew.]	1,6	0,83	1,04	0,05	1,13

Hinsichtlich der Sensorik ließen sich beim Riesling keine signifikanten Unterschiede erkennen. Zwischen der flotierten und filtrierten Variante einerseits und der sedimentierten Variante andererseits war der größte Unterschied bemerkbar. Auch hier könnte der Polyphenolgehalt eine wichtige Rolle spielen, da in den Proben mit der niedrigsten Rangordnungsziffer auch die niedrigsten FOLIN-Werte auftraten.

Eine Untersuchung der resultierenden Weine hinsichtlich ihres Polyphenolmusters bzw. ihrer antioxidativen Kapazität konnte im Rahmen dieser Arbeit leider nicht mehr durchgeführt werden. Für die Zukunft sollten diese Analysen jedoch vorge-merkt werden, um den Einfluss der genannten Verfahren auf die Polyphenole der Weine besser beurteilen zu können.

5.7 Einfluss von Mostbehandlungsmitteln auf die Moste

Um den Einfluss von Mostbehandlungsmitteln auf Polyphenolgehalt und antioxidative Kapazität zu untersuchen, wurden zwei Moste der Rebsorten Müller-Thurgau und Riesling gemäß „3.7 Einfluss von Mostbehandlungsmitteln auf die Polyphenolzusammensetzung“ behandelt und dann auf Polyphenolgehalt und antioxidative Kapazität analysiert

Müller-Thurgau Most

In einer Versuchsreihe wurden 40.000 L Müller-Thurgau Most halbiert und jeweils eine Hälfte nach Zusatz von 10 g/hl hochbloomiger Gelatine bzw. 25 g/hl eines Versuchsproduktes der Firma Meggle flotiert. Zum Vergleich wurde der Grundmost analysiert. Abbildung 42 zeigt die erhaltenen Ergebnisse für die untersuchten Parameter.

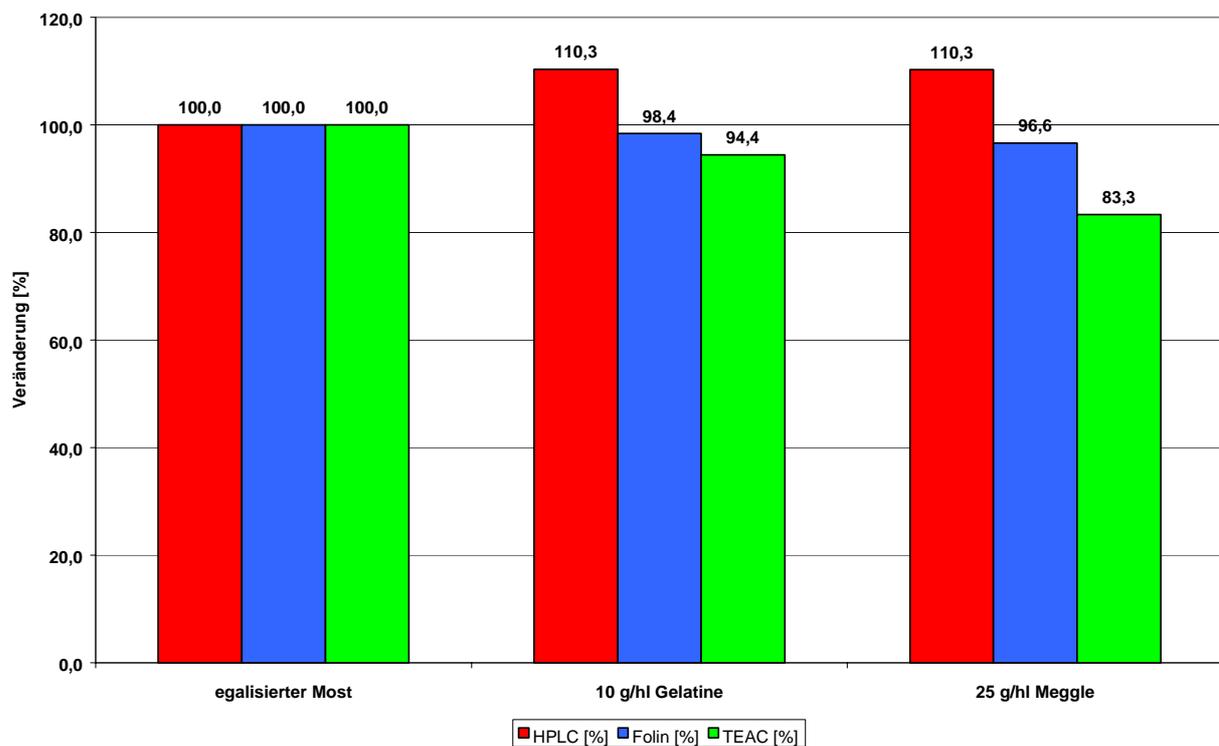


Abbildung 42: Einfluss der Flotation mit eiweißartigen Schönungsmitteln auf Gesamtphenolgehalt und TEAC-Wert von Müller-Thurgau Most i. Vgl. zu nicht flotiertem Most

Wie aus Abbildung 42 ersichtlich ist, haben die eingesetzten Mittel in Kombination mit der Flotation nur sehr geringen Einfluss auf die untersuchten Parameter. Die mittels FOLIN-Reagenz bestimmbaren Phenole nahmen leicht ab, wodurch auch der TEAC-Wert etwas abnahm, im Maximalfall um knapp 17%. Die mittels HPLC bestimmbaren Phenole nahmen deutlich zu, was auf eine Freisetzung der analysierba-

ren Substanzen aus Konjugaten zurückgeführt werden kann. Verglichen mit den Ergebnissen aus Einfluss von Mostvorklärverfahren auf die Polyphenolzusammensetzung hatte die Flotation nur einen geringen Einfluss auf die untersuchten Parameter. Offensichtlich führt der Zusatz von eiweißartigen Schönungsmitteln zu einer „sanfteren“ Flotation und schont dabei die Polyphenolgehalte der Moste. Wahrscheinlich binden sich die Trubpartikel relativ schnell an die Eiweißstoffe, bieten damit den Sauerstoffmolekülen eine gute „Angriffsfläche“, so dass der Sauerstoff in nicht mehr so starkem Ausmaße mit den löslichen Polyphenolen des Mostes in Kontakt kommt.

Tabelle 50: HPLC-Polyphenolmuster des Flotationsversuches i. Vgl. zum nicht flotierten egalisierten Grundmost [mg/L]

	egalisierte Most	10g/hl Gela- tine	25g/hl Meggle
Gallussäure	0,8	1,1	2,4
Protocatechuesäure	12,1	12,5	11,5
Tyrosol	0,0	0,0	0,0
3-OH-Benzoesäure	0,0	0,0	0,0
Caftarsäure	2,1	10,6	11,8
Catechin	0,0	0,0	0,0
GRP	7,6	7,8	8,0
Procyanidin B2	7,1	4,8	5,8
p-CGT	0,0	7,6	6,7
Syringasäure	0,0	0,0	0,0
Kaffeesäure	5,9	3,0	1,3
Epicatechin	2,7	2,6	2,9
Coutarsäure	7,3	9,0	11,0
Sinapinsäure	0,0	0,0	0,0
Fertarsäure	3,3	3,1	3,1
p-Coumarsäure	16,4	11,9	9,0
Ferulasäure	2,6	0,9	1,4
Ellagsäure	0,0	0,0	0,0
Quercetin-3-galactosid	0,0	0,0	0,0
Quercetin-3-rutinosid	0,0	0,0	0,0
Quercetin-3-glucosid	0,0	0,0	0,0
Quercetin	0,0	0,0	0,0
Summe (HPLC)	68,0	75,0	75,0
Folin [mg/L]	445,0	438,0	430,0
TEAC [mmol/L]	1,8	1,7	1,5

Die Summen der einzelnen Phenole unterschieden sich nicht sehr, dagegen fanden sich deutliche Unterschiede in der Phenolzusammensetzung. So konnte vom Most zu den flotierten Varianten hin eine - vermutlich enzymatisch bedingte - Zunahme der Phenolcarbonsäureester (Caftarsäure, Coutarsäure) beobachtet werden, während die Konzentration an Phenolcarbonsäuren stetig abnahm.

Vollkommen andere Ergebnisse ergaben sich bei der Verwendung anderer Gelatine-Präparate. In dem folgenden Fall wurden jeweils 40.000 L Müller-Thurgau Most

nach dem Zusatz von 10 g/hl Erbigel flotiert bzw. nach Zusatz von 100 ml/hl Mostgelatine separiert. Zum Vergleich wurde der Grundmost analysiert. Die Ergebnisse der untersuchten Parameter ist in Abbildung 43 dargestellt.

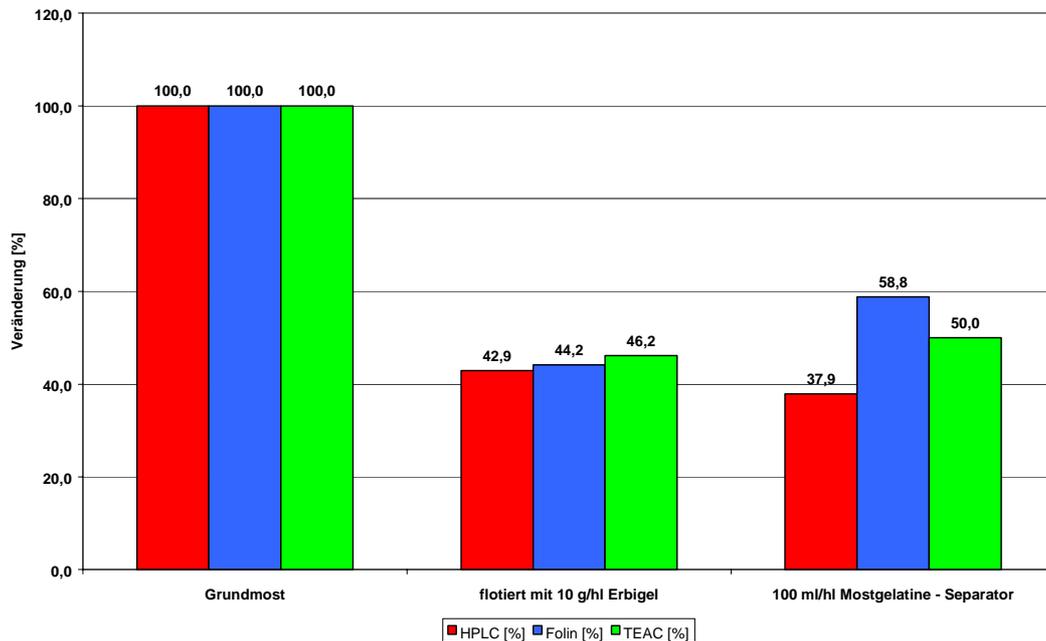


Abbildung 43: Einfluss der Flotation bzw. Separation mit Gelatine auf Gesamtphenolgehalt und TEAC von Müller-Thurgau-Most i. Vgl. zum nicht behandelten Grundmost

Im Vergleich zu der zuvor verwendeten hochbloomigen Gelatine (vgl. Abbildung 42) entfernte das Präparat "Erbigel" der Firma Erbslöh sowie der Einsatz von 100 ml/hl Mostgelatine bei der Separation jeweils mehr als 50% der Phenole und damit auch der antioxidativen Kapazität. Offensichtlich spielt die Bloomzahl der Gelatine einen entscheidenden Einfluss bei der Behandlung der Moste hinsichtlich der Erhaltung des Polyphenol-Gehaltes.

Diese „rabiante“ Entfernung der Phenole spiegelt sich auch im Polyphenolmuster wider. Dieses ist in Tabelle 51 abgebildet.

Tabelle 51: HPLC-Polyphenolmuster der flotierten bzw. separierten Moste (Verwendung verschiedener Gelatine-Arten) i. Vgl. zum nicht behandelten Grundmost [mg/L]

	Grundmost	flotiert 10g/hl Erbigel	separiert 100ml/hl Mostgelatine
Gallussäure	5,2	0,0	0,0
Protocatechuesäure	9,9	8,1	8,5
Tyrosol	0,0	16,4	0,0
3-OH-Benzoesäure	0,0	0,0	0,0
Caftarsäure	5,0	0,0	0,0
Catechin	0,0	0,0	0,0
GRP	6,7	0,0	2,0

	Grundmost	flotiert 10g/hl Erb- igel	separiert 100ml/hl Mostgelatine
Procyanidin B2	13,5	0,0	0,0
p-CGT	0,0	0,0	0,0
Syringasäure	0,0	0,0	0,0
Kaffeesäure	6,7	0,0	0,0
Epicatechin	6,5	0,0	0,0
Coutarsäure	5,9	4,3	7,1
Sinapinsäure	0,0	0,0	0,0
Fertarsäure	0,0	0,0	0,0
p-Coumarsäure	26,6	8,9	15,8
Ferulasäure	2,0	0,0	0,0
Ellagsäure	0,0	0,0	0,0
Quercetin-3-galactosid	0,0	0,0	0,0
Quercetin-3-rutinosid	0,0	0,0	0,0
Quercetin-3-glucosid	0,0	0,0	0,0
Quercetin	0,0	0,0	0,0
Summe (HPLC)	88,0	37,7	33,4
Folin [mg/L]	636	281	374
TEAC [mmol/L]	2,6	1,2	1,3

Bei der Verwendung der Gelatinen gingen erwartungsgemäß insbes. Flavan-3-ole (Procyanidin B₂ und Epicatechin) und Phenolcarbonsäuren verloren. Hierdurch ist auch der rapide Abfall der Werte für die antioxidative Kapazität zu erklären, da die Flavan-3-ole gut und schon in geringen Konzentrationen auf den TEAC-Test ansprechen. Im Hinblick auf die Ergebnisse aus Tabelle 50, bei denen die Verwendung von hochbloomiger Gelatine zu einer „schonenderen“ Flotation führte, kann daher die Verwendung von niederbloomigen Gelatinen bei der Flotation im Sinne einer größtmöglichen Erhaltung der Polyphenole nicht empfohlen werden.

Interessanterweise hatte eine Kombination der Verfahren Separation und Flotation bei Most der Rebsorte Riesling einen „nur“ vergleichbaren Abfall der untersuchten Parameter wie bei der Flotation zur Folge und war nicht - wie zu vermuten wäre - ungleich stärker in ihrer Entfernung, wie in Abbildung 44 zu sehen ist.

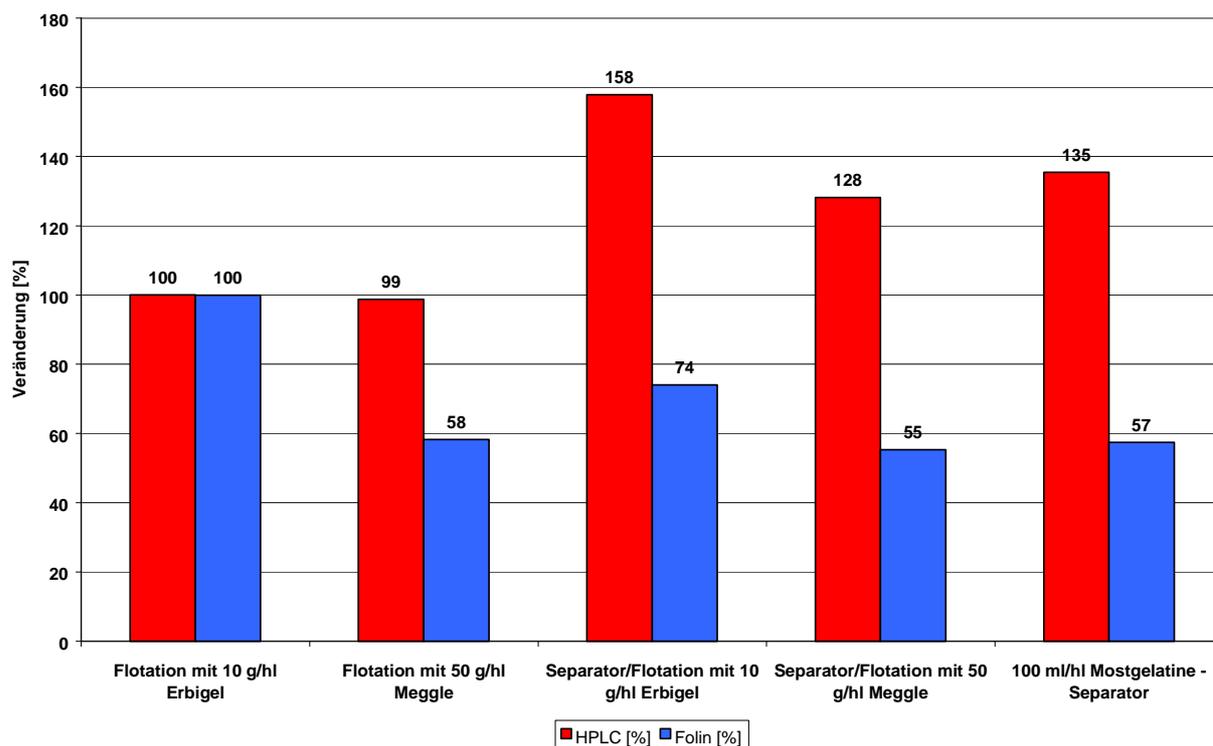


Abbildung 44: Einfluss von Separation und Flotation auf die Phenole von Riesling-Most

In diesem Fall stand kein unbehandelter Ausgangsmost als Vergleich zur Verfügung, daher wurde die 10 g/hl Erbigel-Variante auf 100% gesetzt. Im Vergleich zu dieser führte die Verwendung des Meggle-Versuchsproduktes zu einem drastischen Abfall des FOLIN-Wertes, während sich die mittels HPLC bestimmbaren Phenole kaum veränderten. Kombinierte Verfahren von Separation und Flotation führten zu vergleichbaren Verlusten bei den FOLIN-Werten, während die mittels HPLC bestimmten Phenole deutlich zunahm. Erklärbar ist dies durch die Entfernung von polymeren Substanzen durch die Schönungsmethoden, während gleichzeitig monomere Phenole aus ihren Konjugaten durch hydrolytische bzw. enzymatische Prozesse freigesetzt wurden.

Wie in Tabelle 52 ersichtlich ist, beruhte diese Zunahme bei den kombinierten Varianten insbes. auf der Erhöhung der Konzentrationen an Tyrosol und p-CGT.

Tabelle 52: Einfluss der Kombination von Flotation und Separation auf die Phenole [mg/L]

	10 g/hl Erbigel (Flotation)	50 g/hl Meggle (Flotation)	10 g/hl Erbigel (Kombi)	50 g/hl Meggle (Kombi)	100 ml/hl Mostgelatine (Separator)
Gallussäure	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Protocatechuesäure	1,8	1,4	3,3	2,0	2,2
Tyrosol	13,4	12,3	16,0	14,1	14,6
3-OH-Benzoessäure	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Caftarsäure	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Catechin	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
GRP	4,1	5,3	4,6	4,3	5,1

	10 g/hl Erbigel (Flotation)	50 g/hl Meggle (Flotation)	10 g/hl Erbigel (Kombi)	50 g/hl Meggle (Kombi)	100 ml/hl Mostgelatine (Separator)
Procyanidin B2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
p-CGT	0,0	0,0	6,5	4,2	4,3
Syringasäure	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Kaffeesäure	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Epicatechin	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Coutarsäure	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Sinapinsäure	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Fertarsäure	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
p-Coumarsäure	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ferulasäure	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ellagsäure	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Quercetin-3-galactosid	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Quercetin-3-rutinosid	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Quercetin-3-glucosid	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Quercetin	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Summe (HPLC)	19,3	19,1	30,5	24,7	26,1
Folin [mg/L]	235	137	174	130	135
TEAC [mmol/L]	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1

Bei allen Varianten wurde der Phenolgehalt so stark reduziert, dass keine antioxidative Kapazität mehr messbar war. Außer GRP, Tyrosol und Protocatechuesäure waren in den Weinen keinerlei Polyphenole mehr nachweisbar.

Riesling-Most

Wurden verschiedene Behandlungsmittel im Moststadium zugegeben, so reduzierten sich die Phenole durch diese Zugabe mehr oder weniger stark (vgl. die folgende Abb.).

	Most	20g/hl Casein	20g/hl Gelatine	100ml/hl Mostgelatine	200ml/hl Hausenpaste	80g/hl PVPP	25g/hl Crosspure P
p-Coumarsäure	10,9	5,8	5,1	5,4	6,2	5,2	5,3
Ferulasäure	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ellagsäure	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Quercetin-3-galactosid	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Quercetin-3-rutinosid	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Quercetin-3-glucosid	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Quercetin	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Summe (HPLC)	87,1	45,2	31,7	33,8	48,0	40,1	31,4
Folin [mg/L]	160,0	36,0	108,0	100,0	66,0	15,0	47,0
TEAC [mmol/L]	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1

Hierbei reduzierten sich insbes. die Gehalte an den Phenolcarbonsäureestern, wie Caftar- und Coumarsäure. Die Konzentrationen der anderen Polyphenole blieben rel. konstant. Die stärkste Erniedrigung des Gesamtphenolgehaltes ergab sich bei der Verwendung von PVPP, Crosspure P und Casein. Von diesen Schönungsmitteln (insbes. PVPP) ist bekannt, dass sie zu drastischen Verlusten an Polyphenolen bei der Schönung führen können. Ihre Verwendung kann daher im Sinne einer Aufrechterhaltung des (protektiven) antioxidativen Potentials nicht empfohlen werden.

5.8 Einfluss der Maischestandzeit bzw. –gärung auf die Polyphenolzusammensetzung

(vgl. „3.8 Einfluss der Maischestandzeit bzw. –gärung auf die Polyphenolzusammensetzung“)

Der Einfluss der Maischestandzeit bzw. einer Maischegärung auf die Polyphenolzusammensetzung und die antioxidative Kapazität der Weine sollte untersucht werden. Einerseits sollte geklärt werden, ob sich hierdurch gravierende Unterschiede in den untersuchten Parametern ergeben, zum anderen sollte der Einfluss auf sensorische Parameter untersucht werden.

Maischestandzeit

Maische

Bereits im Maischestadium zeigte die Maischestandzeit einen uneinheitlichen Einfluss auf die Polyphenolzusammensetzung.

Gewürztraminer

Tabelle 54: Einfluss der Maischestandzeit auf Polyphenole und antioxidative Kapazität in Maischen der Rebsorte Gewürztraminer

Substanz	Gewürztraminer	Gewürztraminer	Gewürztraminer
	ohne	16h	40h

	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
Tyrosol	0,0	0,0	0,0
Caftarsäure	5,9	0,0	0,0
Catechin	0,0	0,0	0,0
GRP	4,6	5,1	3,6
Coumaroyl-glc	0,0	0,0	0,0
Coutarsäure	0,0	0,0	0,0
Epicatechingallat	0,7	1,2	2,1
Summe (HPLC)	11,3	6,3	5,7
Folin-Ciocalteu	67	67	154
TEAC [mmol/L]	0,2	0,3	0,4

Insgesamt zeigten sich die untersuchten Maischen sehr polyphenolarm. Caftarsäure konnte nur in der Kontrollmaische nachgewiesen werden. Die Konzentration an Oxidationsprodukten nahm zunächst zu, dann wieder ab. Vermutlich sind oxidative Verluste bei einer verlängerten Standzeit nicht zu vermeiden. Epicatechin-3-O'-gallat konnte durch längere Kontaktzeiten der Traubenkerne mit dem Most besser aus diesen herausgelöst werden, daher nahm dessen Konzentration stetig zu.

Die anfangs sehr geringen Gehalte an Gesamtphenolen nach FOLIN wurden durch den Einfluss der Standzeit ebenso wie der TEAC-Wert erhöht. Diese könnten durch die Bildung von polymeren Oxidationsprodukten mit hoher molarer antioxidativer Kapazität zustande kommen. Typische Traubenkerninhaltsstoffe, wie die Flavan-3-ole (Ausnahme: Epicatechin-3-O'-gallat, s.o.), konnten in den untersuchten Proben allerdings nicht nachgewiesen werden. Vermutlich wurden sie aufgrund der geringen antioxidativen Kraft des Ausgangsmostes relativ schnell oxidiert und in höhermolekulare Verbindungen überführt.

Riesling

Tabelle 55: Einfluss der Maischestandzeit auf Polyphenole und antioxidative Kapazität in Maischen der Rebsorte Riesling

Substanz	Riesling	Riesling	Riesling
	ohne	16h	40h
	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
Tyrosol	0,0	0,0	8,2
Caftarsäure	4,9	3,5	15,4
Catechin	0,0	0,0	0,0
GRP	0,0	0,0	1,5
Coumaroyl-glc	0,8	0,7	0,7
Coutarsäure	2,1	2,0	2,7
Epicatechingallat	0,0	0,0	0,0
Summe (HPLC)	7,7	6,3	28,6
Folin-Ciocalteu	200	171	111

Substanz	Riesling	Riesling	Riesling
	ohne	16h	40h
	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
TEAC [mmol/L]	0,3	0,2	0,1

Die Riesling-Maische war insgesamt sehr polyphenolarm. Erst eine längere Maischestandzeit führte zu einer kräftigen Erhöhung von Caftar säure und den Oxidationsprodukten GRP und insbesondere Tyrosol. Epicatechingallat und Gallocatechin konnten im Maischestadium nicht nachgewiesen werden. Im resultierenden Wein konnte nur Gallocatechin nachgewiesen werden (s.u.). Vermutlich wurde dieses erst durch enzymatische Hydrolyse während der Gärung freigesetzt.

Längere Maischestandzeiten erniedrigten bei der Rebsorte Riesling sowohl den Gesamtphenolgehalt nach FOLIN als auch die antioxidative Kapazität. Dies könnte durch eine allmähliche Oxidation der Polyphenole zu polymeren Verbindungen hin erklärt werden.

Weine

Gewürztraminer

Tabelle 56: Polyphenolzusammensetzung nach HPLC der untersuchten Gewürztraminer-Weine

Substanz	Gewürztraminer	Gewürztraminer	Gewürztraminer
	ohne	16h	40h
	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
Galocatechin	3,4	4,6	5,6
Tyrosol	0	0	0
Caftar säure	7,3	0	4,3
Catechin	10	7,6	9,5
GRP	5,7	6,9	7,4
Coumaryl-glucose	0	0,8	1
Kaffeensäure	0	0	0
Coutarsäure	0	0	0,7
Fertarsäure	0	0	0
p-Coumarsäure	0	1,2	1,2
Epicatechingallat	0,8	1,5	2,4
Summe (HPLC)	27,2	22,6	32,2
Folin-Ciocalteu	244	317	334
TEAC [mmol/L]	0,5	0,7	0,8

Eine verlängerte Maischestandzeit erhöhte sowohl den Eintrag von mit Gallussäure veresterten Flavanoiden (Gallocatechin, Epicatechingallat) als auch von Gallussäure selbst. Diese stammen hauptsächlich aus den Traubenkernen. Durch die längere Kontaktzeit mit dem Most konnten diese Substanzen besser durch enzymatische und/oder hydrolytische Prozesse aus den Kernen herausgelöst werden. Gleichzeitig war eine Erhöhung des Oxidationsproduktes GRP und der Phenolcarbonsäuren bzw. deren Ester festzustellen. Dies kann sowohl durch enzymatische wie auch durch den sich bildenden Alkohol geförderte Extraktionsprozesse erklärt werden.

Sowohl der Gesamtphenolgehalt nach FOLIN als auch die antioxidative Kapazität nahmen mit steigender Standzeit durch den erhöhten Phenoleintrag zu. Die Oxidation der Maische während der Standzeit führte offensichtlich nicht zu einer Absenkung der antioxidativen Kapazität, sondern im Gegenteil vermutlich zur Bildung von polymeren Polyphenolen mit hohen molaren antioxidativen Kapazitäten.

Riesling

Tabelle 57: Polyphenolzusammensetzung nach HPLC der untersuchten Riesling-Weine

Substanz	Riesling ohne [mg/L]	Riesling 16h [mg/L]	Riesling 40h [mg/L]
Gallocatechin	8,1	9,3	7,9
Tyrosol	0	12,1	5,9
Caftar säure	29,8	28,7	34,2
Catechin	0	4,9	6,7
GRP	11,4	6,2	6,3
Coumaryl-glucose	1,3	1,4	1,5
Kaffeensäure	8,3	0	0
Coutarsäure	5,4	0	2,8
Fertarsäure	0	0	1,9
p-Coumarsäure	0	0	0
Epicatechingallat	0	0	0
Summe (HPLC)	64,2	62,7	67,1
Folin-Ciocalteu	338	360	348
TEAC [mmol/L]	0,8	0,8	1

Die verlängerte Maischestandzeit führte bei Riesling zu recht uneinheitlichen Ergebnissen. Die Konzentration an Oxidationsprodukten (GRP und Tyrosol) nahm mit verlängerter Standzeit kontinuierlich ab. Dahingegen war eine stetige Zunahme an Caftar säure und Fertarsäure zu beobachten. Die galloylierten Flavanoide blieben in ihrer Konzentration relativ konstant, Epicatechingallat konnte in keinem der untersuchten Weine nachgewiesen werden.

Auch im Falle des Rieslings erhöhten sich, wie bereits bei der Rebsorte Gewürztraminer, Gesamtphenolgehalt und TEAC-Wert kontinuierlich mit der Maischestandzeit.

In den folgenden beiden Abbildungen sind die prozentualen Zu- bzw. Abnahmen für einige Substanzen beispielhaft aufgeführt.

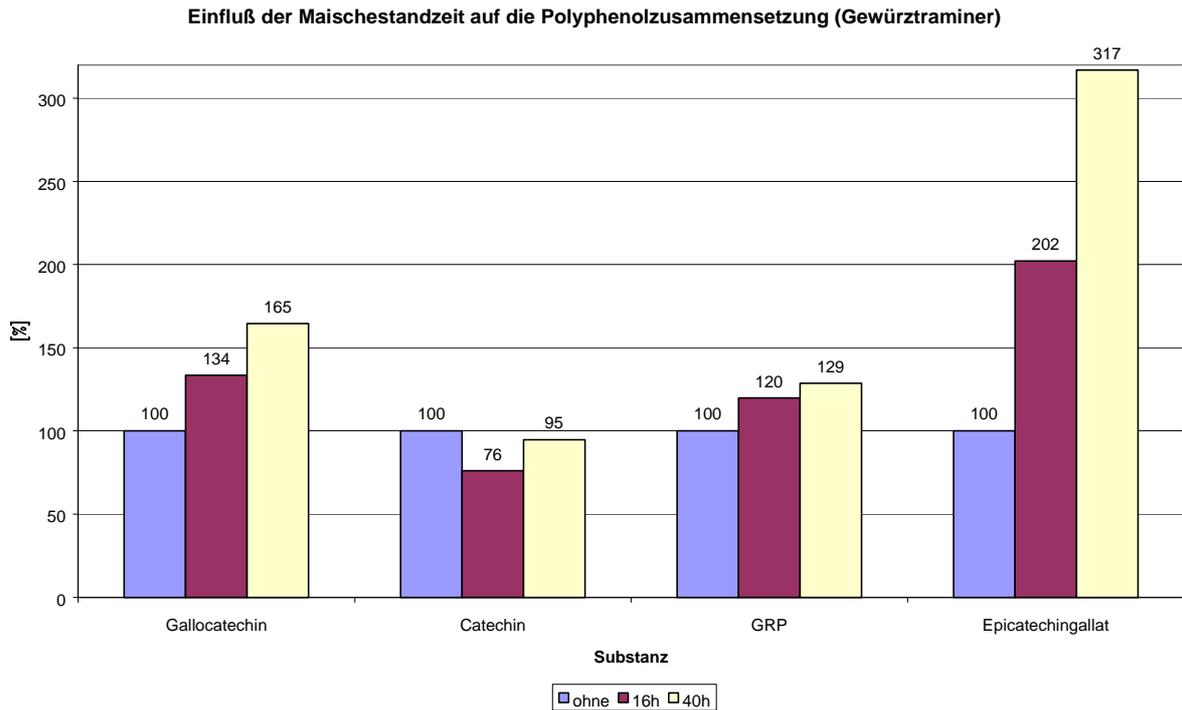


Abbildung 46: Einfluss der Maischestandzeit auf einzelne Polyphenole in der Rebsorte Gewürztraminer

Interessanterweise führte eine verlängerte Maischestandzeit nicht zu einer Erhöhung des Flavan-3-ol-Derivates Catechin. Im Gegenteil, es kam sogar zu einer Abnahme auf 76 bzw. 95%. Dagegen wurden die Gallussäureester der Flavan-3-ole durch die verlängerte Maischestandzeit offensichtlich besser aus den Traubenkernen extrahiert. Beim Epicatechin-3-O'-gallat kam es sogar zu einer Erhöhung auf 317% i. Vgl. zum Ausgangsgehalt.

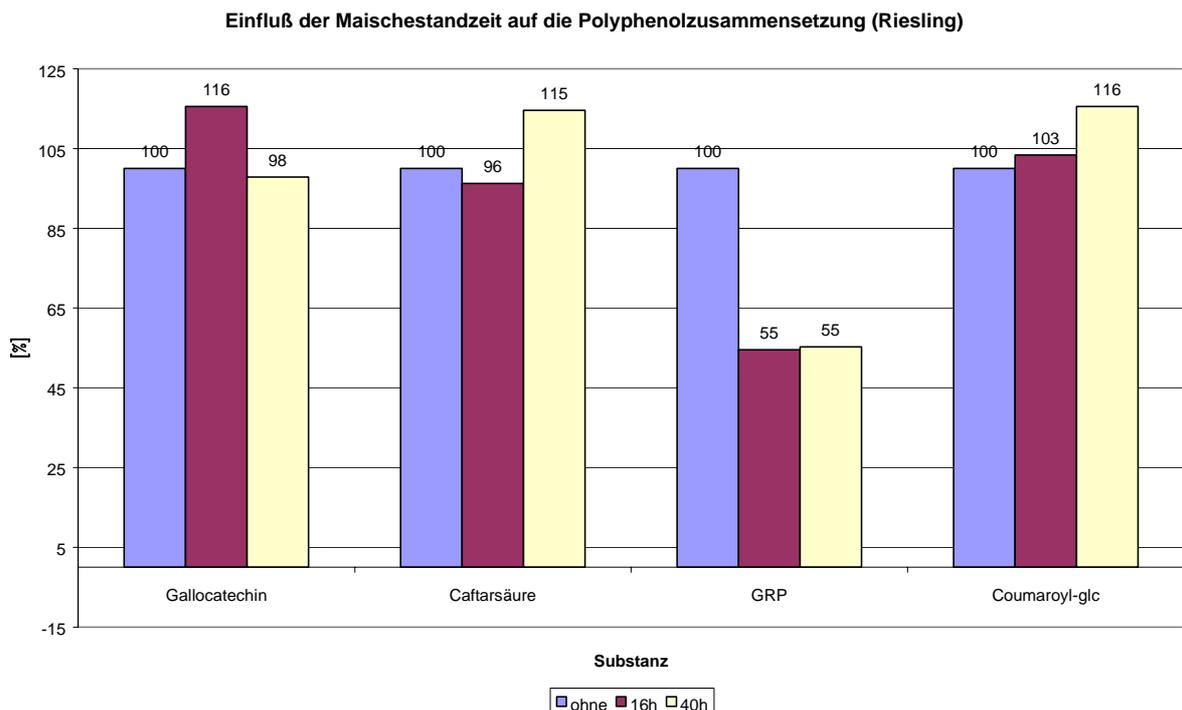


Abbildung 47: Einfluss der Maischestandzeit auf einzelne Polyphenole der Rebsorte Riesling

Bei der Rebsorte Riesling zeigten sich in den dargestellten Phenolen kaum Unterschiede. Lediglich das GRP zeigte eine starke Abnahme auf 55% des Ausgangsgehaltes durch eine verlängerte Maischestandzeit. Die anderen Polyphenole schienen relativ stabil in ihrer Konzentration zu bleiben. Vermutlich kommt es zu einer stetigen Freisetzung von Phenolen aus ihren jeweiligen Konjugaten („Phenol-Pool“), so dass durch oxidative Prozesse bedingte Verluste gerade wieder ausgeglichen werden können.

Sensorik

Hinsichtlich der Sensorik wurden im Falle des Gewürztraminers diejenigen Varianten mit längerer Maischestandzeit besser bewertet (Daten nicht gezeigt). Ihnen wurden Attribute wie „voller, aromatischer, kräftiger“ zugeordnet. Dies korreliert gut mit den steigenden FOLIN- und TEAC-Werten. Eine verlängerte Maischestandzeit kann daher im Falle des Gewürztraminers empfohlen werden.

Beim Riesling führten längere Maischekontaktzeiten zu einer sensorischen Abwertung. Die Weine wurden als „bitter, gerbig, adstringierend“ beschrieben. Betrachtet man hier die starke Abnahme von Folin- und TEAC-Wert im Maischestadium, kann eine verlängerte Kontaktzeit nicht empfohlen werden, auch wenn nach der Gärung im fertig ausgebauten Wein in den 16- und 40h-Varianten sowohl höhere TEAC- als auch höhere FOLIN-Werte gefunden wurden.

Weitere Verkostungen zur Überprüfung der kurz nach der Flaschenfüllung durchgeführten Sensorik, insbesondere hinsichtlich der Entwicklung des Aromas während der Lagerung, stehen noch aus.

Maischegärung (vgl. 3.8)

Tabelle 58: Analysen-Ergebnisse der untersuchten Maischegärungen i. Vgl. zur klassischen Mostgärung bei der Rebsorte Müller-Thurgau

	Seihmost	Maischegärung	Seihmost (BSA)	Maischegärung (BSA)	Mostgärung	Maischegärung
Gallussre	1,3	7,8	1,4	8,6	1,4	32
Protocatechuesre	2	3,1	2,1	3	0	2,9
Tyrosol	29,6	36,7	28,6	40,7	19,4	31,2
4-OH-Benzoesre	0	0	0	0	2,1	0
Catechin	7	53	6,3	1,8	0	102
Caftarsre	19,9	61,3	13,2	57,6	15,9	92,6
GRP	5,1	0	5,4	40	0	0
Procyanidin B2	3	37,6	0	53,7	0	65,1
p-CGT	2,3	2,8	1,1	3,2	0	6,3
3-OH-Benzoesre	0	0	0	0	0	0
Kaffeesre	1,8	3,5	1,7	6,3	1,6	7,4
Epicatechin	12,3	21,6	6,9	53,3	0	25,3
Coutarsre	1,7	6,6	1,4	4,2	1	17,1
Fertarsre	1,5	4,6	1,6	4,6	0,9	0

	Seihmost	Maischegärung	Seihmost (BSA)	Maischegärung (BSA)	Mostgärung	Maischegärung
Syringasre	0	0	0	0	0	0
Coumarsre	0,6	1,1	1,5	3,9	0,7	3,8
Ferulasre	1,7	1,8	0,7	2,7	0	0
Sinapinsre	0	0	0	0	0	0
Rutin	3,5	6,4	1	5,9	0	7,5
tr-RESV	0	0	0	0	0	0
Quercetin	0	0	0	0	0,6	0
Summe (HPLC)	93,3	247,9	72,9	289,5	43,6	393,2
Folin	325	1005	260	755	175	1283
TEAC	0,2	2,4	0,2	1,9	0	0,7

Die Maischegärung führte in allen drei Fällen erwartungsgemäß zu einer starken Erhöhung des Polyphenolgehaltes. Besonders stark wurden dabei die Konzentrationen an Caftarsäure und den Flavan-3-ol-Derivaten erhöht. I. Vgl. zur klassischen Mostgärung bspw. wurde die Konzentration an Caftarsäure um fast 600% erhöht. Die Konzentration von Catechin nahm von nicht nachweisbar auf 102 mg/L zu, aber auch Procyanidin B₂ (65,1 mg/L) und Epicatechin (25,3 mg/L) wurden deutlich erhöht. Diese stammen aus den Traubenkernen, die durch den sich bildenden Alkohol besser extrahiert werden konnten. Diese Extraktion sowie enzymatische Prozesse dürften auch zu der starken Erhöhung der Gallussäure-Konzentration von 1,4 auf 32,0 mg/L geführt haben. Auch die Gallussäure ist wesentlicher Bestandteil der Traubenkerne.

Interessanterweise nahm der Gehalt an dem Oxidationsprodukt GRP nur im Falle der mit BSA vergorenen Variante deutlich zu. Hier stieg die Konzentration von 5,4 auf 40,0 mg/L, während in den anderen maischevergorenen Varianten kein GRP mehr nachweisbar war. Die Konzentration des anderen „Oxidationsindikators“ Tyrosol nahm vergleichsweise weniger stark zu. In allen drei untersuchten Fallbeispielen erhöhte sich der Gehalt an Tyrosol um max. 12 mg/L, also deutlich weniger als beim GRP. Das Tyrosol wurde hierbei weiter oxidiert zum Hydroxytyrosol. Eine quantitative Abschätzung konnte aufgrund eines fehlenden Hydroxytyrosol-Standards jedoch nicht vorgenommen werden.

Die Gehalte der Phenolcarbonsäuren bzw. deren Ester erhöhte sich ebenfalls nur sehr wenig durch die Maischegärung. Lediglich bei der letzten durchgeführten Maischegärung nahm die Konzentration von 1,0 auf 17,1 mg/L zu. Durch das Abseihen des Mostes könnte es zu starken Verlusten an entsprechenden Prekursoren gekommen sein, so dass während der Maischegärung durch enzymatische wie auch hydrolytische Prozesse keine weitere Freisetzung der Phenolcarbonsäuren aus den entsprechenden Konjugaten mehr stattfinden konnte.

Die FOLIN-Werte nahmen bei allen Maischegärungen drastisch zu. Interessanterweise wies die Probe mit dem höchsten FOLIN-Wert nicht auch gleichzeitig den höchsten TEAC-Wert auf. Den höchsten TEAC-Wert wies die nach der Entfernung des Seihmostes auf der Maische vergorene Variante auf. Hier wurde ein TEAC-Wert von 2,4 mmol/L erreicht.

Hinsichtlich der Sensorik der maischevergorenen Weine müssen einige Anmerkungen gemacht werden. Aufgrund ihres hohen Polyphenolgehaltes waren die Weine durch ihren stark bitteren und adstringierenden Geschmack vollkommen ungenießbar. Eine vollkommene Maischegärung kann daher für Weißweine nicht empfohlen werden. Jedoch könnte eine längere Maischekontaktzeit zu einem verbesserten antioxidativen Status der Moste und Weine führen. Auch die Polyphenolgehalte würden dadurch positiv beeinflusst werden, was besonders hinsichtlich der Lagerkapazität und der damit verbundenen langsamer ablaufenden Aromaentwicklung von nicht unerheblichem Interesse sein dürfte. Dass es aber möglich ist, durch verlängerten Maischekontakt polyphenolreichere und trinkbare Weine herzustellen, wird in Kapitel „Resveratrol und –Derivate und antioxidative Kapazität in Weinen aus *botrysierten* Trauben“ gezeigt.

5.9 *trans*-Resveratrol, Resveratrol-Derivate und antioxidative Kapazität in deutschen Weinen

(vgl. „3.9 Untersuchung von *trans*-Resveratrol und Resveratrol-Derivaten in deutschen Weinen“)

Innerhalb dieser Studie sollten daher 128 Weine unterschiedlicher Herkunft (deutsche Anbauggebiete), Jahrgang, Qualitätsstufe und Rebsorte auf ihren Gehalt an *trans*-Resveratrol untersucht werden. Zusätzlich wurde die antioxidative Kapazität der Weine gemessen, um den Einfluss des Resveratrol-Gehaltes auf die antioxidative Wirkung des Weines beurteilen zu können.

Trans-Resveratrol und antioxidative Kapazität in deutschen Weinen

5.9.1 Weißweine (*trans*-Resveratrol)

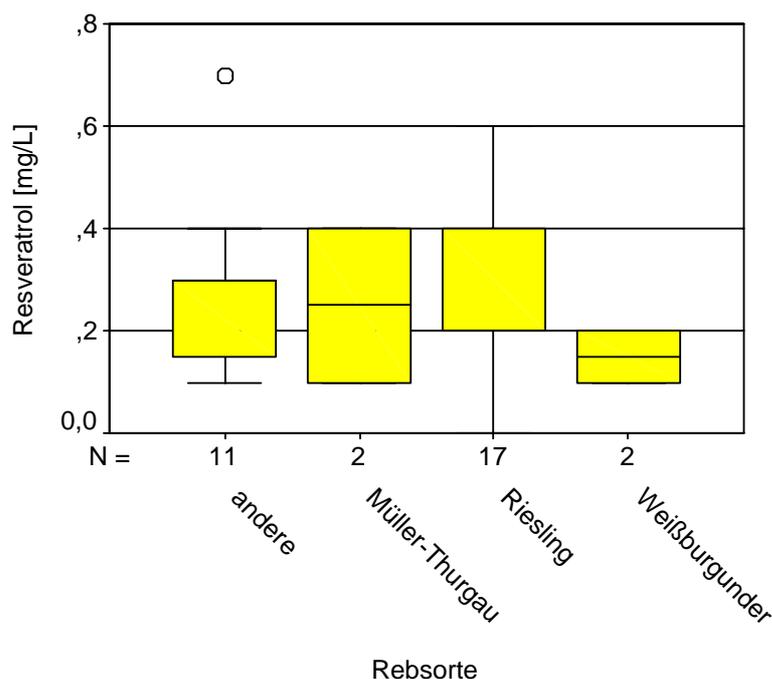


Abbildung 48: *trans*-Resveratrol-Gehalte [mg/L] deutscher Weißweine verschiedener Anbaugebiete, Jahrgänge und Qualitätsstufen

Die Konzentrationen von *trans*-Resveratrol reichen von nicht nachweisbar bis 0,7 mg/L mit einem Mittelwert von 0,3 mg/L. Nur einige Weine höherer Prädikatsstufen, wie „Auslese“ oder „Beerenauslese“, der Rebsorten „Elbling“ und „Riesling“ wiesen Werte oberhalb 0,4 mg/L auf. Unter „andere“ sind in der Abbildung solche Weine verzeichnet, von denen pro Rebsorte nur jeweils eine oder zwei Proben vorhanden waren bzw. wenn es sich bei den Rebsorten um Neuzüchtungen handelte. Eine Rebsortenabhängigkeit, wie sie für Rotweine beschrieben wurde, konnte anhand der über alle untersuchten Rebsorten gleich geringen Konzentrationen nicht festgestellt werden.

5.9.2 Rotwein (*trans*-Resveratrol)

Da sich Resveratrol hauptsächlich in der Beerenhaut findet, kann es durch die Maischegärung während der Rotweinherstellung viel besser aus den Traubenschalen extrahiert werden als bei den Weißweinen. Daher wiesen die untersuchten Rotweine auch viel höhere Konzentrationen an *trans*-Resveratrol auf. Die Analysenergebnisse sind in der folgenden Abbildung wiedergegeben.

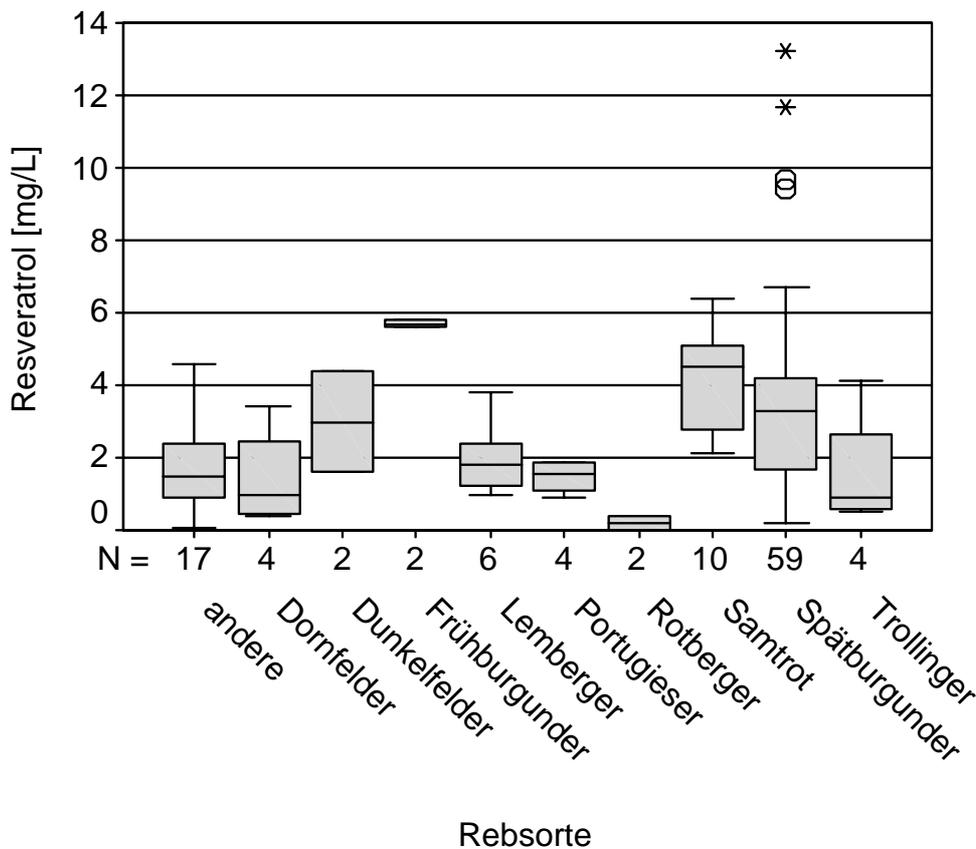


Abbildung 49: *trans*-Resveratrol-Gehalte [mg/L] deutscher Rotweine verschiedener Anbaugebiete, Jahrgänge und Qualitätsstufen

Die Konzentrationen der Rotweine an *trans*-Resveratrol reichten in den Rotweinen von nicht nachweisbar bis 13,2 mg/L, wobei der Mittelwert über alle untersuchten Rebsorten bei 2,3 mg/L lag, also in etwa das Zehnfache der Weißweine. Es zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit von der Rebsorte. So wiesen insbes. die Rebsorten der Burgunder-Familie (Samtrot, Spätburgunder) hohe Konzentrationen an *trans*-Resveratrol auf. Bei Samtrot lag das Mittel bei 4,2 mg/L, bei Spätburgunder um 3,3 mg/L. Aber auch Dunkelfelder, obwohl nicht zur Burgunder-Familie gehörig, wies mit 3,0 mg/L einen hohen Durchschnittsgehalt auf. In Spätburgunder-Weinen aus dem Anbaugebiet Rheingau konnten die Spitzenwerte oberhalb von 10 mg/L nachgewiesen werden. Die entsprechende Lage ist für eine starke Sonneneinstrahlung und geringen Pilzbefall bekannt, so dass sich hierdurch offensichtlich die hohen Konzentrationen an Resveratrol ergaben.

5.9.3 Vergleich der Ergebnisse mit der Literatur (*trans*-Resveratrol)

Die folgende Tabelle zeigt nun einen Vergleich der erhaltenen Werte für Weißwein mit Daten aus der Literatur.

Tabelle 59: Vergleich der ermittelten *trans*-Resveratrol Konzentrationen [mg/L] in deutschen Weißweinen mit der Literatur; n.q. = nicht quantifiziert, n.n. = nicht nachweisbar

AUTOR	Herkunft der Weißweine	<i>trans</i> -Resveratrol [mg/L]
FRANKEL ET AL. 1995	USA	0,01 – 0,06
GOLDBERG ET AL. 1999	weltweit	1,3 – 2,1
MATTIVI 1993	Italien	n.n. – 0,12
MOZZON ET AL. 1996	Italien	n.q. – 0,1
OKUDA ET AL. 1996	Japan	0,001 – 0,08
PEZET ET AL. 1994	Frankreich	0,15
RIBIERO DE LIMA ET AL. 1999	Portugal	n.n. – 2,1
SIEMANN UND CREASY 1992	USA	0,1
SOLEAS ET AL. 1997	Kanada	n.q.
WAMHOFF 1997	Deutschland	0,04 – 0,63
EIGENE ERGEBNISSE	Deutschland	n.n. – 0,7

Die ermittelten Werte bestätigten die Ergebnisse früherer Untersuchungen von WAMHOFF 1997. Im internationalen Vergleich wiesen die deutschen Weine niedrigere Werte als bspw. portugiesische Weißweine auf, obwohl GOLDBERG ET AL. 1999 auch in deutschen Riesling-Weinen Konzentrationen von bis zu 2,1 mg/L an Resveratrol gefunden haben.

In der folgenden Tabelle wird der Vergleich mit der Literatur für die Rotweine gezogen.

Tabelle 60: Vergleich der ermittelten *trans*-Resveratrol Konzentrationen [mg/L] in deutschen Rotweinen mit der Literatur

AUTOR	Herkunft der Rotweine	trans-Resveratrol [mg/L]
BURNS ET AL. 2000	weltweit	2,1 – 46,3
DRAHOS ET AL. 1998	Ungarn	n.n. – 0,14
ECTOR ET AL. 1996	Frankreich	0,74 – 1,97
FRANKEL ET AL. 1995	USA	0,02 – 2,96
LAMIKANRA ET AL. 1996	USA	0,0 – 4,5
LAMUELA-RAVENTÓS ET AL. 1993	USA, Frankreich	< 0,05 – 0,68
LAMUELA-RAVENTOS ET AL. 1995	Spanien	0,60 – 8,00
MATTIVI 1993	Italien	0,44 – 4,71
MC MURTREY ET AL. 1994	USA, Chile, Frankreich	0,99 – 5,01
MOZZON ET AL. 1996	Italien	0,3 – 2,1
OKUDA ET AL. 1996	Japan	0,024 – 0,24
PENA ET AL. 1997	Spanien	0,16 – 1,97
PEZET ET AL. 1994	Frankreich	2,16 – 6,47
RIBIERO DE LIMA ET AL. 1999	Portugal	n.n. – 6,8
ROGGERO UND GARCIA-PARRILLA 1995	Frankreich	5,4
SOLEAS ET AL. 1997	Kanada	0,71 – 2,5
VRHOVSEK ET AL. 1997	Österreich	1,25 – 2,40
WAMHOFF 1997	Deutschland	0,70 – 2,33
EIGENE ERGEBNISSE	Deutschland	3,0 – 13,2

Deutsche Rotweine weisen demnach recht hohe Werte für Resveratrol auf. Die von WAMHOFF 1997 publizierten relativ niedrigeren Ergebnisse konnten nicht bestätigt werden. In den hier vorgestellten Untersuchungen wurde deutlich mehr Resveratrol gefunden. Auch im internationalen Vergleich enthalten deutsche Rotweine sehr viel Resveratrol. Lediglich in der Studie von BURNS ET AL. 2000 wurde viel mehr (bis 46,3 mg/L) Resveratrol gefunden. Diese hohen Konzentrationen konnten in französischen Weinen von der südlichen Rhône nachgewiesen werden. Rebsorte, Pilzdruck, Klima und Sonneneinstrahlung spielen bei der Produktion von Resveratrol eine entscheidende Rolle. Vermutlich sind diese Faktoren im südlichen Rhône-Gebiet optimal für die Produktion dieses *Phytoalexins*.

5.9.4 Weißwein (Antioxidative Kapazität)

Um den Einfluss des Resveratrol-Gehaltes auf die antioxidative Kapazität beurteilen zu können, wurde in den untersuchten Weinen auch der TEAC-Wert bestimmt. In der folgenden Abbildung sind die TEAC-Werte der untersuchten Weißweine abgebildet.

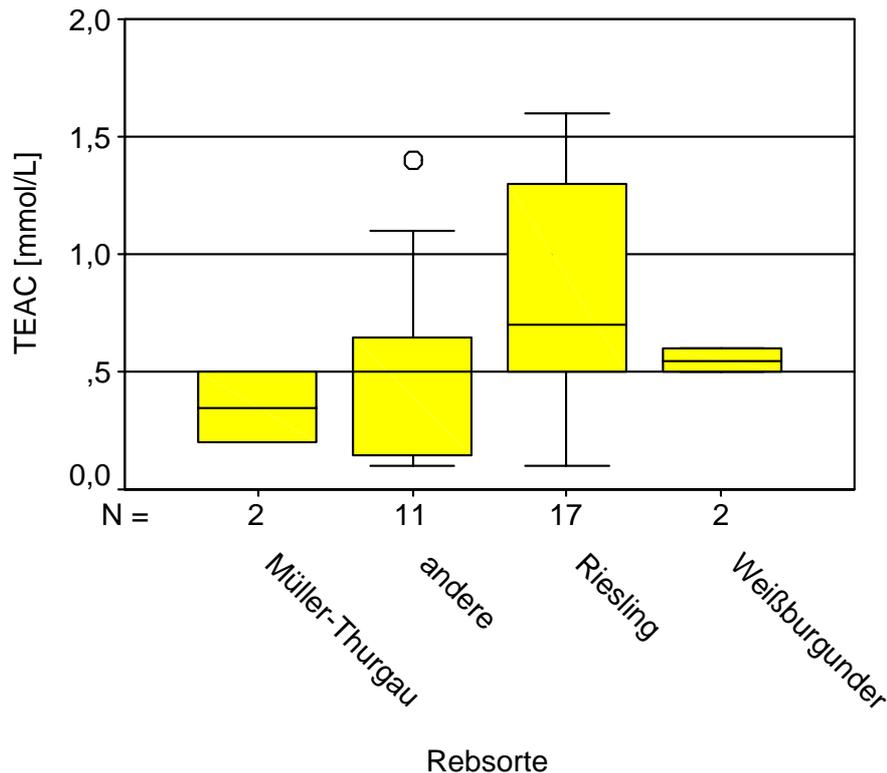


Abbildung 50: TEAC-Werte [mmol/L] deutscher Weißweine verschiedener Anbaugebiete, Jahrgänge und Qualitätsstufen („andere“: neue Weißwein-Klone)

Die TEAC-Werte der Weißweine liegen zumeist unter 1,0 mmol/L. Der Mittelwert aller Rebsorten betrug 0,7 mmol/L. Grund für die niedrigen Werte sind die geringen Polyphenolgehalte dieser Weine. Da Weißweine nicht auf der Maische vergoren werden, ergibt sich hierdurch keine ausreichende Extraktionsmöglichkeit der Phenole durch enzymatische und/oder hydrolytische Prozesse. Die hohen Werte oberhalb von 1,0 mmol/L sind erneut auf Weine höherer Qualitätsstufen zurückzuführen, in denen ein größerer Anteil an *botrysierten* Trauben zu dieser Erhöhung geführt haben könnte. Durch den Pilzfall wurden die jeweiligen Inhaltsstoffe einerseits aufkonzentriert, andererseits wurde die Traubenhaut weich, und daher könnte auch während der kurzen Maischestandzeit eine bessere Extraktion der Polyphenole vonstatten gehen.

5.9.5 Rotwein (antioxidative Kapazität)

Wegen ihres höheren Polyphenolgehaltes wiesen die Rotweine auch eine höhere antioxidative Kapazität auf (vgl. die folgende Abbildung).

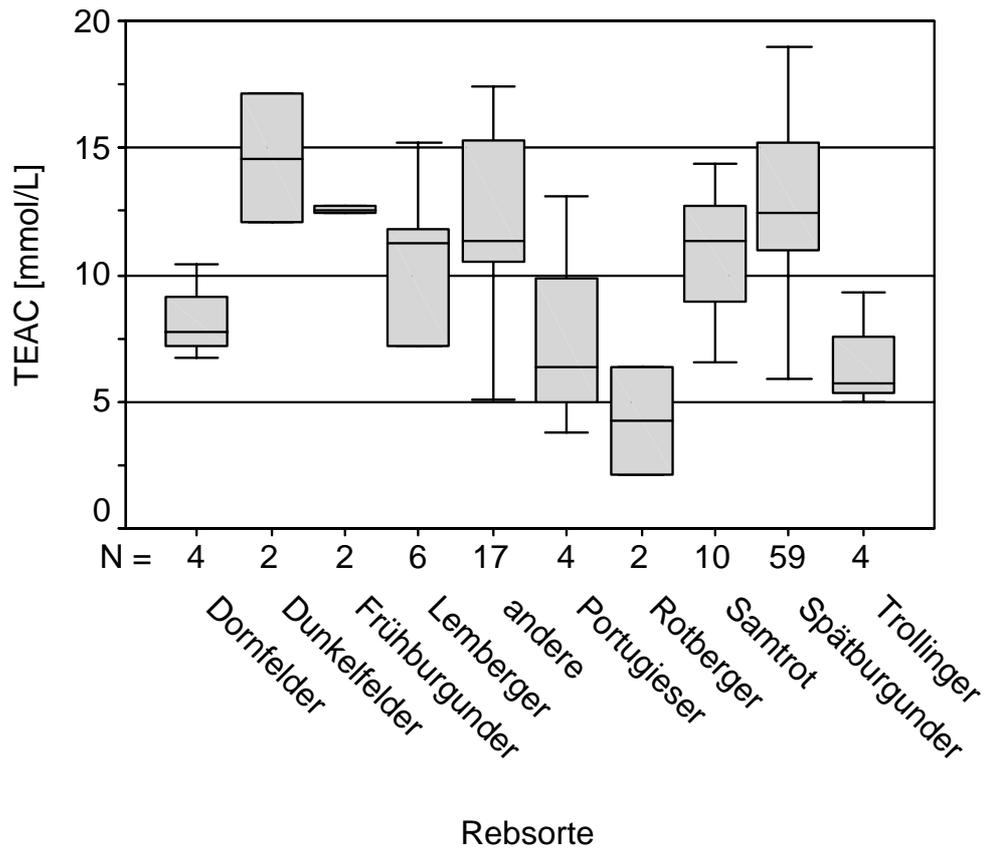


Abbildung 51: TEAC-Werte [mmol/L] deutscher Rotweine verschiedener Anbaugebiete, Jahrgänge und Qualitätsstufen („andere“: neue Rotwein-Klone)

Die TEAC-Werte der Rotweine lagen zwischen 3 und 17 mmol/L mit einem Mittelwert von 11,3 mmol/L. Ihre antioxidative Kapazität war somit mehr als zehnmals höher als die der Weißweine. Zwar zeigte sich hier keine solche Abhängigkeit des Wertes von der Rebsorte wie beim Resveratrol; jedoch lagen die erhaltenen Werte für die einzelnen Rebsorten immer in einem recht kleinen Bereich.

Es ergab sich keine Korrelation zwischen dem Resveratrol-Gehalt und dem TEAC-Wert ($r^2=0,30$; $n=128$), jedoch eine gute Korrelation zwischen Gesamtphenolgehalt und TEAC-Wert ($r^2=0,94$; $n=128$). Dies macht deutlich, dass die antioxidative Kapazität der Weine vom Gesamtphenolgehalt abhängig ist und nicht von der Konzentration einer Einzelsubstanz (wie z.B. Resveratrol).

5.9.6 Vergleich der Ergebnisse mit der Literatur (Antioxidative Kapazität)

Zieht man nun einen Vergleich der ermittelten Werte mit der Literatur, ergibt sich das folgende Bild:

Tabelle 61: Vergleich der ermittelten TEAC-Werte [mmol/L] für Rot- und Weißweine im Vergleich mit der Literatur

Literaturstelle	Meßmethode	Rotweine [mmol/L]	Weißweine [mmol/L]

FOGLIANO ET AL. 1999	TEAC	6,1 – 11,6	1,4 – 1,9
SIMONETTI ET AL. 1996	TEAC	15,2 – 28,1	3,6 – 4,0
EIGENE ERGEBNISSE	TEAC	3,0 – 17,0	0,1 – 1,7

Demnach wiesen die deutschen Weißweine eine viel geringere antioxidative Kapazität als die italienischen Weine auf. Bei den Rotweinen ließen sich dagegen durchaus vergleichbare Werte finden, jedoch wiesen manche der untersuchten deutschen Rotweine sehr geringe antioxidative Kapazitäten auf (3,0 mmol/L). Diese geringen Werte könnten ebenso, wie bei den Weißweinen, auf zu kurze Kontaktzeiten der Maische mit den Traubenschalen und die dadurch bedingte zu kurze Extraktionsmöglichkeit für die Polyphenole, eine zu starke Verwendung von Schönungsmitteln bzw. auch auf Rebsorten-bedingte Einflüsse zurückzuführen sein. Den entscheidendsten Einfluss dürfte hierbei jedoch die Behandlung des Traubenmaterials spielen.

Resveratrol-Derivate in deutschen Weinen

(vgl. „3.9 Untersuchung von *trans*-Resveratrol und Resveratrol-Derivaten in deutschen Weinen“)

In dieser Studie wurden 26 Weißweine der Rebsorte Riesling und 7 Rotweine der Rebsorte Spätburgunder aus dem Fachgebiet Weinbau der Forschungsanstalt Geisenheim auf ihren Gehalt an Resveratrol-Derivaten untersucht.

5.9.7 Weißweine (Resveratrol-Derivate)

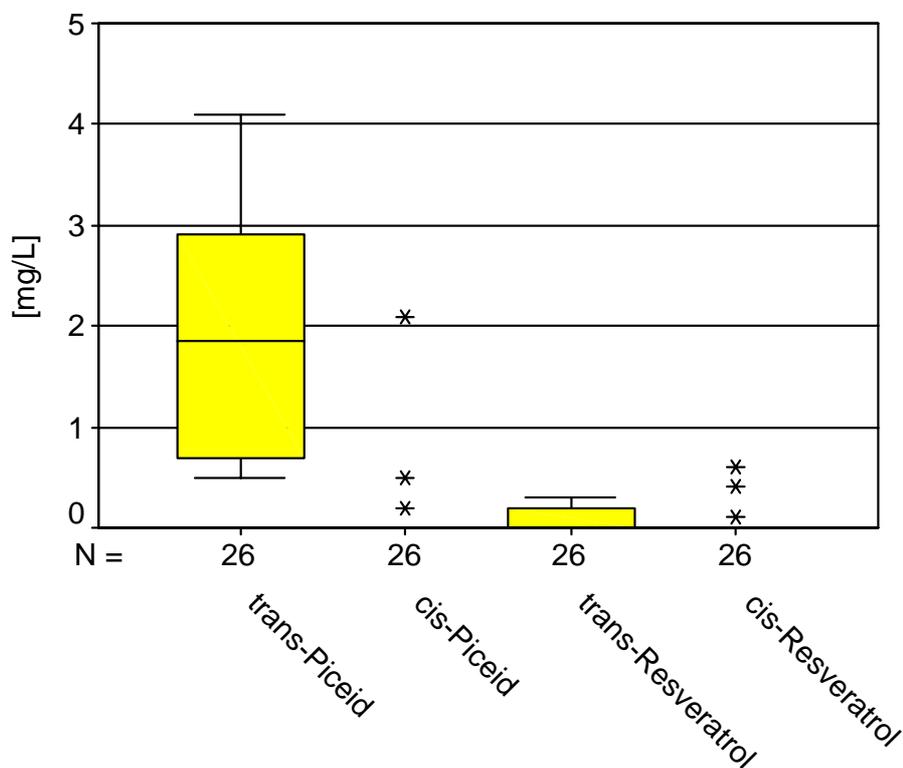


Abbildung 52: Resveratrol-Derivate [mg/L] in Riesling Weinen aus dem Anbaugebiet Rheingau (Fachgebiet Weinbau, FA Geisenheim)

Dominierend in allen untersuchten Weinen waren die *trans*-Isomeren, wobei das *trans*-Piceid die höchste Konzentration aufwies (bis 4,1 mg/L). Das *trans*-Resveratrol erreichte Konzentrationen von bis zu 0,3 mg/L. Die *cis*-Isomeren waren in den meisten Proben nicht nachweisbar. In einigen Weinen wurden aber auch Werte von 2,1 mg/L *cis*-Piceid und 0,6 mg/L *cis*-Resveratrol nachgewiesen. Im Weißwein liegen die Resveratrol-Derivate hauptsächlich demnach als Glukoside vor, und während der Herstellung kommt es nur zu geringen bis keinen enzymatisch oder hydrolytisch bedingten Umsetzungen zu den jeweiligen Aglykonen.

5.9.8 Spätburgunder-Rotweine (Resveratrol-Derivate)

In den untersuchten Weinen der Rebsorte Spätburgunder ergab sich dagegen ein vollkommen anderes Bild. Die Analysenergebnisse sind in der folgenden Abbildung wiedergegeben.

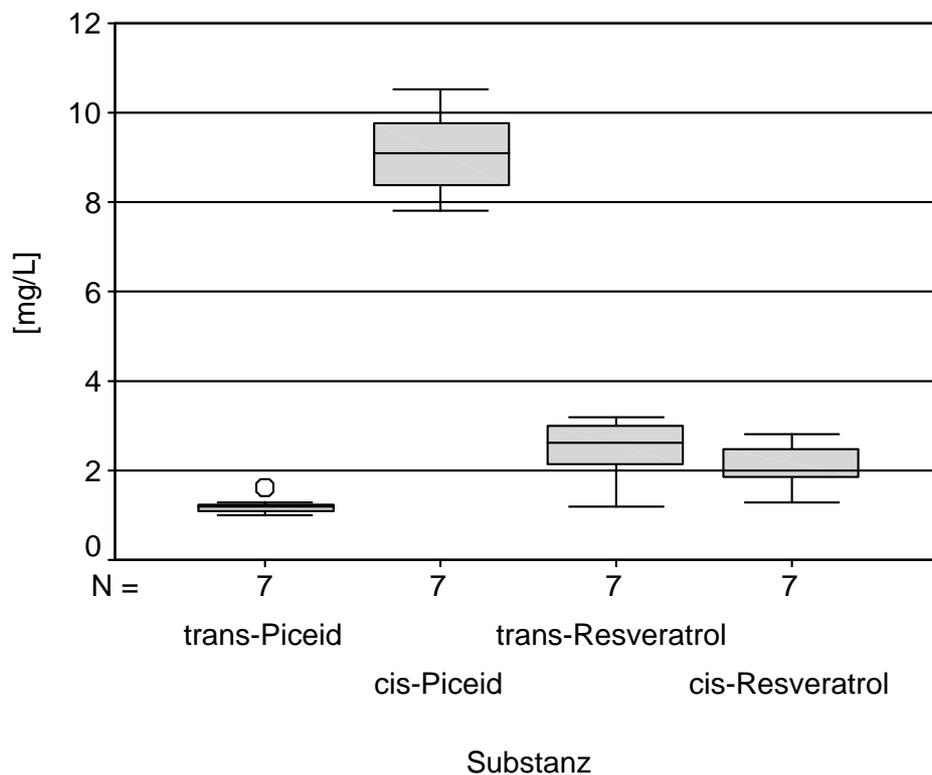


Abbildung 53: Resveratrol-Derivate [mg/L] in Spätburgunder-Weinen des Anbaugebietes Rheingau (Fachgebiet Weinbau, FA Geisenheim)

Das Hauptisomere in den untersuchten Spätburgunder-Weinen stellte das *cis*-Piceid dar. Es wies sehr hohe Konzentrationen von 7,8 bis 10,5 mg/L auf. Danach folgte das *trans*-Resveratrol mit Werten von 1,2 bis 3,2 mg/L. Das *cis*-Resveratrol kam in ähnlich hoher Konzentration wie das *trans*-Resveratrol vor: 1,3 – 2,8 mg/L, wohingegen das *trans*-Piceid nur in Konzentrationen zwischen 1,0 und 1,6 mg/L nachzuweisen war. Eine Erklärung für die erhöhten *cis*-Werte war nicht zu finden. Laut Lite-

ratur liegen die Resveratrol-Isomere aus sterischen Gründen bevorzugt in der *trans*-Form vor. Evtl. könnten Sonnenlicht (UV-Strahlung) und Temperatureinflüsse während der Vinifikation (Maischeerhitzung) die Isomerisierung zur *cis*-Form begünstigt haben.

Der Vergleich der erhaltenen Werte mit der Literatur wird im folgenden Kapitel gezogen.

Untersuchung deutscher Weine auf ihre antioxidative Kapazität

5.9.9 Weißwein (antioxidative Kapazität)

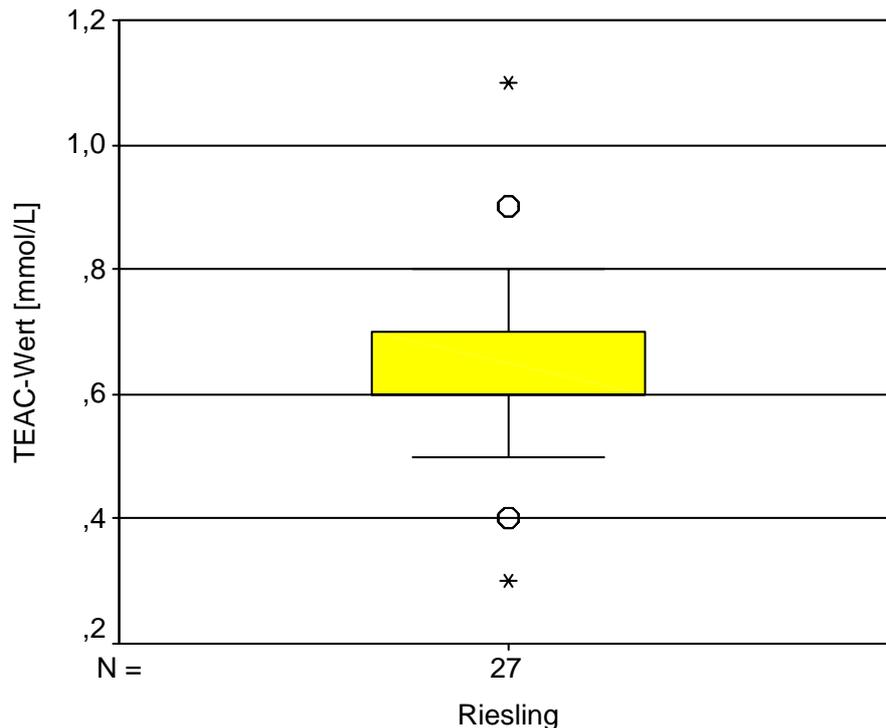


Abbildung 54: TEAC-Werte [mmol/L] der untersuchten Riesling Weine des Anbaugebietes Rheingau (Fachgebiet Weinbau, FA Geisenheim)

Die untersuchten Weine wiesen eine sehr geringe Spannweite der Werte auf, wie Abbildung 54 zeigt. Die meisten Proben lagen um den Mittelwert von 0,6 mmol/L ($\pm 0,1$), maximal wurden 1,1 mmol/L erreicht. Diese niedrigen Werte und Schwankungen sprechen einerseits für eine relativ kurze Standzeit der Maische (kurze Extraktionsdauer), andererseits für eine gleichbleibende Herstellung bei der Verarbeitung unterschiedlicher Traubenpartien.

5.9.10 Spätburgunder-Rotweine (antioxidative Kapazität)

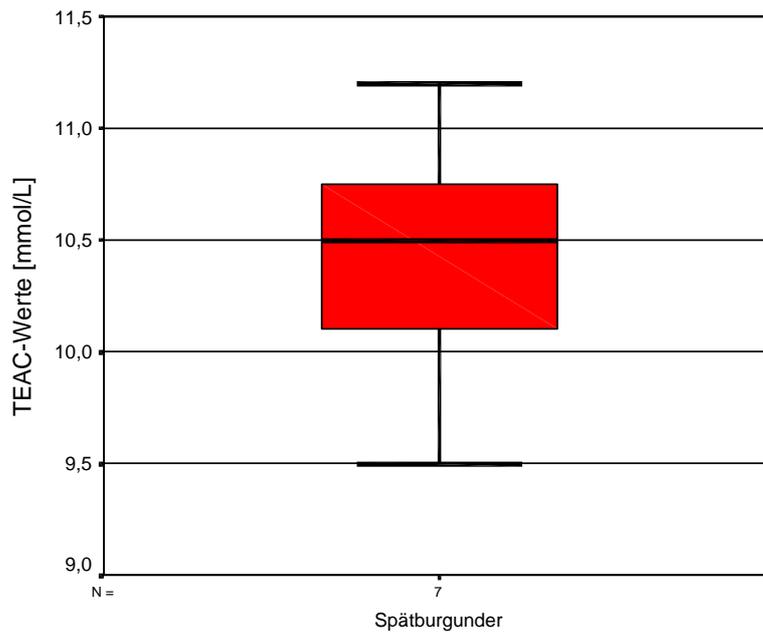


Abbildung 55: TEAC-Werte [mmol/L] der untersuchten Spätburgunder Weine des Anbaugebietes Rheingau (Fachgebiet Weinbau, FA Geisenheim)

Auch die untersuchten Rotweine wiesen eine sehr geringe Spannweite der Analysenwerte auf. Obwohl sich die Folin-Werte der Rotweine (1325 – 1685 mg/L) weit deutlicher unterscheiden als bei den Weißweinen, änderten sich die jeweiligen TEAC-Werte jedoch kaum. Die Werte schwankten zwischen 9,5 und 11,2 mmol/L. Im Vergleich mit den zuvor dargestellten Ergebnissen liegen die antioxidativen Kapazitäten dieser Weine genau im Mittel der für Rotwein ermittelten Werte (s.o.).

5.9.11 Vergleich der Ergebnisse mit der Literatur (antioxidative Kapazität)

Zieht man auch hier einen Vergleich der erhaltenen Werte mit der Literatur, ergibt sich das folgende Bild:

Tabelle 62: Vergleich der erhaltenen TEAC-Werte [mmol/L] mit Daten aus der Literatur

Literaturstelle	Meßmethode	Rotweine [mmol/L]	Weißweine [mmol/L]
FOGLIANO ET AL. 1999	TEAC	6,1 – 11,6	1,4 – 1,9
SIMONETTI ET AL. 1996	TEAC	15,2 – 28,1	3,6 – 4,0
EIGENE ERGEBNISSE (SPÄT-BURGUNDER/RIESLING)	TEAC	9,5 – 11,2	0,3 – 1,1

Auch hier weisen die deutschen Weißweine (Riesling) die niedrigsten Werte auf. Die Rotweine weisen im Vergleich mit den Werten von FOGLIANO ET AL. 1999 vergleichbare Werte auf, jedoch wurden von SIMONETTI ET AL. 1996 deutlich höhere TEAC-Werte in Rotweinen gefunden. Auch hier spielen technologische Einflüsse

wie Maischestandzeit, Dauer der Maischegärung und Auswahl der Rebsorte sowie die Wahl und die Menge des Schönungsmittels sicherlich eine entscheidende Rolle für den letztendlichen TEAC-Wert des Weines.

5.10 Resveratrol und –Derivate und antioxidative Kapazität in Weinen aus *botrytisierten* Trauben

(vgl. „3.10 Resveratrol-Derivate in Weinen aus *botrytisierten* Trauben“)

Im Rahmen dieser Studie sollte untersucht werden, ob hoher Pilzdruck auch zu niedrigeren Resveratrol-Konzentrationen in Weißweinen führt. Daher wurden 14 deutsche Weine und 21 ungarische Weine der höheren Prädikatsstufen aus dem Tokaji-Gebiet auf ihren Resveratrol-Gehalt und ihre antioxidative Kapazität hin untersucht werden.

Tokajier Weine

5.10.1 Tokaji Aszú

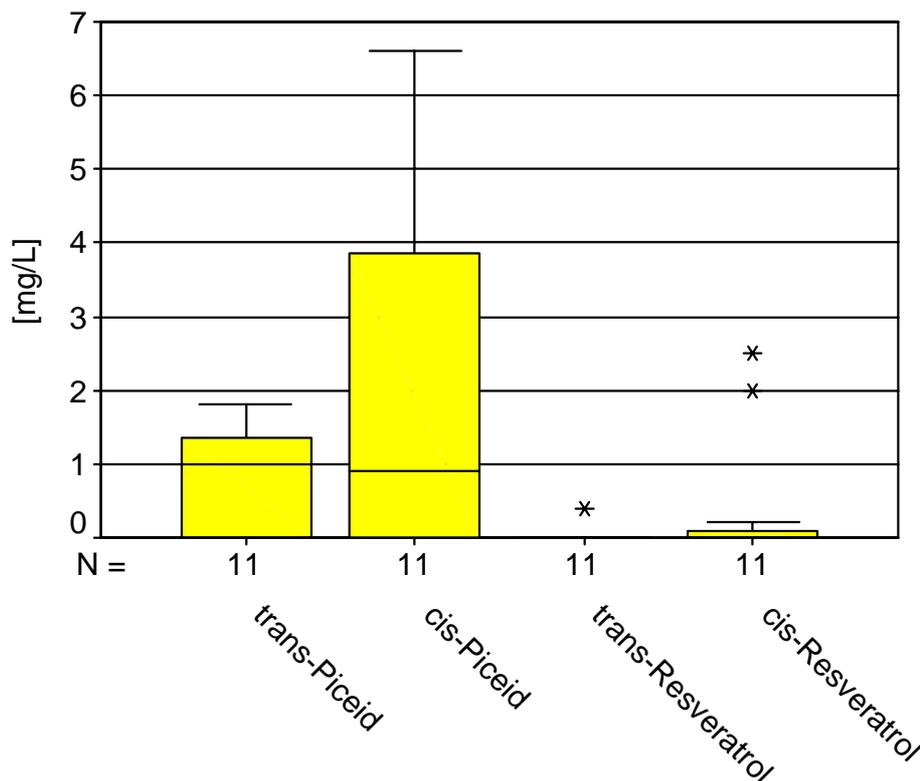


Abbildung 56: Resveratrol-Derivate [mg/L] in Tokajier „Aszú 5-6 puttonyos“ Weinen

Die untersuchten Aszú-Weine der Qualität „5 bzw. 6 puttonyos“ wiesen relativ hohe Werte an den Piceiden auf. Es konnten bis zu 1,8 mg/L an *trans*-Piceid (Mittel: 0,8 mg/L) und bis zu 6,6 mg/L an *cis*-Piceid (Mittel: 3,9 mg/L) nachgewiesen werden. Die Aglykone waren zumeist nicht nachweisbar. In manchen Proben erreichte der Gehalt jedoch bis zu 2,5 mg/L an *cis*-Resveratrol. Der Gehalt an Gesamt-

Resveratrol schwankte dabei zwischen nicht nachweisbar und 7,8 mg/L, wobei der Mittelwert bei 3,2 mg/L lag. Warum das *cis*-Isomere so deutlich dominierte, lässt sich nicht mit Bestimmtheit sagen. Vermutlich könnte die starke Sonneneinstrahlung (UV-Belichtung) während des Eintrocknens der Beeren zu einer Isomerisierung von *trans* nach *cis* führen.

In den untersuchten Weinen der Qualitätsstufe „Esszencia“ und „Szamorodni“ konnten keinerlei Resveratrol-Derivate nachgewiesen werden. Die Herstellungsweise dieser Weine bedingt bei Esszencia eine sehr geringe Extraktionsmöglichkeit für das Resveratrol, während bei Szamorodni der geringe Anteil an *botrysierten* Trauben zu den niedrigeren Resveratrol-Werten führen könnte. Daher ergeben sich vermutlich die in diesen Weinen geringen Konzentrationen an Resveratrol-Derivaten.

5.10.2 Forditás

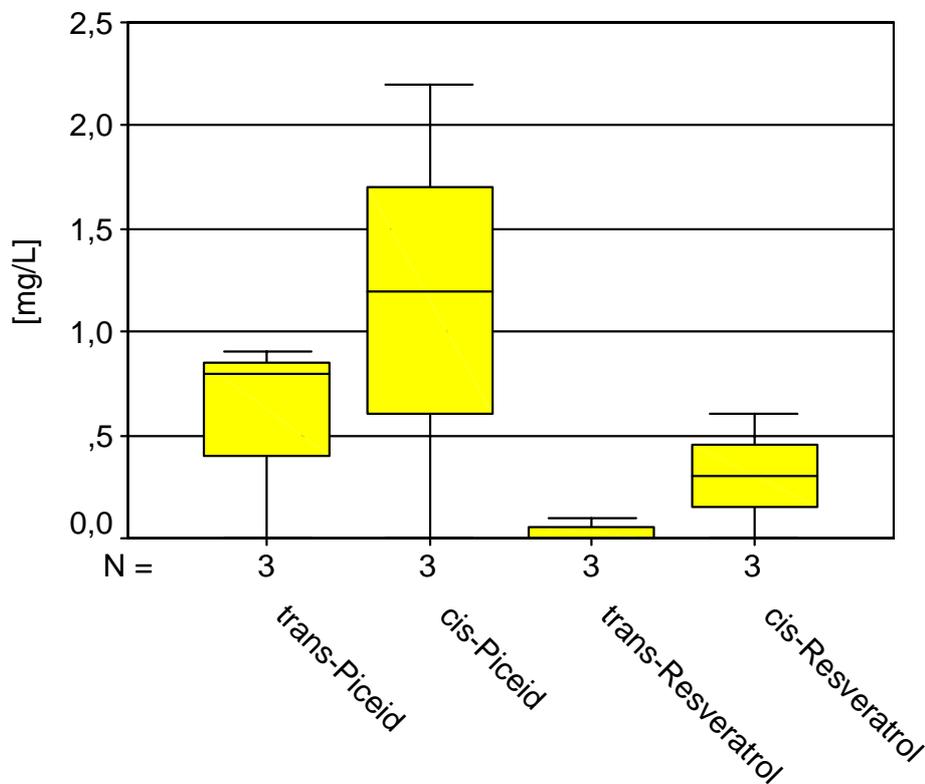


Abbildung 57: Resveratrol-Derivate [mg/L] in den untersuchten Tokajer Weinen der Qualitätsstufe „Forditás“

Die Gehalte der Forditás-Weine an Resveratrol-Derivaten war viel geringer als im Falle der Aszú-Weine. Die Konzentrationen für den Gehalt an Gesamt-Resveratrol schwankten zwischen 0,8 und 2,8 mg/L (Mittel: 2,0 mg/L). Durch die Art der Herstellung (vgl. o.) dürfte das meiste Resveratrol schon aus den Aszú-Trauben extrahiert worden sein, so dass während der Standzeit der Aszú-Pulpe auf der Forditás-Maische keine größeren Mengen an Resveratrol mehr herausgelöst werden können.

5.10.3 Hárslevelü

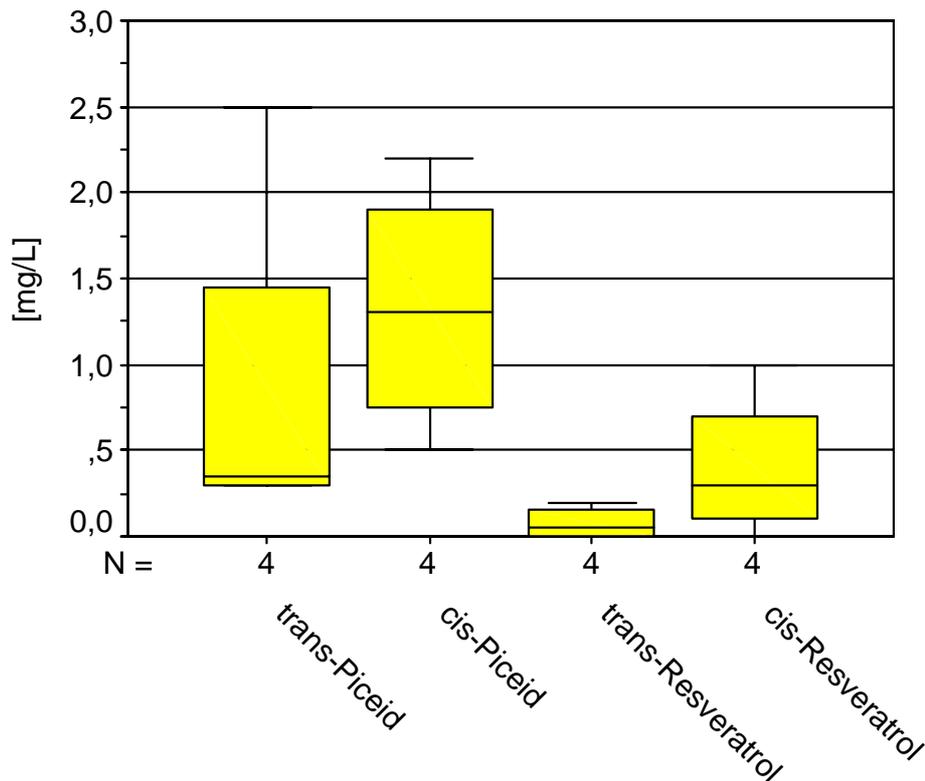


Abbildung 58: Resveratrol-Derivate [mg/L] in den untersuchten Tokajier Grundweinen der Rebsorte „Hárslevelü“

In den untersuchten Grundweinen der Rebsorte Hárslevelü ließen sich recht hohe Konzentrationen an Gesamt-Resveratrol nachweisen. Die Werte reichten dabei von 1,3 bis 4,7 mg/L. Auch in diesen Weinen dominierte das *cis*-Piceid, das sich in Konzentrationen zwischen 0,5 und 2,2 mg/L nachweisen ließ. Vermutlich führte auch in diesem Fall eine verstärkte Sonneneinstrahlung während des Reifevorgangs der Beeren zu einer Isomerisierung der *trans*-Isomeren zur entsprechenden *cis*-Form.

5.10.4 Furmint & Traminer

Zum Schluss seien noch die Ergebnisse für die Rebsorten Furmint und Traminer aufgeführt.

Tabelle 63: Resveratrol-Derivate [mg/L] in den untersuchten Tokajier Weinen der Rebsorten „Furmint“ und „Traminer“

	<i>trans</i> -Piceid [mg/L]	<i>cis</i> -Piceid [mg/L]	<i>trans</i> -Resveratrol [mg/L]	<i>cis</i> -Resveratrol [mg/L]	Summe aller Resveratrol-Derivate [mg/L]
Furmint	0,6	1,1	0,3	0,8	2,8
Furmint	0,4	1,8	0,1	1,0	3,3
Traminer	0,3	0,8	0,4	1,0	2,5

Im Vergleich zur Rebsorte Hárslevelü wiesen Furmint und Traminer recht hohe Werte an Resveratrol-Derivaten auf. Ob sich hierbei eine Rebsortenabhängigkeit ablesen lässt, ist aufgrund der geringen Probenanzahl fraglich. In diesen Rebsorten dominierte ebenfalls das *cis*-Piceid bzw. -Resveratrol. Die Konzentrationen der *cis*-Isomere waren teilweise mehr als doppelt so hoch als die entsprechenden *trans*-Formen.

Deutsche Weine

5.10.5 Riesling

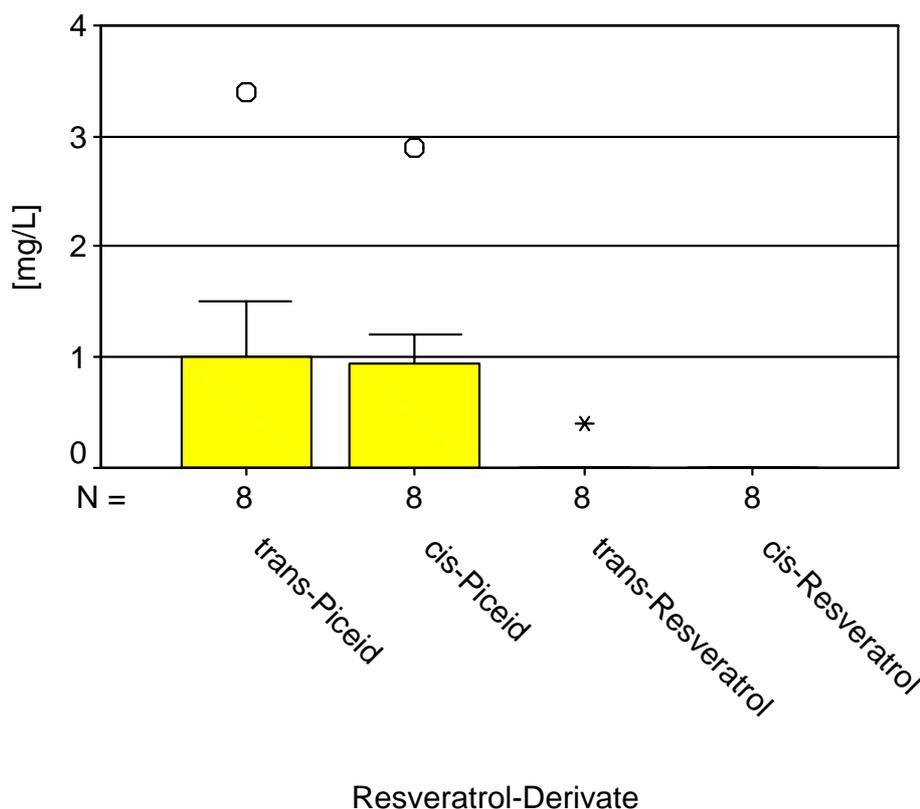


Abbildung 59: Resveratrol-Derivate [mg/L] in deutschen Riesling-Weinen höherer Prädikatsstufen

Die untersuchten Riesling-Weine zeigten teilweise sehr hohe Werte für die Piceide. In manchen Proben konnten 3,4 mg/L *trans*-Piceid und 2,9 mg/L *cis*-Piceid nachgewiesen werden. Die Aglykone waren in fast allen Proben nicht nachweisbar. Lediglich in einer Probe ließen sich 0,4 mg/L *trans*-Resveratrol quantifizieren. Der Mittelwert von 1,3 mg/L für die Gesamt-Resveratrol-Derivate war jedoch deutlich geringer als in den Grundweinen zur Aszú-Herstellung.

5.10.6 andere weiße Rebsorten

Die folgende Abbildung zeigt nun noch die Ergebnisse für die anderen Rebsorten. Hierbei wurde keine Unterteilung in die einzelnen Rebsorten vorgenommen, da von jeder Rebsorte im Schnitt nur 1-2 Proben vorhanden waren.

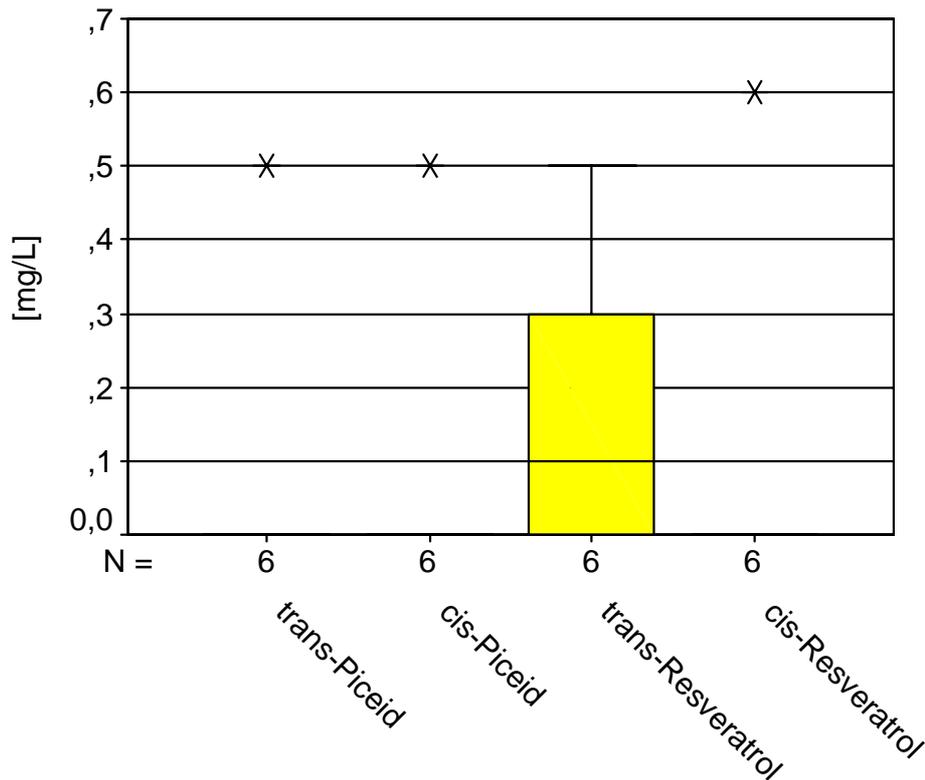


Abbildung 60: Resveratrol-Derivate [mg/L] in deutschen Weinen höherer Prädikatsstufen verschiedener Rebsorten

In den meisten Proben waren Piceide nicht nachweisbar. Lediglich in einer untersuchten Probe konnten jeweils 0,5 mg/L an *trans*- bzw. *cis*-Piceid gefunden werden. Auch das *cis*-Resveratrol war nur in einer untersuchten Probe mit 0,6 mg/L detektierbar. *trans*-Resveratrol war dagegen in Konzentrationen zwischen nicht nachweisbar und 0,5 mg/L (Mittel: 0,1 mg/L) zu finden. Es zeigte sich somit ein vollkommen anderes Bild als beim Riesling, bei dem die Piceide den Hauptanteil an Resveratrol-Derivaten stellten. Die Konzentrationen der anderen untersuchten Weine an Resveratrol-Derivaten waren auch bei weitem geringer als beim Riesling. In den untersuchten Weinen lag der durchschnittliche Gehalt an Resveratrol-Derivaten bei 0,5 mg/L, während er bei den untersuchten Riesling-Weinen bei 1,3 mg/L lag. Ob sich hierbei eine Rebsortenabhängigkeit feststellen lässt, bedürfte weiterer Untersuchungen der anderen Rebsorten in größerer Probenanzahl.

Insgesamt zeigte sich somit im Vergleich zu den ungarischen Weinen, dass die deutschen Weine höherer Prädikatsstufen deutlich weniger Resveratrol-Derivate aufweisen. Dies könnte zum einen an den verwendeten Rebsorten, zum anderen an der stärkeren Sonneneinstrahlung im Anbaugebiet Tokaj-Hegyalja, sowie dem unterschiedlichen Herstellungsverfahren liegen.

5.10.7 Rotweine

Abschließend seien hier noch die Ergebnisse für die 7 untersuchten Rotweine angegeben. Da alle Weine aus Trauben der Burgunder-Familie stammten (Früh-, Spätburgunder und Samtrot), seien sie hier zusammen in der Abbildung wiedergegeben.

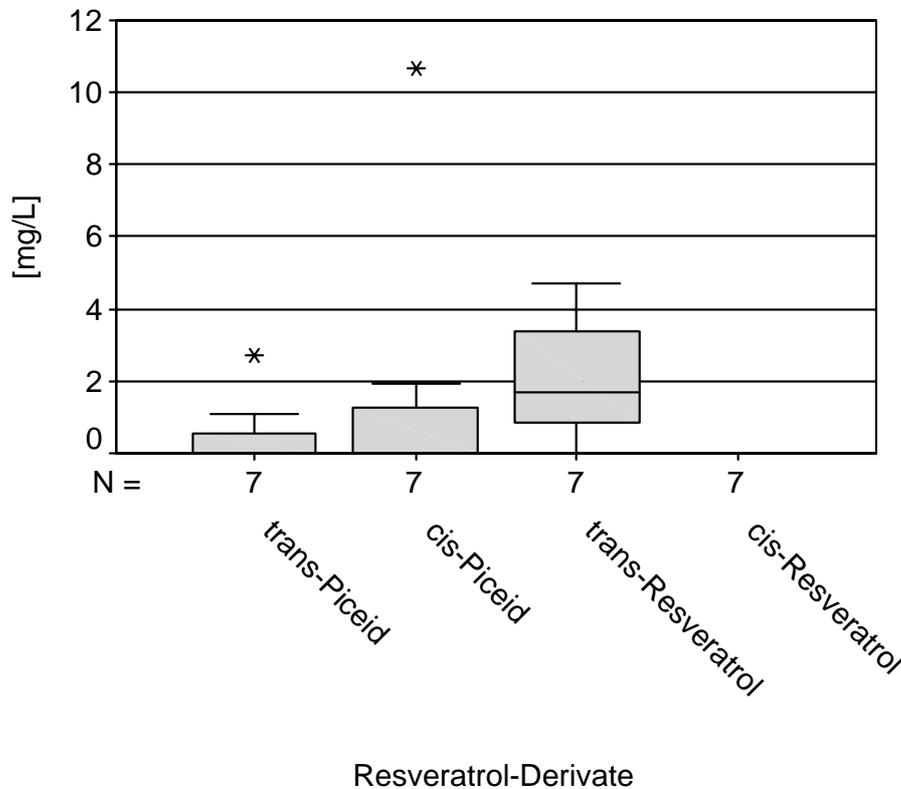


Abbildung 61: Resveratrol-Derivate [mg/L] in deutschen Rotweinen höherer Prädikatsstufen der Rebsorten-Familie „Pinot noir“

Die Piceide waren nur in drei Rotweinen nachweisbar. Die gefundenen Konzentrationen schwankten dabei stark zwischen nicht nachweisbar und 2,7 bzw. 10,7 mg/L für das *trans*- bzw. *cis*-Piceid. Im Mittel waren jedoch recht hohe Gehalte an Gesamt-Resveratrol zu finden. Der Wert lag bei 4,6 mg/L (Spannweite: 1,7 bis 12,9 mg/L) und war damit deutlich höher als bei allen anderen untersuchten Weinen aus *botrytiserten* Trauben. Dies spricht für die genuin höheren Gehalte von roten Trauben an Resveratrol und die bessere Extraktion des Phytoalexins durch die Maischegärung während der Rotweinerstellung als dies bei den weißen Sorten der Fall ist.

5.10.8 Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit der Literatur

Zieht man nun einen Vergleich der ermittelten Werte für die ungarischen und die deutschen Weißweine mit den aus der Literatur bekannten Daten, so ergibt sich folgendes Bild:

Tabelle 64: Vergleich der erhaltenen Daten mit der Literatur; **Fettdruck** = **eigene Ergebnisse**; n.n. = nicht nachweisbar

Autor	Herkunft der Weine	Weißwein [mg/L]			
		<i>trans</i> -Piceid	<i>cis</i> -Piceid	<i>trans</i> -Resveratrol	<i>cis</i> -Resveratrol
GOLDBERG ET AL. 1999	weltweit	1,4 – 2,7	n.b.	1,3 – 2,1	n.n.
RIBEIRO DE LIMA ET AL. 1999	Portugal	n.n. – 7,0	n.n. – 4,0	n.n. – 2,1	n.n. – 1,7
Prädikat bis Spätlese	Deutschland	0,5 – 4,1	n.n. – 2,1	n.n. – 0,3	n.n. – 0,6
Prädikat bis Spätlese	Ungarn	n.n. – 2,5	n.n. – 2,2	n.n. – 0,3	n.n. – 1,0
Prädikat ≥ Auslese	Deutschland	n.n. – 3,4	n.n. – 2,9	n.n. – 0,4	n.n. – 0,6
Prädikat ≥ Auslese	Ungarn	n.n. – 1,8	n.n. – 6,6	n.n. – 0,4	n.n. – 2,8

Im internationalen Vergleich ließen sich in deutschen Weinen recht hohe Resveratrol-Werte nachweisen. Lediglich in portugiesischen Weißweinen war der Gehalt höher. Vermutlich spielt hier das Klima und die starke Sonneneinstrahlung eine wichtige Rolle. Aus der Literatur ist bekannt, dass erhöhte UV-Strahlung zu einer verstärkten Synthese von Resveratrol führen kann (DOUILLET-BREUIL ET AL. 1999). Die ungarischen Weine der unteren Prädikatsstufen wiesen etwas geringe Konzentrationen an Resveratrol auf. Dies ist vermutlich auf die verwendeten Rebsorten zurückzuführen. Bzgl. der höheren Qualitätsstufen konnten in den ungarischen Weinen teilweise deutlich höhere Konzentrationen an Resveratrol nachgewiesen werden. Insbes. die *cis*-Isomere wiesen weitaus höhere Gehalte auf als bei den deutschen Weinen. Dadurch ergaben sich auch deutliche Unterschiede in den mittleren Resveratrol-Konzentrationen: In den deutschen Weinen der höheren Prädikatsstufen betrug die mittlere Gesamtkonzentration an Resveratrol 1,7 mg/L, während sie bei den ungarischen Weinen mit 3,5 mg/L doppelt so hoch lag. Grund dafür ist einerseits die unterschiedliche Herstellungstechnologie; die ungarischen Weine haben viel längeren Kontakt mit der Beerenhaut als es in Deutschland gewöhnlicherweise üblich ist. Zum anderen führt das Eintrocknen der *botrytisierten* Beeren auch zu einer Konzentrierung der Inhaltsstoffe, so dass es dadurch zu höheren Werten für Resveratrol kommt. Des Weiteren sind die unterschiedlichen Rebsorten, der Einfluss des Klimas und der Sonneneinstrahlung zu nennen. Sie führen vermutlich u.a. zu den erhöhten Konzentrationen an *cis*-Isomeren in den ungarischen Weinen.

Die Behauptung, dass in deutschen Weinen höherer Qualitätsstufen mehr Resveratrol gefunden werden kann (LOIBL 1999), konnte im Falle der Weißweine, wie auch im Falle der Rotweine (s.u.), nicht bestätigt werden. Im Mittel enthielten die Weine der unteren Prädikatsstufen bis einschl. „Spätlese“ 2,1 mg/L, während es bei den höheren Qualitätsstufen nur 0,9 mg/L waren. Der höhere *Botrytis*-Befall bei den edelsüßen Weinen führt offensichtlich zu einer Zerstörung des Resveratrols durch die pilzgeogene Stilben-Oxidase.

Für die Rotweine ist der Vergleich in der folgenden Tabelle angegeben.

Tabelle 65: Vergleich der erhaltenen Daten mit der Literatur; **Fettdruck** = **eigene Ergebnisse**; n.n. = nicht nachweisbar; n.b. = nicht bestimmt

Autor	Herkunft der Weine	Rotwein [mg/L]			
		<i>trans</i> -Piceid	<i>cis</i> -Piceid	<i>trans</i> -Resveratrol	<i>cis</i> -Resveratrol
BURNS ET AL. 2000	weltweit	n.n. – 30,4	n.b.	2,1 – 46,3	2,0 – 32,7
LAMUELA-RAVENTÓS ET AL. 1995	Spanien	0,96 – 4,01	0,35 – 1,98	0,60 – 8,00	0,11 – 2,48
PENA ET AL. 1997	Spanien	0,06 – 0,97	n.b.	0,16 – 1,97	n.b.
RIBEIRO DE LIMA ET AL. 1999	Portugal	n.n. – 50,8	n.n. – 17,9	n.n. – 6,8	n.n. – 9,5
ROGGERO UND GARCIA-PARRILLA 1995	Frankreich	13,4	n.b.	5,4	4,7
SOLEAS ET AL. 1997	Canada	0,02 – 0,98	0,02 – 0,68	0,71 – 2,5	0,27 – 0,88
VRHOVSEK ET AL. 1997	Österreich	1,75 – 3,60	4,19 – 5,74	1,25 – 2,40	0,97 – 1,55
Prädikat bis Spätlese	Deutschland	1,0 – 1,6	7,8 – 10,5	1,2 – 3,2	1,3 – 2,8
Prädikat ≥ Auslese	Deutschland	n.n. – 2,7	n.n. – 10,7	n.n. – 4,7	n.n.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, enthalten deutsche Rotweine relativ viel Resveratrol-Derivate. Nur in portugiesischen und französischen Weinen konnte mehr Resveratrol gefunden werden. Die relativ hohen Werte deutscher Weine könnten zum einen am kühlen Klima in Deutschland liegen, zum anderen ist der Anteil an Weinen der Burgunder-Familie in den untersuchten Proben recht hoch. Da Trauben der Burgunder-Familie laut Literatur (ECTOR ET AL. 1996) besonders viel Resveratrol enthalten sollen, könnte dies ein möglicher Erklärungsansatz sein.

Die Vermutung, dass in Weinen aus *botrysierten* Trauben mehr Resveratrol-Derivate gefunden werden können (LOIBL 1999), konnte, wie bereits erwähnt, auch in den Rotweinen in dieser Untersuchung nicht bestätigt werden. In Rotweinen der unteren Prädikatsstufen (bis einschl. Spätlese) konnten im Mittel 14,9 mg/L an Gesamt-Resveratrol nachgewiesen werden, während es in den Weinen höherer Prädikatsstufen (Auslese und höher) nur 4,5 mg/L im Mittel waren. Zwar wurden in den edelsüßen Weinen stellenweise höhere Einzelwerte erreicht, im Mittel nivellierten sich die hohen Einzelwerte jedoch wieder. Das gleiche Bild ergab sich bei den untersuchten Weißweinen. Die Weine der unteren Prädikatsstufen wiesen Gehalte zwischen 0,5 und 4,4 mg/L an Gesamt-Resveratrol auf, während es bei den edelsüßen Weinen zwar bis zu 6,3 mg/L waren, im Mittel nivellierte sich die Werte jedoch wieder. Hier zeigten die edelsüßen Weine mit einem Wert von 0,9 mg/L eine deutlich niedrigere

Gesamtkonzentration als die Weine der unteren Prädikatsstufen mit 2,1 mg/L. Offensichtlich wird das Resveratrol bei höheren Prädikatsstufen (und damit meist höherem *Botrytis*-Befall) zunehmend durch die Stilben-Oxidase des Pilzes oxidiert, so dass in den Weinen auch wesentlich weniger Resveratrol zu finden ist.

Untersuchung auf Polyphenole & antioxidative Kapazität

Die deutschen und ungarischen Weine wurden neben ihrem Resveratrol-Gehalt auch auf ihre Gehalte an Gesamtphenolen und ihre antioxidative Kapazität hin untersucht. Die erhaltenen Analysendaten für die ungarischen Weine auf ihren Polyphenolgehalt sind in der folgenden Abbildung wiedergegeben.

5.10.9 ungarische Weine (FOLIN-Werte)

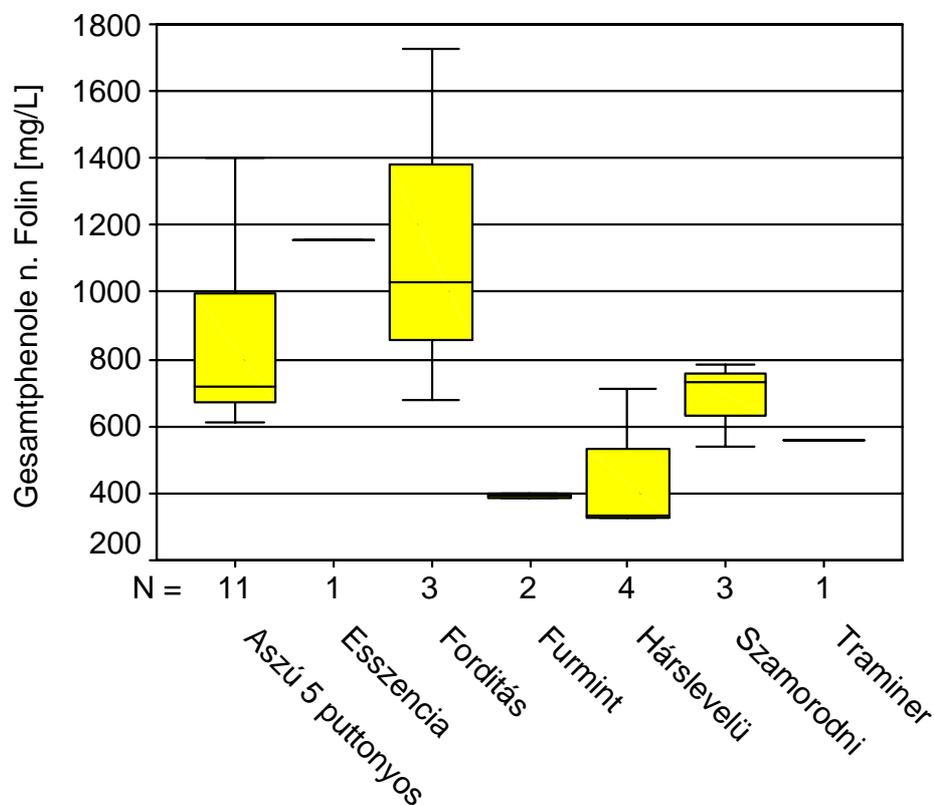


Abbildung 62: Gesamtphenolgehalte n. FOLIN [mg/L] der untersuchten ungarischen Weine aus dem Tokaji-Gebiet

Demnach enthielten die untersuchten ungarischen Weine sehr hohe Gehalte an Gesamtphenolen. Die Spanne der Werte reichte von 327 bis 1725 mg/L, der Mittelwert lag bei 760 mg/L. Dabei wurden Werte erreicht, die bislang für Weißweine in der Literatur nicht beschrieben wurden. Die Weine der Qualitätsstufen „Aszú 5 puttonyos“, „Forditás“ und „Esszencia“ lagen teilweise deutlich über 1000 mg/L. Solch hohe Werte wurden bislang nur für Rotweine beschrieben. Diese hohen Konzentrationen kommen vermutlich einerseits durch die Herstellungsweise zustande: Die Maischestandzeit liegt mit 12 – 48 h relativ hoch, besonders i. Vgl. zu deutschen Weinen,

bei denen eine verlängerte Maischestandzeit wegen befürchteter negativer Auswirkungen wie Braunfärbung und Bittergeschmack meist vermieden wird. Andererseits werden die Weine aus dem Tokaji-Gebiet oft mehrere (2-3) Jahre im Holzfass gelagert, wodurch sich die Möglichkeit einer zusätzlichen Polyphenolextraktion aus dem Holz in den Wein ergibt. Da der Wein i.d.R. relativ viel Alkohol besitzt ($> 11\%$ vol.), wird diese Extraktion durch den hohen Alkoholgehalt noch gefördert. Des Weiteren könnten Rebsorteneinflüsse eine nicht unbedeutende Rolle bei diesen hohen FOLIN-Werten spielen.

5.10.10 deutsche Weine (FOLIN-Werte)

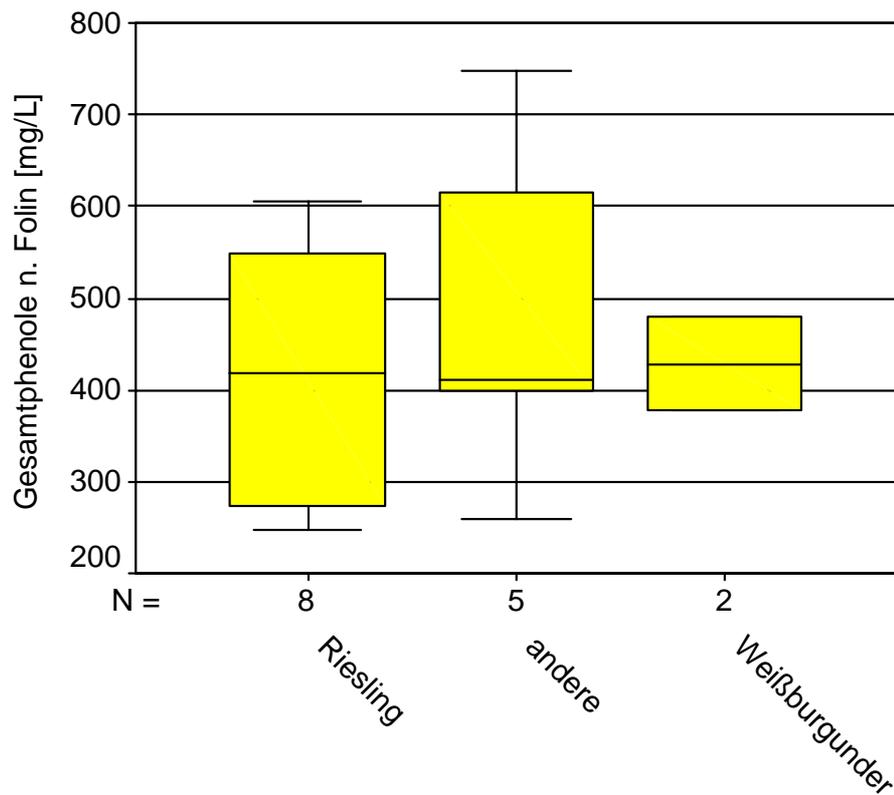


Abbildung 63: Gesamtphenolgehalt n. FOLIN [mg/L] der untersuchten deutschen Weine höherer Prädikatsstufen, „andere“ = Rebsorten mit nur einer untersuchten Probe

Die untersuchten deutschen Weißweine höherer Prädikatsstufen wiesen deutlich geringere Gehalte an Gesamtphenolen auf. Die Spanne der Werte reichte von 248 bis 747 mg/L, der Mittelwert lag mit 442 mg/L weit unter dem Mittelwert der Tokaji-Weine (760 mg/L). Dies könnte, wie bereits oben angesprochen, an unterschiedlichen Rebsorten, jedoch zum größten Teil an der kürzeren Maischestandzeit der deutschen Weine liegen. Zudem werden deutsche Weine zumeist nicht einer Fasslagerung unterzogen, da sie früh in den Handel kommen sollen und daher schon früh auf Flaschen gezogen werden. Dadurch ergab sich in diesem Fall keine zusätzliche Möglichkeit, Phenole aus dem Holz der Fässer zu extrahieren, wie das bei den Tokaji-Weinen der Fall war.

5.10.11 ungarische Weine (TEAC-Werte)

Aufgrund ihres höheren Gesamtphenolgehaltes wiesen die ungarischen Weine auch höhere TEAC-Werte auf. Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung wiedergegeben.

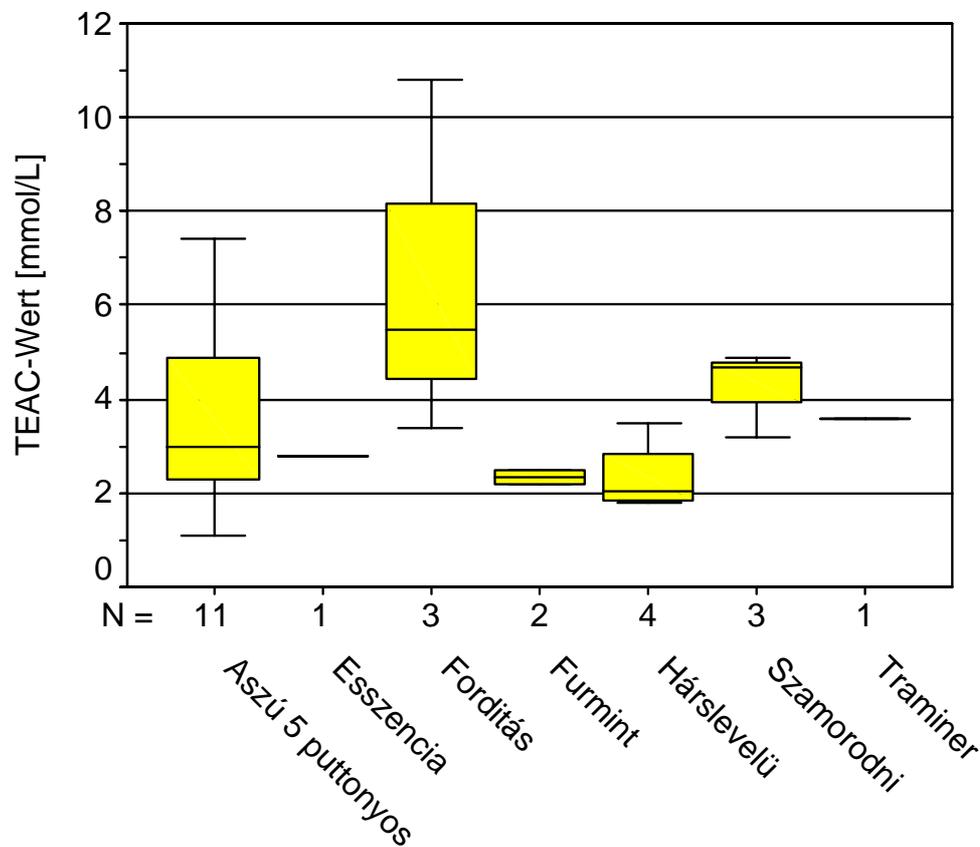


Abbildung 64: TEAC-Werte [mmol/L] der untersuchten Tokajier-Weine

Die TEAC-Werte reichten dabei von 1,1 bis 10,8 mmol/L. Der Mittelwert betrug 4,0 mmol/L. Diese Werte lagen damit deutlich höher als bei den deutschen Weinen. Dort wurden Werte zwischen 0,6 und 2,8 mmol/L mit einem Mittelwert von 1,4 mmol/L gefunden (vgl. die folgende Abbildung).

5.10.12 *deutsche Weine (TEAC-Werte)*

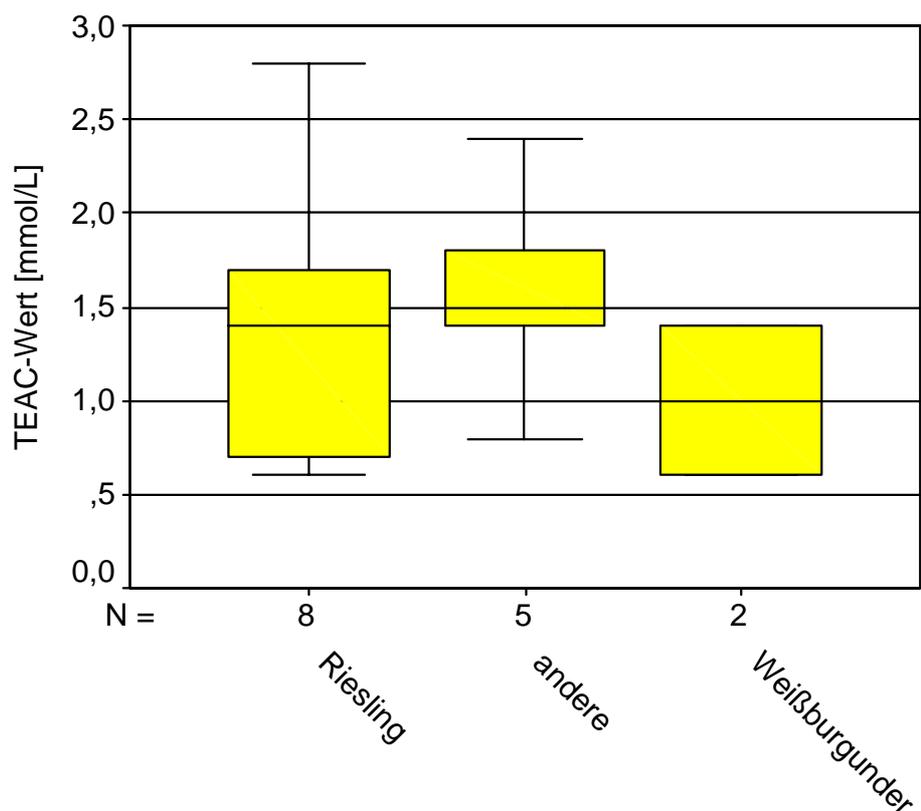


Abbildung 65: TEAC-Werte [mmol/L] in deutschen Weinen der höheren Prädikatsstufen; „andere“ = Rebsorten mit nur einer untersuchten Probe

Die niedrigeren Werte i. Vgl. zu den ungarischen Weinen hängen kausal mit dem geringeren Polyphenolgehalt der deutschen Weißweine zusammen. Durch die oben bereits angesprochenen Unterschiede im Herstellungsverfahren ergaben sich diese deutlichen Abweichungen der Werte voneinander.

5.10.13 *Rotweine (FOLIN- und TEAC-Wert)*

Bei den untersuchten 7 deutschen Rotweinen der höheren Prädikatsstufen ergaben sich durch das unterschiedliche Herstellungsverfahren (Maischegärung) i. Vgl. zum Weißwein noch weit höhere Polyphenolgehalte (Daten nicht gezeigt). Die Werte lagen dabei zwischen 418 und 2116 mg/L. Der Mittelwert lag bei 1531 mg/L. Daher lagen auch die TEAC-Werte relativ hoch. Die Spannweite der Werte lag zwischen 1,8 und 17,4 mmol/L, der Mittelwert erreichte 10,7 mmol/L. Die Maischegärung führte damit zu einer deutlichen Erhöhung der antioxidativen Kapazität.

5.10.14 *Vergleich der erhaltenen Daten mit den erhaltenen Werten von Weinen „normaler“ Qualitätsstufen (antioxidative Kapazität)*

Vergleicht man nun die Werte der Weine höherer Prädikatsstufen mit den Weinen aus „normalen“ Trauben, so ergibt sich das folgende Bild.

Tabelle 66: Vergleich der erhaltenen TEAC-Werte [mmol/L] von Weinen „normaler“ und solcher „höherer“ Prädikatsstufen

Weinart	Herkunft der Weine	mittlerer TEAC-Wert [mmol/L]	Min	Max
Weißwein „normaler“ Qualität	Deutschland	0,7	0,2	1,7
Weißwein höherer Prädikate	Deutschland	1,4	0,6	2,8
Tokajier-Weißweine	Ungarn	4,0	1,1	10,8
Rotwein „normaler“ Qualität	Deutschland	11,3	3,0	17,0
Rotwein höherer Prädikate	Deutschland	10,7	1,8	17,4

Bei den Weißweinen zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit von der Qualitätsstufe. Bei den deutschen Weinen erhöhte sich der mittlere TEAC-Wert beim Übergang von Weinen „normaler“ zu Weinen höherer Prädikatsstufen auf das Doppelte. Eine Erklärung hierfür könnte ein erhöhter Anteil an *botrysierten* Trauben sein. Durch das Eintrocknen der Beeren könnte es zu einer Aufkonzentrierung der Inhaltsstoffe gekommen sein, so das im Verhältnis mehr Polyphenole vorlagen. Evtl. wurde auch die Maischestandzeit bei den höheren Qualitätsstufen im Sinne einer verbesserten Aromaextraktion (*Botrytis*-Ton) etwas verlängert, was ebenfalls zu einer besseren Polyphenolextraktion geführt haben könnte.

Deutlich hoben sich die Weißweine aus Ungarn von den deutschen Weinen ab. Ihr mittlerer TEAC-Wert lag fast sechsmal so hoch wie bei den deutschen Weinen „normaler“ Qualität und fast dreimal so hoch wie bei den Weinen der oberen Prädikatsstufen. Erklärung für die hohen Polyphenolgehalte und antioxidative Kapazität sind einerseits die erhöhte Sonneneinstrahlung in Ungarn, die zu einer verstärkten Polyphenolproduktion führt (HELDT 1996); die unterschiedlichen Rebsorten könnten aber ebenso eine Rolle spielen. Besonders wichtig erscheint aber die i. Vgl. zur deutschen Herstellungsweise verlängerte Maischestandzeit und die anschließende Lagerung der Jungweine im Holzfass mit der dadurch bedingten Möglichkeit der Polyphenolextraktion aus dem Holz zu sein. Zusätzlich zu der Extraktion führt eine allmähliche Oxidation der Phenole während der Lagerung zu polymeren Strukturen, deren antioxidative Wirkung weitaus größer ist als die der monomeren Bausteine.

Während sich bei den untersuchten Weißweinen deutliche Unterschiede zeigten, ergab sich bei den untersuchten Rotweinen kein Unterschied. Sowohl die Mittelwerte als auch die Spannweite der Werte der unterschiedlichen Qualitätsstufen waren miteinander vergleichbar. Scheinbar spielte die Aufkonzentrierung der Traubeninhaltsstoffe bei *botrysierten* Trauben keine entscheidende Rolle, wenn die Weine maischevergoren wurden. Die Polyphenole konnten demnach in beiden Fällen gut aus der Traubenschale herausgelöst werden, wobei die durch *Botrytis* bedingten oxidativen Verluste bei den Weinen der höheren Qualitätsstufen durch die Maischegärung offenbar wieder nivelliert wurden.

5.10.15 *Vergleich der Ergebnisse mit der Literatur (antioxidative Kapazität)*

Auch im internationalen Vergleich wiesen die ungarischen Weine sehr hohe Werte auf, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist.

Tabelle 67: TEAC-Werte [mmol/L] der untersuchten Weine im Vergleich mit der Literatur: ¹ FOGLIANO ET AL. 1999, ² SIMONETTI ET AL. 1996

Weinart	Herkunft der Weine	mittlerer TEAC-Wert [mmol/L]	Min	Max
Weißwein „normaler“ Qualität	Deutschland	0,7	0,2	1,7
Weißwein höherer Prädikate	Deutschland	1,4	0,6	2,8
Tokajier-Weißweine	Ungarn	4,0	1,1	10,8
Weißweine ^{1,2}	Italien	-	1,4	4,0
Rotwein „normaler“ Qualität	Deutschland	11,3	3,0	17,0
Rotwein höherer Prädikate	Deutschland	10,7	1,8	17,4
Rotweine ^{1,2}	Italien	-	6,1	28,1

Die ungarischen Weißweine liegen damit durch ihren sehr hohen Mittelwert am Maximum der in der italienischen Studie untersuchten Weine. Der Maximalwert von 10,8 mmol/L eines ungarischen Weines erreicht damit Werte, die im Mittel von deutschen Rotweinen erreicht werden. Aber auch i. Vgl. mit den italienischen Rotweinen liegt dieser Wert gut im mittleren Bereich der analysierten Rotweine. Ob ihres hohen Polyphenolgehaltes weisen die ungarischen Weine eine sehr hohe antioxidative Kapazität auf, die sogar mit Rotweinen konkurrieren kann.

5.11 Resveratrol und –Derivate, Polyphenole und antioxidative Kapazität in deutschen Traubensäften

(vgl. „3.11 Resveratrol-Derivate und Polyphenole in deutschen Traubensäften“)

Im Rahmen dieser Studie sollte geklärt werden, ob Traubensäfte vergleichbare Konzentrationen, wie die Weine, an den genannten Resveratrol-Derivaten aufweisen. Gleichzeitig sollte festgestellt werden, ob über das Resveratrol-Muster evtl. ein Verschnitt-Nachweis von rotem mit weißem Traubensaft möglich ist.

Hierzu wurden 33 Säfte des Handels als Bestandsaufnahme auf ihren Gehalt an Resveratrol-Derivaten untersucht. Parallel dazu wurde aus sieben Rebsorten unter Praxisbedingungen im Kleinmaßstab sortenreiner Traubensaft hergestellt. Zusätzlich wurden drei rebsortenreine Traubensäfte mit bekanntem Herstellungsverfahren aus einem Großbetrieb analysiert, um den Einfluss großindustrieller Verfahren auf den Resveratrol-Gehalt zu untersuchen.

5.11.1 weiße Traubensäfte

In den weißen Traubensäften des Handels stellten die Glukoside die Hauptformen der Resveratrol-Derivate dar. In allen Säften dominierte das *cis*-Piceid. Es ließen sich jedoch keine freien Isomere (Aglykone) nachweisen. Dies ist vermutlich auf die genuin geringen Gehalte von weißen Trauben an Resveratrol-Derivaten zurückzuführen. Da bei weißen Trauben keine Maischeerhitzung, wie dies bei den roten Sorten der Fall ist, durchgeführt wird, können die Derivate vermutlich nicht gut aus der Traubenschale herausgelöst werden. Die Ergebnisse für die weißen Säfte sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

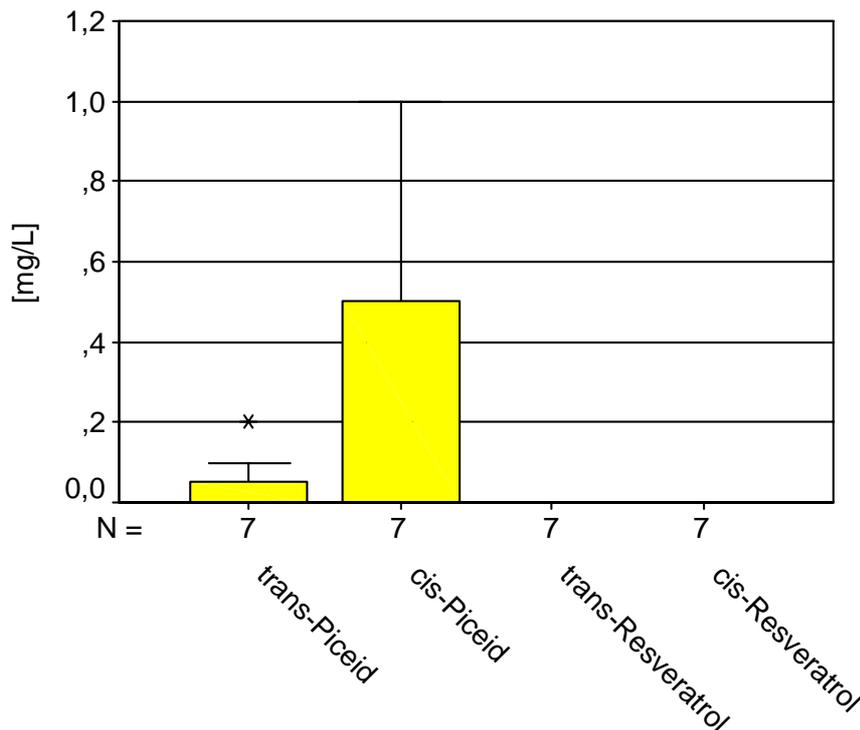


Abbildung 66: Resveratrol-Derivate [mg/L] in weißen Traubensäften des Handels

Dadurch, dass viele Proben nur sehr geringe Konzentrationen an den Resveratrol-Derivaten aufwiesen, lagen deren Mittelwerte unter der Nachweisgrenze von 0,1 mg/L, obschon einige Proben recht hohe Einzelwerte von bis zu 1,0 mg/L an *cis*-Piceid aufwiesen.

Der Trend zu geringen Resveratrol-Gehalten in weißen Säften setzte sich auch in den rebsortenreinen Säften fort. Hier konnten ebenfalls keine Aglykone nachgewiesen werden, aber die Piceide lagen in weit geringeren Konzentrationen (max. 0,5 mg/L) vor als bei den Handelsproben (vgl. die folgende Abbildung in gleicher Skalierung wie die Handelssäfte).

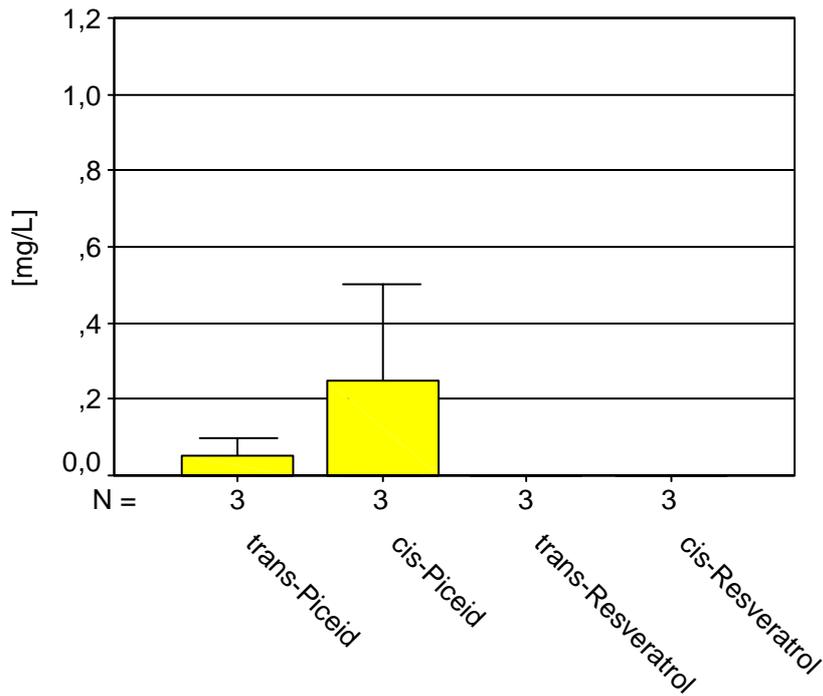


Abbildung 67: Resveratrol-Derivate [mg/L] in weißen rebsortenreinen Traubensäften

Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Handelssäfte im Gegensatz zu den selbst hergestellten Säften zumeist maischeenzymiert sind, und dadurch die höheren Gehalte der Handelssäfte zustande kommen.

5.11.2 rote Traubensäfte

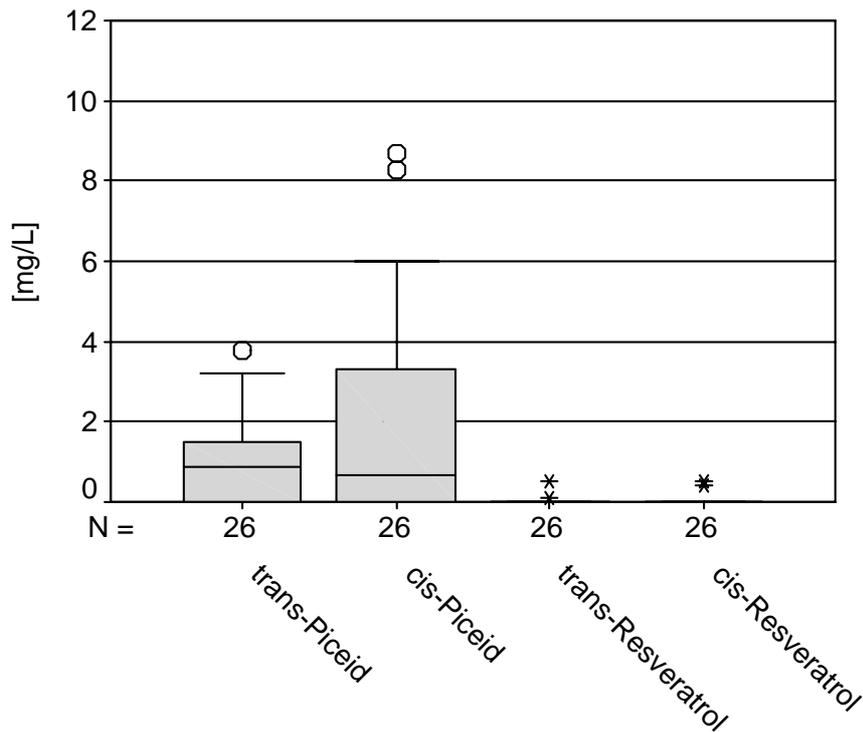


Abbildung 68: Resveratrol-Derivate [mg/L] in roten Traubensäften des Handels

Es zeigte sich, dass die roten Handelstraubensäfte mit einem Mittelwert von 1,1 mg/L (Median: 0,9 mg/L) für *trans*- bzw. 1,9 mg/L für das *cis*-Piceid (Median: 0,8 mg/L) deutlich mehr Resveratrol-Derivate besitzen als die weißen (Mittelwert: 0,1 mg/L). Auch hier dominierte bei weitem das *cis*-Piceid; im Gegensatz zu den weißen Säften ließen sich hier aber auch in manchen Proben geringe Mengen an Aglykonen nachweisen. Diese Unterschiede lassen sich durch die unterschiedliche Herstellung (Maischeerhitzung, -enzymierung) und die von Natur aus höheren Konzentrationen an Resveratrol-Derivaten in roten Trauben erklären.

In den rebsortenreinen roten Säften ließen sich deutlich höhere Konzentrationen an Resveratrol-Derivaten als in den Handelstraubensäften nachweisen (vgl. die folgende Abb.).

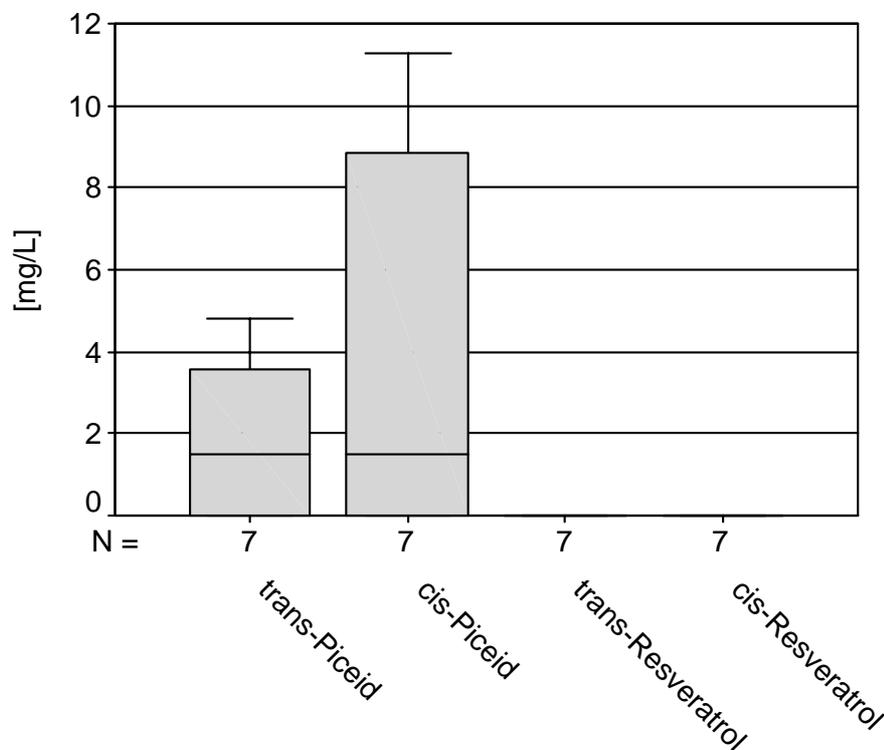


Abbildung 69: Resveratrol-Derivate [mg/L] in roten rebsortenreinen Traubensäften

Der Mittelwert liegt hier für die Piceide bei 1,9 mg/L (Median: 1,5 mg/L) für *trans*- und 4,4 mg/L für *cis*-Piceid (Median: 1,6 mg/L). Die Spanne reicht hier aber viel weiter als bei den Handelssäften. In manchen Proben waren bis zu 11,2 mg/L an *cis*-Piceid nachzuweisen. In den Rebsorten Rotberger, Portugieser und Dunkelfelder waren keinerlei Resveratrol-Derivate detektierbar. Die große Spannweite der Werte (*trans*-Piceid: 0-4,8 mg/L, *cis*-Piceid: 0-11,3 mg/L) spricht für die von roten Sorten bekannte Rebsortenabhängigkeit des Resveratrol-Gehaltes. So sollen rote Rebsorten insbes. diejenigen aus der Burgunder-Familie besonders hohe Gehalte an Resvera-

trol-Derivaten aufweisen (ECTOR ET AL. 1996). Diese Aussage konnte in dieser Untersuchung nur insoweit bestätigt werden, als der Spätburgunder Traubensaft recht hohe Werte aufwies (*trans*-Piceid: 4,8 mg/L; *cis*-Piceid: 7,3 mg/L), während ein anderer Saft aus Trauben der Burgunder-Familie, Dunkelfelder, kein Resveratrol-Derivat enthielt. Die Rebsorten Labrusco, Merlot und Rabosa, obwohl nicht zur Burgunder-Familie gehörend, enthielten ebenfalls hohe Werte (1,5-4,0 mg/L für *trans*-Piceid und 1,5-11,3 mg/L für das *cis*-Piceid) an Resveratrol-Derivaten.

5.11.3 Vergleich Traubensaft ⇔ Traubensaft/Wein (Literaturdaten)

Tabelle 68: Vergleich von Resveratrol-Konzentrationen [mg/L] in spanischen Traubensäften (ROMERO-PÉREZ ET AL. 1999) und eigenen Daten; n.d. = nicht detektiert, n.q. = nicht quantifiziert

Traubensaft	[mg/L]			
	<i>trans</i> -Piceid	<i>cis</i> -Piceid	<i>trans</i> -Resveratrol	<i>cis</i> -Resveratrol
rot	0,53 – 7,34	0,08 – 5,66	n.q. – 1,09	n.d. – 0,23
rot (eigene Ergebnisse)	n.d. – 4,8	n.d. – 8,7	n.d. – 0,5	n.d. – 0,5
weiß	n.d. – 0,48	n.d. – 0,34	n.d. – 0,19	n.d./n.q.
weiß (eigene Ergebnisse)	n.d. – 0,2	n.d. – 1,0	n.d.	n.d.

Die deutschen Traubensäfte enthalten demnach deutlich weniger *trans*-Isomere, weisen dafür aber höhere Werte für die jeweiligen *cis*-Formen auf. Die Ursache für diese Unterschiede könnte in den verwendeten Rebsorten, unterschiedlicher Herstellungsweise und verschiedenen klimatischen Bedingungen wie Sonneneinstrahlung, aber auch Pilzdruck (*Botrytis cinerea*) liegen.

Zieht man nun auch einen Vergleich der ermittelten Konzentrationen mit den für Weinen bekannten Werten, so fällt auf, dass die Traubensäfte im Mittel deutlich geringere Mengen an Resveratrol-Derivaten aufweisen (vgl. Tabelle 69).

Tabelle 69: Vergleich von Resveratrol-Konzentrationen in Säften und Weinen. (angegeben sind die jeweiligen Mittelwerte), * Lit: Ribeiro de Lima et al. (1999) *J. Agric. Food Chem.* **47/2**, 666-70

[mg/L]	Traubensaft (weiß)	Traubensaft (rot)	Weißwein*	Rotwein*
<i>trans</i> -Piceid	0,1	1,1	4,0	11,6
<i>cis</i> -Piceid	0,5	1,9	1,4	4,3
<i>trans</i> -Resveratrol	n.n.	0,1	0,6	1,3
<i>cis</i> -Resveratrol	n.n.	0,1	0,3	2,5

Die höheren Konzentrationen der Weine sind insbes. auf das unterschiedliche Herstellungsverfahren, aber auch auf die jeweils verwendeten Rebsorten zurückzuführen.

Durch den sich bei der Gärung bildenden Alkohol und durch verschiedene hydrolytische und enzymatische Prozesse können die Resveratrol-Derivate besser aus der Traubenschale herausgelöst werden als das bei der Maischeenzymierung während der Traubensafttherstellung der Fall ist. Durch die Vergärung auf der Maische und die genuin höheren Konzentrationen in den roten Trauben zeigen sich bei den Rotweinen besonders hohe Werte.

5.11.4 Gesamtphenolgehalt (rote Säfte)

Wie bereits gezeigt wurde, ist die Spanne der Resveratrol-Werte bei den Traubensäften recht groß und uneinheitlich. Demgegenüber ist die Streuung der Polyphenolgehalte weit geringer. In der folgenden Abbildung sind die Folin-Werte für die roten Säfte abgebildet.

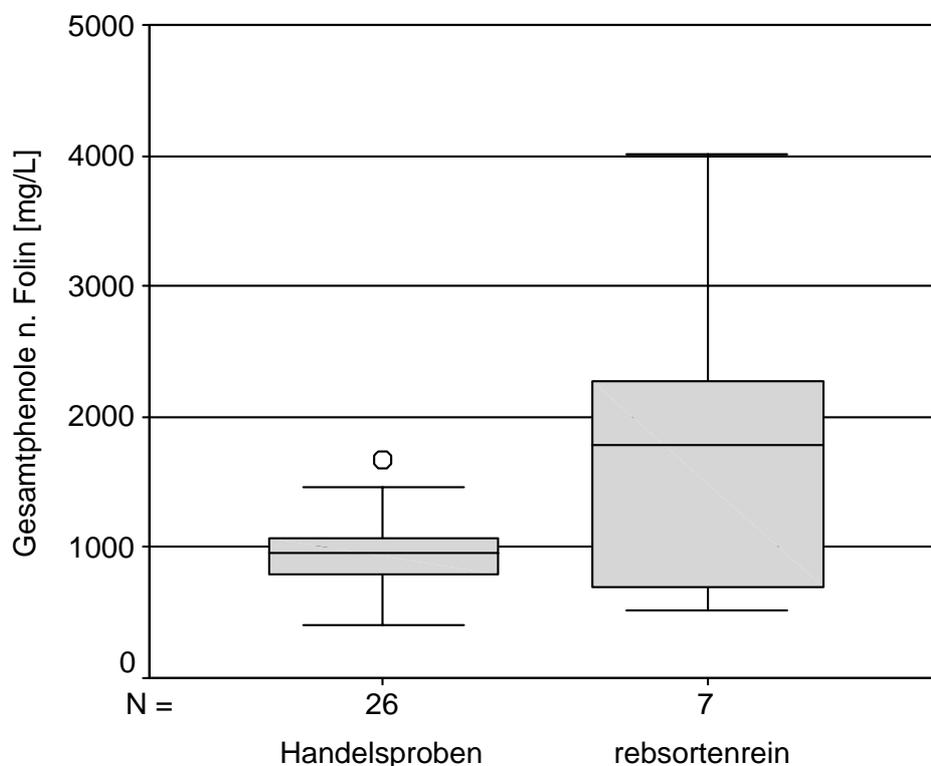


Abbildung 70: Gesamtphenolgehalt n. FOLIN [mg/L] von roten Traubensäften des Handels und rebsortenreinen Säften

Die Gesamtphenolgehalte der roten Handelsproben liegen fast genau bei 1000 mg/L (Median: 950 mg/L). Betrachtet man dagegen die Werte für die rebsortenreinen Säfte, so liegen die Werte im Mittel mit 1800 mg/L (Median: 1780 mg/L) deutlich höher und sind damit auch vergleichbar mit Werten, die von Weinen bekannt sind. Bei Rotweinen findet man Werte, die im Mittel bei 1800 mg/L liegen und bis zu 3800 mg/L reichen können (POUR NIKFARDJAM ET AL. 1999). Bei den rebsortenreinen Säften lässt sich auch die Charakteristik der jeweiligen Rebsorte ablesen. So enthalten farbstarke (Anthocyan-reiche) Säfte wie aus Dunkelfelder-Trauben z.B. Werte

von bis zu 4000 mg/L und können damit durchaus mit den Rotweinen konkurrieren. Bei den Handelssäften ist dies nicht zu beobachten.

5.11.5 Antioxidative Kapazität (TEAC-Wert) der roten Traubensäfte

Dies bestätigt sich auch in den Ergebnissen für den TEAC-Wert. Die folgende Abbildung zeigt die Ergebnisse der Untersuchung auf die antioxidative Kapazität der roten Säfte.

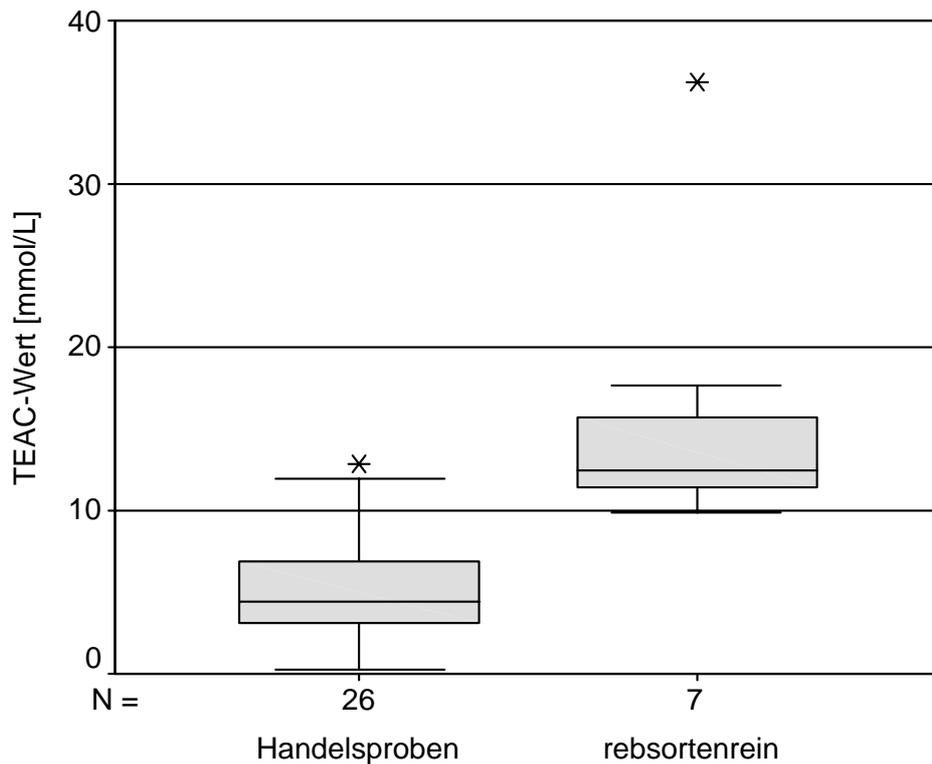


Abbildung 71: TEAC-Werte [mmol/L] von roten Handelstraubensäften und roten rebsortenreinen Säften

Die TEAC-Werte der Handelssäfte weisen einen Mittelwert von 5,0 mmol/L (Median: 5,0 mmol/L) auf. Nur wenige Proben erreichten Werte über 10 mmol/L. Der relativ hohe Wert von 12,9 mmol/L einer Handelsprobe wurde von einem "Bio-Traubensaft" erreicht, der auch durch seine besonders tiefe Farbe (hoher Gehalt an Anthocyanen) auffiel. Die TEAC-Werte korrelieren gut mit den gemessenen Werten für die Gesamtphenole nach FOLIN und beweisen einmal mehr, dass die antioxidative Kapazität von der Gesamtheit der Phenole abhängig ist und nicht von einer Substanz (z.B. Resveratrol) alleine. Die TEAC-Werte der rebsortenreinen Säfte liegen ca. dreimal so hoch (Mittel: 16,1 mmol/L, Median: 12,2 mmol/L) wie bei den Handelssäften und erreichen Werte, die sonst nur von Rotweinen (Mittel: 8-14 mmol/L) oder anderen farbstarken Buntsäften bekannt sind (WILL ET AL. 1999). Besondere Beachtung verdient der Saft aus Dunkelfelder-Trauben, der einen TEAC-Wert von 36,2 mmol/L aufwies. Die folgende Tabelle zeigt einen Vergleich der mittleren TEAC-Werte verschiedener Produkte mit den gemessenen Werten (WILL ET AL. 1999):

Tabelle 70: mittlere TEAC-Werte verschiedener Getränke (n. WILL ET AL. 1999) im Vergleich mit eigenen Ergebnissen

<i>Produkt</i>	<i>TEAC-Wert [mmol/L]</i>
Apfelsaft (klar)	2,1
Apfelsaft (trüb)	2,9
Orangensaft	2,4
Multivitaminsaft	3,4
Schwarzer Johannisbeersaft	32,8
Holundersaft	50-60
Brombeersaft	13,1
Rotwein	8-14
roter Traubensaft (Handel)*	0,2-12,9 (Ø 5,0)
rebsortenreine Säfte (eigene Herstellung)*	9,9-36,2 (Ø 16,1)

(* eigene Ergebnisse)

Die niedrigen Werte der Handelssäfte hinsichtlich TEAC-Wert könnten auf Veränderungen während des Ausbaus und der Lagerung bzw. auf einen evtl. Verschnitt von rotem mit weißem Traubensaft zurückzuführen sein, der sehr hohe Wert von 36,2 mmol/L eines selbst hergestellten Saftes stammte wie bereits erwähnt aus Dunkelfelder-Trauben.

5.11.6 Verschnittnachweis

Der eventuelle Verschnitt von rotem mit weißem Traubensaft kann wie oben beschrieben vermutlich nicht über den Gehalt an Resveratrol-Derivaten nachgewiesen werden. Zum einen ist nach VRHOVSEK ET AL. 1996 der Einfluss der Rebsorte (Zugehörigkeit zur Burgunder-Familie) und der Herstellung (Maischeerhitzung/-enzymierung, Dauer der Behandlung, verwendete Schönungsmittel) sehr groß: So ließen sich - wie oben gezeigt - nur in den enzymierten Säften die Aglykone des Resveratrols nachweisen. Zum anderen waren die Konzentrationen an Resveratrol-Derivaten in beiden Saftarten geringer als im Wein, so dass ein Verschnitt nicht eindeutig erkennbar wäre.

Der Verschnitt könnte aber evtl. an der prozentualen Phenolzusammensetzung abgelesen werden. Hierbei zeigte sich, dass die Handelsproben nur sehr geringe Mengen an Anthocyanen besaßen (vgl. die folgende Abbildung).

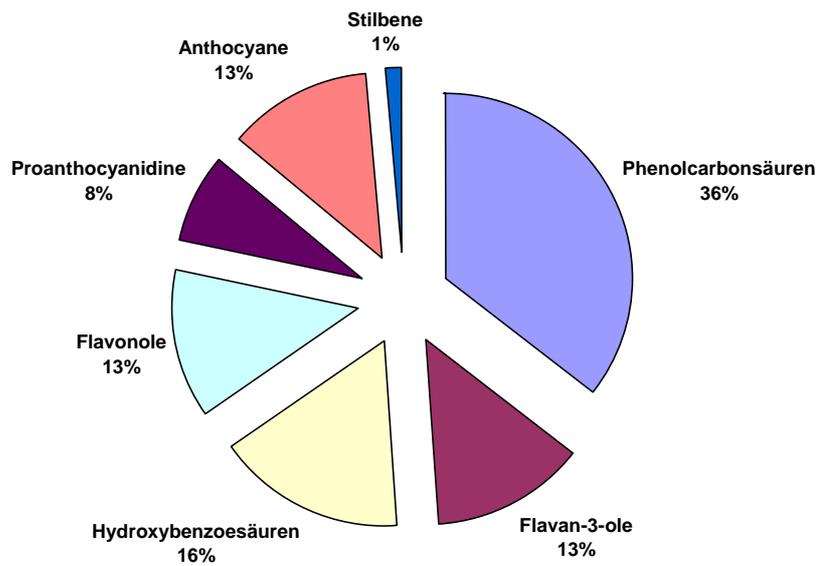


Abbildung 72: prozentuale Polyphenolzusammensetzung roter Handelstraubensäfte (n=27)

Ihr Anteil betrug nur 13%, während die Phenolcarbonsäuren den Löwenanteil an den Phenolen stellten. Vergleicht man dies mit den rebsortenreinen Säften, so fällt sofort der sehr hohe Gehalt an Anthocyanen dieser Säfte auf (weit über 60%). Auch war der Anteil an Phenolcarbonsäuren, Flavonolen, Proanthocyanidinen und Flavan-3-olen in den Handelssäften mehr als doppelt so hoch, so dass diese Tatsache ebenfalls auf einen Verschnitt hindeuten könnte (vgl. die folgende Abb.).

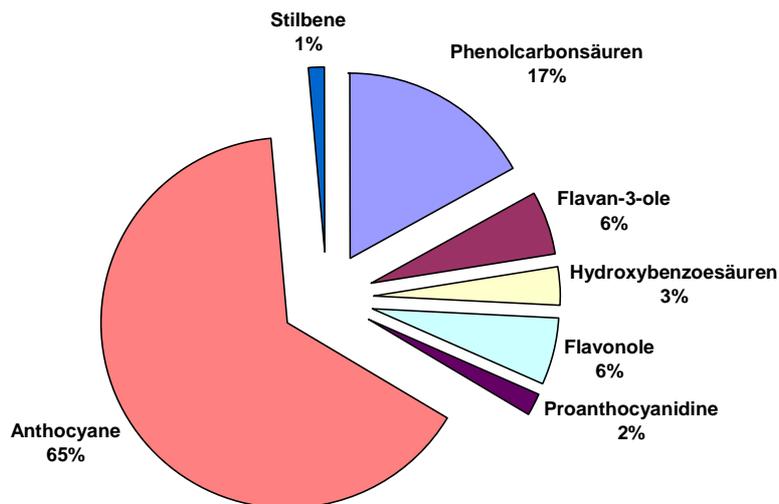


Abbildung 73: prozentuale Polyphenolzusammensetzung roter rebsortenreiner Traubensäfte (n=7)

Somit könnte ein Verschnitt von rotem mit weißem Traubensaft über das Phenolmuster nachweisbar sein; allerdings nur in Kombination mit den Werten für Gesamtphenolgehalt und TEAC-Wert, da sich während Lagerung durch Kondensationsreaktionen der Gehalt an monomeren Anthocyanen ändern könnte, der TEAC-Wert und der Gesamtphenolgehalt nach Folin dabei jedoch nahezu konstant bleiben bzw. - im Falle des TEAC-Wertes - sogar leicht zunehmen (RECHNER 2001).

5.12 Salicylsäure in deutschen Mosten und Weinen

(vgl. „3.12 Salicylsäure in deutschen Mosten und Weinen“)

Im Rahmen dieser Studie sollte untersucht werden, inwieweit sich der Einsatz von Salicylsäure als Spritzmittel auf evtl. Salicylsäure-Rückstände im Most und Wein auswirkt. Es sollte daher geklärt werden, ob es durch den Genuss von Wein zu einer erhöhten Aufnahme an Salicylsäure kommen kann und ob die in der Literatur berichteten hohen Werte auch in deutschen Weinen gefunden werden können.

5.12.1 Salicylsäure-Screening deutscher Weine

Die folgende Tabelle zeigt die Analysenergebnisse des Salicylsäure-Screenings in 23 deutschen Weinen verschiedener Anbaugebiete.

Tabelle 71: Salicylsäure-Gehalte [mg/L] verschiedener Weißweine (n=23) aus 6 deutschen Anbaugebieten

Rebsorte	Anbaugebiet	Jahrgang	Salicylsäure [mg/L]
Grauburgunder	Baden	1996	0,1
Müller-Thurgau	Franken	1997	n.n.
Riesling	Baden	1996	0,05
Riesling	Baden	1996	0,01
Riesling	Franken	1997	0,02
Riesling	Mosel-Saar-Ruwer	1997	0,06
Riesling	Pfalz	1997	0,08
Riesling	Rheingau	1996	0,04
Riesling	Rheingau	1996	0,05
Riesling	Rheingau	1996	0,04
Riesling	Rheingau	1997	n.n.
Riesling	Rheingau	1997	0,07
Riesling	Rheingau	1997	0,11
Riesling	Rheingau	1997	0,03
Riesling	Rheingau	1997	n.n.
Riesling	Rheingau	1997	0,03
Riesling	Rheingau	1997	0,10
Riesling	Rheinhessen	1997	0,04
Riesling	Rheinhessen	1997	0,04
Riesling	Rheinhessen	1997	0,04

			Salicylsäure
Rebsorte	Anbaugebiet	Jahrgang	[mg/L]
Silvaner	Franken	1997	0,02
Weißburgunder	Baden	1996	0,01
Weißburgunder	Baden	1996	0,01

Verglichen mit den in der Literatur publizierten Daten enthielten die Weine sehr geringe Konzentrationen an Salicylsäure. Der Mittelwert lag bei 0,05 mg/L, das Maximum bei 0,11 mg/L. In drei untersuchten Proben konnte Salicylsäure überhaupt nicht detektiert werden (Detektionslimit: 0,003 mg/L). Die hohen Werte von MULLER UND FUGELSANG 1994 von 11,0 bis 21,5 mg/L konnten nicht bestätigt werden. JANSSEN ET AL. 1997 vermuteten, dass diese hohen Werte auf Artefakte (Coelution) während der HPLC-Analyse zurückzuführen sind. Nach MULLER 1998 kamen die hohen Werte jedoch u.a. dadurch zustande, dass in der Untersuchung die Gesamt-Salicylsäure gemessen wurde, d.h. es wurden auch Glukoside u.ä. bestimmt. Zum anderen befanden sich unter den analysierten Weinen auch solche aus Trauben der Art *Vitis berlandieri*, die genuin weniger anfällig gegen Infektionen ist und daher auch höhere Gehalte an Salicylsäure und Gentisinsäure aufweist (MULLER 1998). Koelutionen sind nach Angaben des Autors auszuschließen, da während der Analyse ein DAD eingesetzt wurde.

5.12.2 Salicylsäure-Rückstandsanalyse von Mosten und Weinen

Die Behandlung von Trauben mit Salicylsäure zur Induktion der sog. *Systemic Acquired Resistance* führte in den untersuchten Proben zu keiner Erhöhung des Salicylsäure-Gehaltes der resultierenden Moste und Weine. Die folgende Tabelle gibt die Untersuchungsergebnisse wieder.

Tabelle 72: Salicylsäure-Gehalte [mg/L] in Mosten und Weinen aus verschiedenen phytosanitären Behandlungen; n.n. = nicht nachweisbar

Behandlungsart	Rebsorte	Jahrgang	Anbaugebiet	Probenart	Salicylsäure [mg/L]
ökologisch	Riesling	1998	Rheingau	Most	n.n.
integriert	Riesling	1998	Rheingau	Most	n.n.
Salicylsäure	Riesling	1998	Rheingau	Most	n.n.
ökologisch	Riesling	1998	Rheingau	Wein	0,01
integriert	Riesling	1998	Rheingau	Wein	0,04
Salicylsäure	Riesling	1998	Rheingau	Wein	n.n.
ökologisch	Riesling	1997	Rheingau	Most	n.n.
integriert	Riesling	1997	Rheingau	Most	n.n.
Salicylsäure	Riesling	1997	Rheingau	Most	n.n.
ökologisch	Riesling	1997	Rheingau	Wein	0,01

Behandlungsart	Rebsorte	Jahrgang	Anbaugebiet	Probenart	Salicylsäure [mg/L]
integriert	Riesling	1997	Rheingau	Wein	n.n.
Salicylsäure	Riesling	1997	Rheingau	Wein	0,01
ökologisch	Spätburgunder	1998	Baden	Most	n.n.
Salicylsäure	Spätburgunder	1998	Baden	Most	n.n.
ökologisch	Müller-Thurgau	1997	Baden	Most	n.n.
Salicylsäure	Müller-Thurgau	1997	Baden	Most	n.n.
integriert	Cabernet sauvignon	1998	Rheingau	Wein	0,43
integriert	Dornfelder	1998	Rheingau	Wein	0,39
integriert	Dunkelfelder	1998	Rheingau	Wein	0,15
integriert	Frühburgunder	1998	Rheingau	Wein	0,31
integriert	Spätburgunder	1998	Rheingau	Wein	n.n.
integriert	Spätburgunder	1998	Rheingau	Wein	n.n.
integriert	Spätburgunder	1998	Rheingau	Wein	n.n.
integriert	Spätburgunder	1998	Rheingau	Wein	n.n.

In den untersuchten Weißweinen bzw. -mosten lag die mittlere Konzentration für Salicylsäure bei 0,01 mg/L mit einem Maximalwert von 0,04 mg/L. In einigen Rotweinen konnten höhere Werte gefunden werden (bis zu 0,43 mg/L, Mittelwert: 0,16 mg/L). Diese Weine stammten jedoch nicht aus Spritzversuchen mit Salicylsäure, sondern aus Züchtungsversuchen, so dass ein Einfluss durch Spritzung ausgeschlossen werden konnte. Die höheren Salicylsäure-Konzentrationen müssen daher genuiner Natur sein. Auch in dieser Untersuchungsserie konnten die hohen Werte von MULLER UND FUGELSANG 1994 nicht bestätigt werden. Dies könnte, wie bereits erwähnt, auf die Tatsache zurückzuführen sein, dass die Autoren die Gesamt-Salicylsäure gemessen haben, während im Rahmen dieser Untersuchung nur die freie Salicylsäure bestimmt wurde.

5.13 Pro(antho)cyanidine in Traubenkernen & Traubenkernölen

(vgl. „3.13 Procyanidine in Traubenkernölen“)

Traubenkernöle und Traubenkernextrakte erfahren aufgrund ihres hohen Polyphenolgehaltes in jüngster Zeit verstärktes Interesse. Innerhalb dieser Studie sollte daher untersucht werden, ob Traubenkernöle tatsächlich hohe Gehalte an Polyphenolen (Proanthocyanidinen) aufweisen. Die folgende Abbildung zeigt beispielhaft das HPLC-Chromatogramm eines Traubenkernöles.

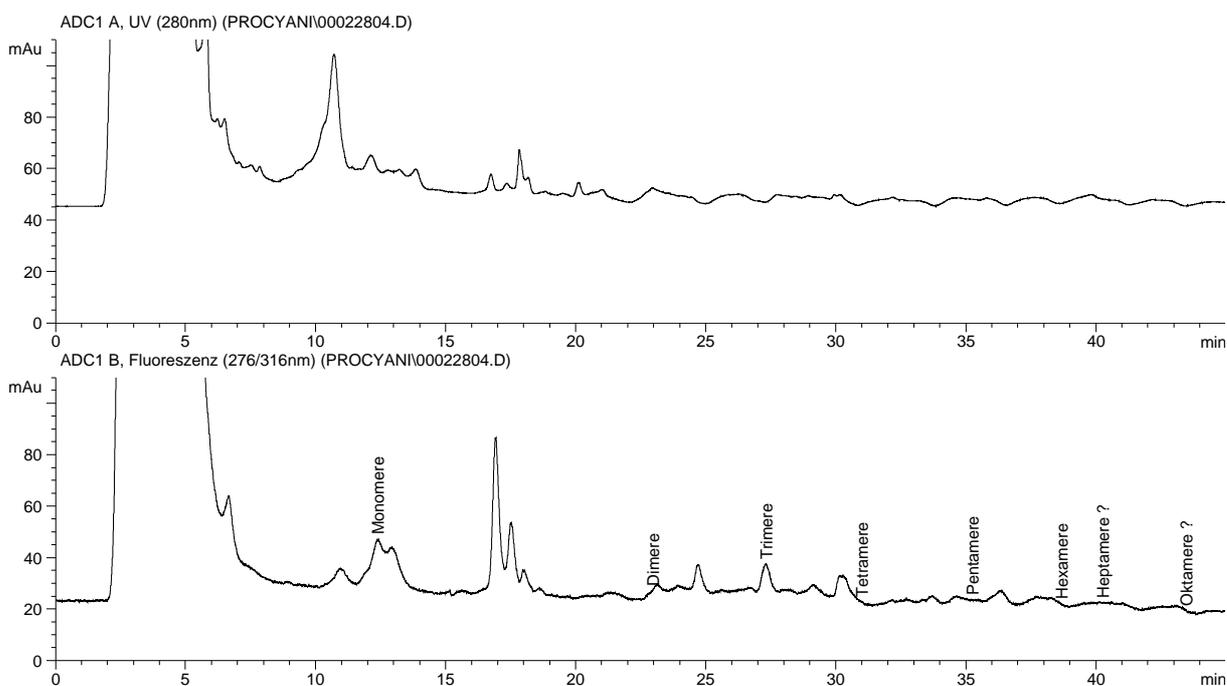


Abbildung 74: HPLC-Chromatogramm eines Traubenkernöles (UV: 280 nm oben; Fluoreszenz: 276/316 nm unten)

Das Chromatogramm kann vergleichsweise für alle untersuchten Traubenkernöle herangezogen werden, da sich bei den anderen untersuchten Ölen kaum Differenzen i. Vgl. zu diesem HPLC-Chromatogramm zeigten. Wie ersichtlich ist, enthielten die Traubenkernöle hauptsächlich Monomere, Trimere und Tetramere. Höhere Oligomere (Pentamere und größer) scheinen nur in äußerst geringen Konzentrationen vorzukommen. Auch die oft in der Literatur genannten dimeren Procyanidine konnten in diesen Ölen nur in sehr geringen Mengen nachgewiesen werden. Charakteristisch für alle Öle scheinen dagegen die beiden relativ großen Peaks bei 17 bzw. 18 min im Fluoreszenz-Detektor zu sein. Ihre chemische Struktur konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht aufgeklärt werden. Aufgrund der Retentionszeit könnte es sich jedoch um Konjugate der monomeren Flavan-3-ole (Catechin, Epicatechin) bspw. mit Glukose oder Gallussäure handeln. Dies müsste allerdings noch mittels HPLC/MS abgesichert werden.

Die Proanthocyanidine scheinen bei der Traubenkernöl-Herstellung nicht ausreichend extrahiert zu werden. Die folgende Abbildung zeigt zum Vergleich einen acetonischen Traubenkernextrakt in gleicher Skalierung wie das o.g. Traubenkernöl.

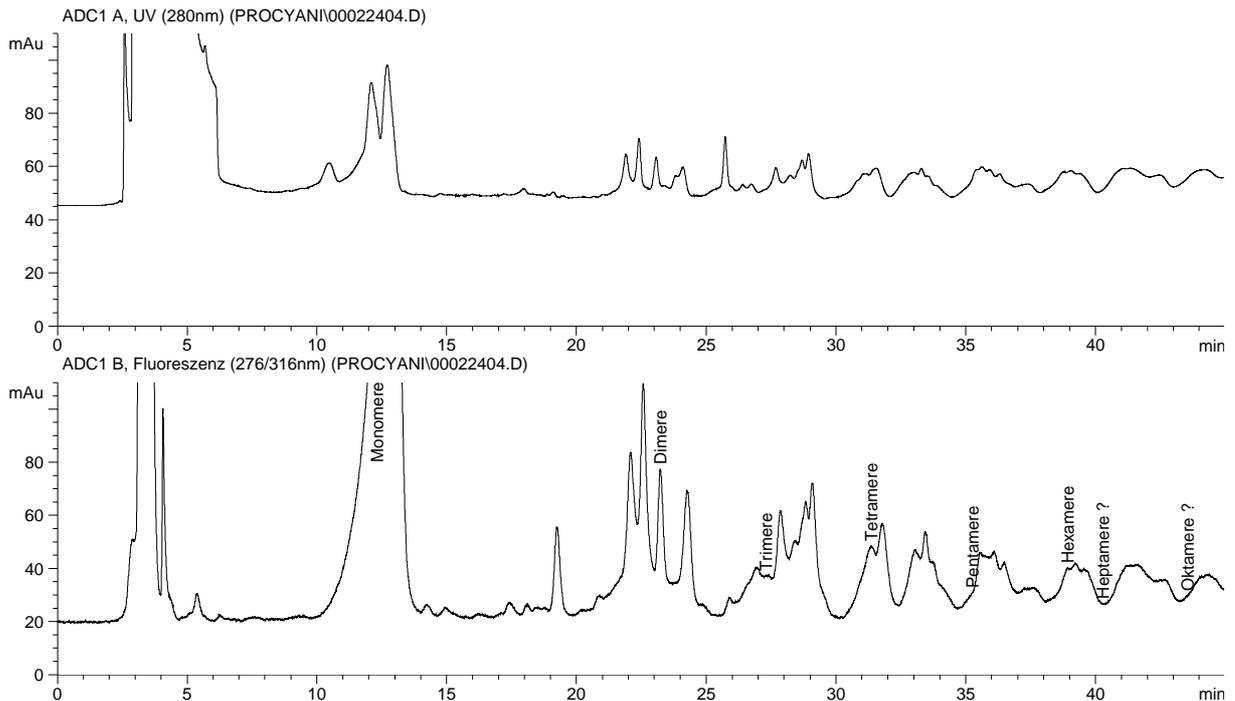


Abbildung 75: HPLC-Chromatogramm eines acetonischen Traubenkernextraktes (UV: 280 nm oben; Fluoreszenz: 276/316 nm unten)

Es fällt sofort auf, dass sich in den Traubenkernen deutlich mehr Procyanidine nachweisen ließen. Den Hauptanteil machten hierbei die Monomere Catechin und Epicatechin aus, aber auch die höheren Oligomere wie Di- bis Oktamere konnten in dem Traubenkernextrakt nachgewiesen werden. Deren Konzentrationen sind aber bei weitem nicht so hoch, wie die der Monomeren. Dies wurde auch in anderen Analysen deutlich. Untersuchte man diesen acetonischen Traubenkernextrakt auf weitere Summenparameter, wurden weitere Unterschiede deutlich. Die folgende Tabelle zeigt eine Übersicht über die erhaltenen Daten (n. KRUPP 1998).

Tabelle 73: Summenparameter eines Traubenkernextraktes bezogen auf 100 g Traubenkerne (n. KRUPP 1998, Diplomarbeit)

<i>Summenparameter</i>	<i>Ergebnis</i>
Gesamtphenole n. Folin [mg/100g]	4570
Kondensierbare Gerbstoffe [mg/100g]	4346
Procyanidine, ber. als Cyanidin [mg/100g]	20
Antioxidative Kapazität (TEAC-Wert) [mmol/L]	180

Dies macht deutlich, dass die Polyphenole (Pro[antho]cyanidine) vornehmlich in die Aceton/Wasser-Phase bei der Extraktion der Traubenkerne übergangen. Aber auch hier sind die Procyanidine in nicht allzu hoher Konzentration vorhanden: Ihr Gehalt wurde photometrisch nur zu 20 mg/100g bestimmt.

Dies erklärt auch die niedrigen Konzentrationen von Traubenkernölen an diesen Substanzen. Während der Herstellung von Traubenkernöl fehlt einerseits ein solcher Extraktionsschritt mit einem Aceton/Wasser-Gemisch. Andererseits wird für die

(Nach-)Extraktion des Traubenkernschrotes üblicherweise n-Hexan verwendet, in dem Procyanidine nur sehr schlecht löslich sind. Zudem werden während der Raffination unerwünschte Schleim- und Geruchsstoffe durch Waschen des Öles mit Wasser bzw. Wasserdampf entfernt. Hierdurch könnte auch ein großer Teil an Procyanidinen verloren gehen. Der Übergang der Procyanidine in das Ölmedium und ihr Erhalt in diesem Medium ist daher aufgrund ihrer chemischen Lösungseigenschaften und der Reinigungsvorgänge (Entschleimen, Desodorieren) während der Raffination nur äußerst begrenzt möglich.

Betrachtet man sich die Werte für Gesamtphenole nach FOLIN und TEAC der Traubenkernöle, so fällt auf, dass die Öle auch nur sehr geringe Mengen an Gesamtphenolen bzw. antioxidativer Kapazität aufwiesen. Dies könnte zum einen an der nicht ganz quantitativen Extraktion der Phenole aus dem Öl liegen. Zur Extraktion wurde das Öl mit MeOH und ein wenig Tween 20 (Sorbitanfettsäureester) versetzt und ins Ultraschallbad gestellt. Nach vollständig erreichter Suspension wurde zentrifugiert und der klare Überstand für die Untersuchung verwendet. Zum anderen ist aus der Literatur bekannt, dass insbes. die Procyanidine als Emulgatoren an der Öl-Wasser-Grenzschicht fungieren können und daher nicht gut extrahiert werden können. Dies wird besonders deutlich, wenn man sich die Werte für die photometrische Bestimmung des Proanthocyanidin-Gehaltes betrachtet. Die folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Ergebnisse der Traubenkernöle auf ihren Gesamtphenolgehalt nach FOLIN, ihren Proanthocyanidin-Gehalt und ihre antioxidative Kapazität.

Tabelle 74: Gesamtphenol-, Proanthocyanidin-Gehalte und TEAC-Werte der untersuchten Traubenkernöle

Traubenkernöl Nr.	Gesamtphenole n. FOLIN [mg/100g]	Proanthocyanidine [mg Cyanidin/100g]	TEAC-Wert [mmol/100g]
1	3	0,93	0,7
2	0,5	0,43	n.n.
3	14	1,43	0,3
4	14	1,30	0,3
5	0	1,12	n.n.
6	3	1,12	0,9

Vergleicht man diese Werte mit dem potentiell möglichen Gehalt an Procyanidinen (Traubenkernextrakt), so wurden nur maximal 0,3% des Gesamtphenolgehaltes, 0,5% der antioxidativen Kapazität und 7,2% der in den Traubenkernen potentiell enthaltenen Proanthocyanidine in das Öl extrahiert. Die im Traubenkernextrakt schon geringen Gehalte an Proanthocyanidinen konnten demnach im Öl aufgrund des Herstellungsverfahrens auch nicht erreicht werden. Eine schlechte Extraktion der Polyphenole aus dem Öl während der Analyse kann aufgrund der Emulgatoreigenschaften der Procyanidine jedoch auch nicht ausgeschlossen werden.

6 Diskussion

6.1 Analytik der Polyphenole und der antioxidativen Kapazität

Im Folgenden sollen die entwickelten Untersuchungsmethoden besprochen, aufgetretene Probleme und Grenzen sowie mögliche Lösungswege aufgezeigt werden.

6.1.1 Polyphenolmuster

Die in dieser Arbeit verwendete HPLC/DAD-Analysenmethode nach RECHNER ET AL. 1998 ist zur Untersuchung der Polyphenolzusammensetzung in Mosten und Weinen gut geeignet. Sie überzeugt durch einfache Handhabung, gute Reproduzierbarkeit und Zuverlässigkeit. Zusätzlich ermöglicht sie die simultane Bestimmung von farblosen Phenolen und Anthocyanen in einem Analysenlauf. Durch die Verwendung eines elektrochemischen Detektors kann die Empfindlichkeit der Methode noch beträchtlich gesteigert werden (RECHNER ET AL. 1998, RECHNER 2001).

I. Vgl. zu anderen Methoden (EDER ET AL. 1994, RITTER 1994) ermöglicht sie insbes. eine bessere Auftrennung der Quercetin-Derivate und Anthocyane. Da diese wichtige Inhaltsstoffe der Traubenschale und -kerne darstellen, stellt dies eine deutliche Verbesserung der Analysetechnik dar.

Ein großes Problem bei der Analytik der Polyphenole sind fehlende Referenzsubstanzen. Viele der in Weintrauben vorkommenden Polyphenole konnten im Rahmen dieser Arbeit entweder nur als entsprechende Aglykone oder als unveresterte Verbindungen quantifiziert werden: So wurde bspw. das Hauptphenol Caftarinsäure als Kaffeesäure quantifiziert. Ein weiteres Problem stellt die Identifizierung der Substanzen dar. Zwar konnten viele Peaks in den Chromatogrammen über ihre jeweiligen DAD-Spektren i. Vgl. mit der Literatur identifiziert werden; bei manchen Peaks konnte jedoch nur ein Retentionszeitenvergleich bzw. – durch die Verwendung des Fluofix®-Materials mit der Folge unterschiedlicher Retentionszeiten verglichen mit Standard-RP-Phasen – nur eine ungefähre Abschätzung vorgenommen werden. Die Isolierung von Reinsubstanzen für diese Zwecke bzw. die Kopplung der Methode an eine MS sollte daher vordringliches Ziel für folgende Arbeiten auf diesem Gebiet sein.

Ein weiteres Problem bei der Analyse der Polyphenole stellten die geringen Gehalte an Polyphenolen bes. in Weißweinen dar. Oftmals stieß die verwendete Methode dabei an ihren Grenzbereich. Zwar könnte die Nachweisgrenze mittels des elektrochemischen Detektors noch weiter nach unten gedrückt werden, jedoch gestaltet sich eine Quantifizierung der Substanzen anhand des elektrochemischen Signals als sehr schwer und nicht besonders zuverlässig, da bei dem entwickelten Fließmittelgradienten zu viele Substanzen in relativ kurzer Zeit auf den Detektor ansprechen, und daher keine vollständige Basislinientrennung im ECD zustande kommt.

Die von RITTER 1994 empfohlene Aufkonzentrierung verschiedener Polyphenolklassen an Festphasenkartuschen zur besseren Detektion wurde nicht durchgeführt. Die Veränderungen des Polyphenolmusters sind nach eigener Erfahrung zu groß, um eine reproduzierbare Aussage über die native Zusammensetzung zuzulassen. Die Direktinjektion vermeidet dagegen Diskriminierungen durch verschiedene Aufarbeitungsschritte. Evtl. muss über die Durchführung mehrerer, spezifischerer Analysemethoden bei der Untersuchung von Weinen mit geringen Polyphenolgehalten

nachgedacht werden. Diese könnten dann – zielgerichtet – auf eine spezielle Gruppe von Phenolen bzw. sogar ein einziges Phenol analysieren. Um ein Screening der Polyphenolgehalte in verschiedenen Produkten durchzuführen, ist die Methode von RECHNER ET AL. 1998 jedoch gut geeignet.

Die bereits von RITTER 1994 und RECHNER 2001 beschriebene Tatsache, dass mittels der HPLC nur ein geringer Prozentsatz der mittels FOLIN-Reagenz bestimmbarer Polyphenole messbar sind, bestätigte sich auch im Rahmen der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen. Zumeist konnten nur weniger als 50% des FOLIN-Wertes in der HPLC wiedergefunden werden. Dies ist zum großen Teil auf Störsubstanzen bei der Bestimmung des Polyphenolgehaltes mittels des FOLIN-Reagenz' zurückzuführen. Eine große Palette von Weinhaltstoffen, die nicht der Gruppe der Polyphenole angehören, wie Zucker, Ascorbinsäure und andere Reduktone, sprechen ebenfalls sehr gut auf den FOLIN-Test an, so dass hierdurch eine nicht unerhebliche „Verfälschung“ des Gehaltes zustande kommt (vgl. RITTER 1994). Hinzu kommen hochmolekulare Polyphenole, die auch auf den FOLIN-Test gut ansprechen, mittels Standard-RP-HPLC-Methoden jedoch nicht nachweisbar sind. Eine mögliche Abhilfe für dieses Manko könnte die im Zuge dieser Arbeit entwickelte NP-HPLC-Methode darstellen, da mittels dieser auch Trennungen hochkomplexer und – molekularer Stoffgemische möglich sind. In jedem Fall sind die Ergebnisse der HPLC-Analyse als sicherer und richtiger anzusehen.

6.1.2 Resveratrol und -Derivate

Die zur Analyse von Resveratrol und seinen Derivaten entwickelte Methode (vgl. „4.1.3 Resveratrol und -Derivate mittels RP-HPLC“) überzeugte durch kurze Analysenzeiten, gute Reproduzierbarkeit und Zuverlässigkeit. Durch die Optimierung der Methode konnte die Analysendauer im Vergleich zur Originalmethode um ein Drittel verkürzt werden (LAMUELA-RAVENTÓS ET AL. 1995). Die Direktinjektion vermeidet auch hier, wie im Falle des Polyphenolmusters (vgl. 4.1.1 Polyphenolmuster), Diskriminierungen durch verschiedene Aufarbeitungsschritte. Bei der Analyse der Resveratrol-Derivate fehlt es ebenfalls an kommerziell erhältlichen Standards. Zwar sind die *trans*-Formen von Resveratrol und seinem Glukosid (Piceid) mittlerweile erhältlich, für die *cis*-Isomeren gibt es aber noch keine Bezugsquelle. Die oft durchgeführte und von vielen Autoren (LAMUELA-RAVENTÓS ET AL. 1998, GU ET AL. 1999, GOLDBERG ET AL. 1999, RIBEIRO DE LIMA ET AL. 1999, BAVARESCO ET AL. 2000) empfohlene Isomerisierung des jeweiligen *trans*-Standards im UV-Licht führte in eigenen Untersuchungen weder zu einer quantitativen noch zu einer reproduzierbaren Umsetzung und konnte somit nicht zur Quantifizierung des jeweiligen *cis*-Isomers herangezogen werden. Es wurde daher auf die molaren Extinktionskoeffizienten zurückgegriffen, wie sie von TRELA UND WATERHOUSE 1996 publiziert wurden (vgl. dort).

6.1.3 Salicylsäure

Hinsichtlich der Analytik der Salicylsäure konnte eine Methode entwickelt werden, die die Bestimmung von sehr geringen Konzentrationen dieser Substanz erlaubt (POUR NIKFARDJAM ET AL. 1999). Die Detektionsgrenze der Methode wurde zu

0,003 mg/L bestimmt. Durch die Aufkonzentrierung der Salicylsäure mittels Extrelut 20® konnte auch eine deutliche Verringerung von störenden Matrixeffekten bei der HPLC erreicht werden. So konnten durch Vermengen des Extrelut-Materials mit Kochsalz die Anthocyane fast vollständig aus Rotweinen entfernt werden, was zu einer deutlichen Verringerung des Untergrundrauschens und damit auch von Koelutionen führte. Die Verwendung eines DAD erbrachte zusätzliche Sicherheit bei der Identifizierung und Quantifizierung der Salicylsäure.

6.1.4 Procyanidine

Zur Analytik der Procyanidine konnte eine modifizierte NP-HPLC-Methode vorgestellt werden. Sie ermöglicht die Trennung der Procyanidine anhand ihrer Molekülgröße und Polarität und ist durch die Fließmittelauswahl bereits bestens für die direkte Kopplung an eine MS geeignet. Diese Methode könnte auch zur Verbesserung der Analytik von hoch-komplexen Procyanidin-Gemischen, wie sie z.B. in Speierling (*Sorbus aucuparia L.*) vorkommen (RITTER 1994), und von Alterungspigmenten in Rot- und Weißwein, Frucht- und Gemüsesäften wesentlich beitragen, da sich auch große Moleküle sehr gut von kleineren abtrennen lassen, so dass deren charakteristische Massenfragmente erfasst und aufgeklärt werden könnten. Dies würde insbes. bei der Verwendung von Tandem-MS-Systemen zu großen Verbesserungen hinsichtlich der Polyphenol-Analytik führen. Einen weiteren großen Fortschritt würde ein „Scale-up“ auf eine präparative HPLC-Säule zur Gewinnung der Reinsubstanzen bzw. Substanzgemische bringen.

6.1.5 TEAC-Methode (antioxidative Kapazität)

Die TEAC-Methode zur Bestimmung der antioxidativen Kapazität ermöglicht in der hier vorgestellten Modifikation eine schnelle und zuverlässige Bestimmung des TEAC-Wertes. Im Vergleich zu anderen Modifikationen, Methoden und der Originalmethode (WHITEHEAD 1992, FRANKEL 1993, MILLER ET AL. 1993, RECHNER 2001) wurde der Zeit- und Materialaufwand wesentlich reduziert, gleichzeitig der Probendurchsatz erhöht. Zudem können mit der Methode auch stark alkoholhaltige Extrakte und Produkte untersucht werden. In anderen Modifikationen, bei denen Metmyoglobin als Katalysator verwendet wird, ist dies aufgrund der Denaturierung des Metmyoglobins durch den Alkohol nicht möglich. Die Methode ist daher für Stufenkontrollen bei der Herstellung von Weinen, Fruchtsäften und -extrakten und in der Qualitätskontrolle gut geeignet.

Im Vergleich zu anderen Modifikationen liefert die vorgestellte TEAC-Methode leicht erhöhte TEAC-Werte, im Mittel etwa 10%. In der folgenden Grafik soll dies nochmals veranschaulicht werden.

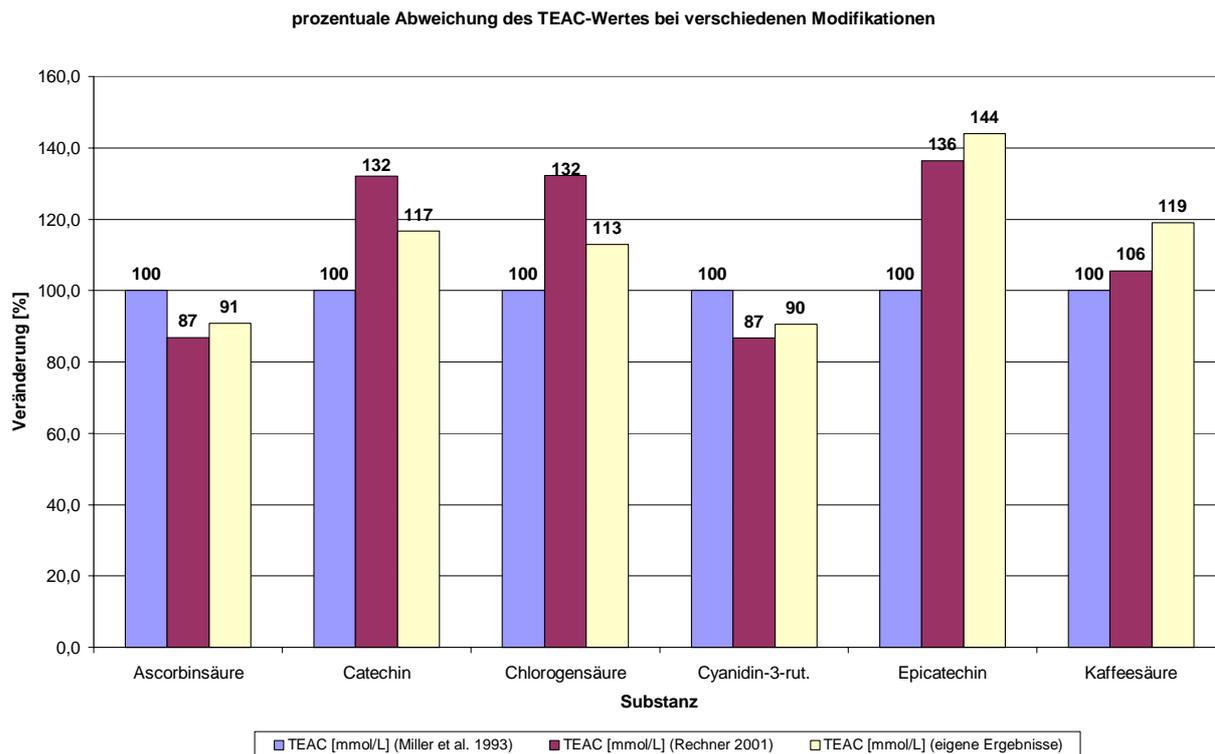


Abbildung 76: prozentuale Abweichung des TEAC-Wertes bei der Verwendung verschiedener Modifikationen

Dies macht deutlich, dass sich die Ergebnisse des TEAC-Tests immer nur *innerhalb* eines Labors miteinander vergleichen lassen und nicht zwischen zwei Laboratorien; es sei denn, beide Labors verwenden haargenau den gleichen Test.

Aufgrund der Häufigkeit, mit der der TEAC-Test mittlerweile in der internationalen Forschung eingesetzt wird, sollte hinsichtlich der Vergleichbarkeit der Ergebnisse verschiedener Arbeitsgruppen auf eine Standardisierung der Methode hingearbeitet werden. Die Durchführung von Ringversuchen ist dabei besonders zu empfehlen, um eine gute Vergleichbarkeit der Analysenwerte zu ermöglichen.

6.2 Polyphenole in Weißweinen

Die Polyphenole verlieren als wichtige Weininhaltsstoffe zunehmend ihr negatives Image. Sie werden nicht mehr als störender, zu entfernender Inhaltsstoff, sondern als wertgebender, zu erhaltender Inhaltsstoff betrachtet. Gerade bei den Rotweinen hat das sog. „*French Paradox*“ zu einem Konsumboom geführt (RENAUD UND DE LORGERIL 1992). In der Weißweinbranche herrscht dagegen noch sozusagen ein „Polyphenol-Dilemma“ vor, nach dem die Entfernung der Polyphenole zum Erreichen einer verbesserten Lager- und Nachbräunungsstabilität und die Verminderung der Polyphenole zur Vermeidung von Bittergeschmack als eine Qualitätsverbesserung auf der einen Seite nach wie vor vordringliches Ziel sind. Andererseits erfordern die neuesten Erkenntnisse zur gesundheitlichen Bewertung der Polyphenole die Notwendigkeit, die Polyphenole – und hier nicht nur im Weißweinsektor – neu zu bewerten und deren Erhalt zu propagieren (KINSELLA ET AL. 1993, DIETRICH 1995,

RECHNER 2001). Noch vor kurzer Zeit war man im Weißweinsektor vornehmlich darum bemüht, die Polyphenolgehalte in den Weinen möglichst niedrig zu halten (SCHNEIDER UND CHAPRON 1992, RITTER 1994, SCHNEIDER 1998).

Die Ergebnisse dieser Arbeit sollen dazu beitragen, die Polyphenole von einem neuen Standpunkt aus als erhaltenswerte, wenn auch nicht unproblematische Stoffgruppe zu betrachten und ihre Konzentration in Weinen und Traubensäften zu erhöhen bzw. zu erhalten. Das „Polyphenol-Potential“ der Traube sollte nach Möglichkeit so weit wie möglich genutzt werden, da jeder technologische Einschnitt im Zuge der Herstellung von Wein und Traubensaft zu einer Verminderung der Polyphenolkonzentration und damit auch der antioxidativen Wirkung führt.

Bislang war jedoch kaum bekannt, welchen Einfluss bestimmte Verfahren zur Entfernung von Gerbstoffen auf die Polyphenolzusammensetzung und die antioxidative Kapazität haben (RITTER 1994, SCHNEIDER 1998). Auch über die Zusammensetzung der Weine war bislang wenig Datenmaterial verfügbar. Zwar existieren zahlreiche Studien über einzelne Polyphenole, umfassende Analysen – und hierbei insbes. deutscher Weine – sind jedoch selten. Die Ergebnisse dieser Arbeit sollen helfen, diese klaffende Lücke zu schließen.

6.2.1 Veränderungen der Polyphenole im Zuge der Herstellung

Das größte Potential an Polyphenolen herrscht erwartungsgemäß in den Trauben vor. Allerdings muss bemerkt werden, dass die Polyphenole dabei noch mehr oder weniger fest in das Zellgefüge eingebunden sind und erst nach der Zerstörung der Zellkompartimente durch enzymatische und/oder hydrolytische Prozesse herausgelöst werden können (vgl. RITTER 1994, HELDT 1996). Eine gewisse „Einwirkdauer“ von traubeneigenen Enzymen nach der Zerstörung der Zellkompartimente ist daher zur Extraktion der Polyphenole unabdingbar. Dabei ist zu beachten, dass nicht nur die Phenole, sondern auch Vorstufen von Aromen und Extraktstoffe durch eine verlängerte „Enzymierung“ in ihrer Konzentration erhöht werden können (SCHNEIDER 1998).

Dies kann am besten verdeutlicht werden, wenn man sich Weine aus demselben Traubenmaterial, jedoch aus unterschiedlichen Herstellungsverfahren betrachtet: 1) (Seih-) Mostgärung mit und ohne BSA, 2) Maischegärung mit und ohne BSA (vgl. „5.8 Einfluss der Maischestandzeit bzw. –gärung auf die Polyphenolzusammensetzung“). Die Maischegärung soll hier als Maximum des verfahrenstechnisch Möglichen angesehen werden. Die Unterschiede in Polyphenolgehalt und antioxidativer Kapazität zeigt Abbildung 77.

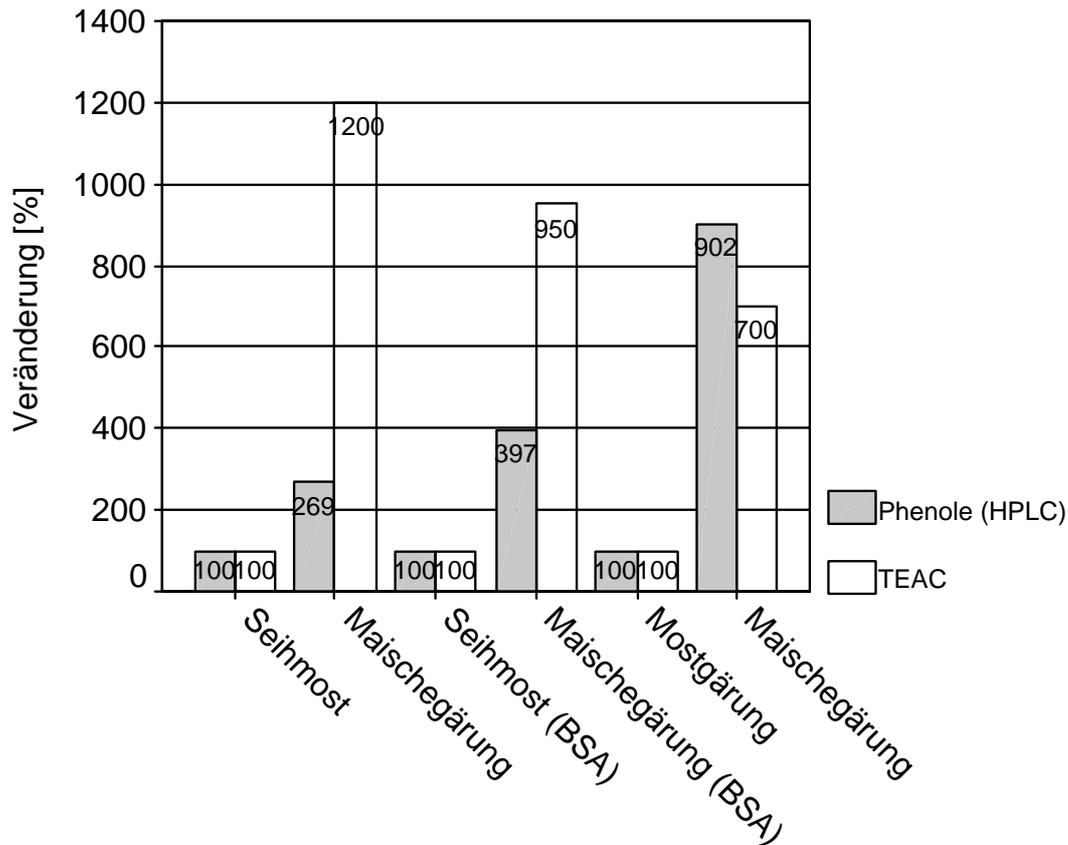


Abbildung 77: Prozentuale Unterschiede zwischen most- und maischevergorenem Wein der Rebsorte Müller-Thurgau

Im Mittel ist damit durch die Maischegärung bei Müller-Thurgau – theoretisch – ein Mehr von 850% an antioxidativer Kraft und 423% an Polyphenolgehalt (HPLC) im Vergleich zur klassischen Mostgärung möglich. Da die Maischegärung bei Weißweinen aus sensorischen Gründen jedoch nicht empfohlen werden kann, müssen in der Praxis selbstverständlich einige Abstriche gemacht werden. Trotzdem macht dieser Vergleich deutlich, wie viel Potential in der Traube steckt und wie wenig davon eigentlich „genutzt“ wird. Eine verlängerte Maischestandzeit könnte sich insbes. für die Rebsorten Silvaner und Weißer Burgunder empfehlen, die im Rahmen dieser Untersuchungen die geringsten Gehalte an Polyphenolen und antioxidativer Kapazität aufwiesen (vgl. „5.2 Veränderung der Polyphenole während der Herstellung“). Im Hinblick auf eine bessere Extraktion der Phenole wäre daher ein verlängerter Maischekontakt wünschenswert.

Einer der wesentlichen Beeinflussungspunkte für die Winzer ergibt sich bei der Wahl des Verfahrens zur Mostherstellung. Durch das Mahlen der Trauben wird das Zellgefüge bereits grob aufgeschlossen, die traubeneigenen Enzyme haben es dadurch leichter, die gewünschten Stoffe (Polyphenole, Aromen und Extraktstoffe) aus den Trauben herauszulösen. Zu hohe Belastungen der Traubenkerne durch den Mahlvorgang sind jedoch zu vermeiden, um den Polyphenoleintrag nicht zu übertreiben. Durch das starke Mahlen der Traubenkerne können zudem viele unerwünschte Bit-

terstoffe in die Maische gelangen, die sich dann nur noch schwer entfernen lassen (SCHNEIDER 1998).

Wird dagegen das sehr schonende Verfahren der GTP angewendet, verbleibt der Großteil der Phenole im Trester und ist damit unwiederbringlich verloren. Das Resultat sind zumeist recht „dünne“ Weine, die zwar schnell konsumfähig sind, da sich ihr – dezentes – „grünes“ Aroma früh entfaltet, und sie nur in wenigen Fällen bittere Geschmacksnoten aufweisen. Jedoch sind diese Weine selten länger lagerfähig (RITTER 1994). Bereits nach kurzer Zeit erreichen sie ihren Höhepunkt und sind danach nur noch eingeschränkt genießbar. Evtl. sollte darüber nachgedacht werden, einen Teil des Tresters, der bei der GTP anfällt (ohne Traubenkerne), wieder dem Most zuzusetzen, um eine nachträgliche Extraktion von Phenolen, Aromavorstufen und Extraktstoffen zu erreichen.

Ist das Maische- bzw. Moststadium erreicht, bestehen erneut einige Möglichkeiten, Einfluss auf den Polyphenolgehalt zu nehmen. Wie unter „5.8 Einfluss der Maischestandzeit bzw. –gärung auf die Polyphenolzusammensetzung“ gezeigt, kann sich eine verlängerte Maischestandzeit je nach Rebsorte sehr unterschiedlich auswirken. Für Riesling ist sie nicht empfehlenswert, während sie bei Gewürztraminer zu deutlich besseren Weinen führt. Der Winzer muss daher sein Verfahren angemessen wählen. Sind in diesem Stadium bereits zu viele Polyphenole in Most/Maische enthalten, so bieten sich die folgenden Vorklärverfahren an:

- Flotation (Luft),
- Drehfiltration,
- Separation,
- Sedimentation.

Wie unter „5.6 Einfluss von Mostvorklärverfahren auf die Polyphenolzusammensetzung“ bereits gezeigt, haben diese Verfahren sehr unterschiedliche Einflüsse auf die Polyphenolgehalte der Moste. Auch hier reagieren die Rebsorten sehr unterschiedlich auf das jeweilige Verfahren. Im Mittel kann jedoch davon ausgegangen werden, dass sich die klassische Sedimentation am schonendsten auf Polyphenole und antioxidative Kapazität auswirkt (vgl. Abbildung 78).

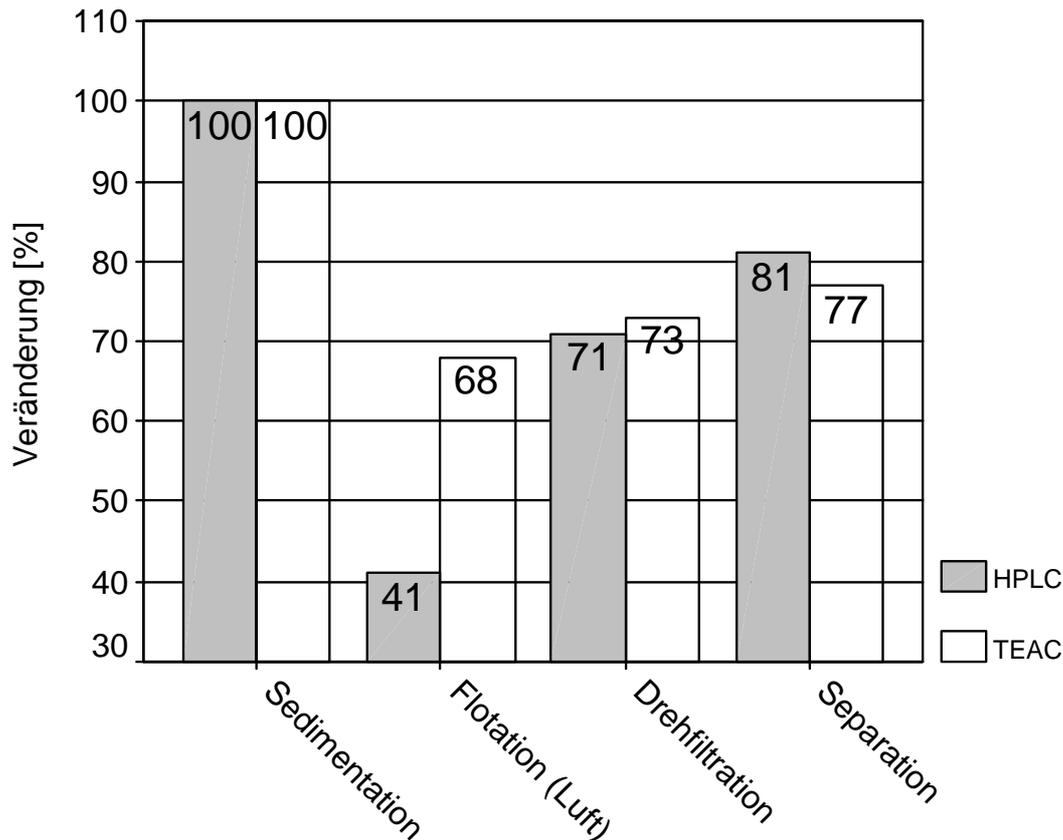


Abbildung 78: Mittlere prozentuale Veränderung (zweier unterschiedlicher Rebsorten) von Polyphenolgehalt (HPLC) und TEAC-Wert bei verschiedenen Verfahren der Mostvorklärung i. Vgl. zur klassischen Sedimentation

Die Oxidation der Phenole durch den bei der Flotation eingebrachten Sauerstoff führt zu sehr starken Verlusten an Phenolen und antioxidativer Kapazität. Dieses relativ teure und apparativ aufwendige Verfahren sollte daher nur bei Mosten mit sehr hohen Phenolgehalten durchgeführt werden. Zur Aufrechterhaltung eines möglichst hohen antioxidativen Potentials sollte auf die klassische Sedimentation oder Separation zurückgegriffen werden, wobei diese Verfahren sicherlich auch aus finanzieller Hinsicht zu bevorzugen sind. Die evtl. Notwendigkeit, zusätzlich noch eine Mostoxidation zur Stabilisierung durchführen zu müssen, sollte davon unabhängig geprüft werden (SCHNEIDER UND CHAPRON 1992, SCHNEIDER 1993, SECKLER ET AL. 1997). Um die „gewaltsame“ Entfernung der Polyphenole im Moststadium durch die Flotation zu entschärfen, könnte sich ein Zusatz von hochbloomiger Gelatine empfehlen. In den untersuchten Mosten, bei denen eine hochbloomige Gelatine verwendet wurde, wurde nicht ein solch rapider Verlust an Phenolen beobachtet wie bei Zusatz von niederbloomiger Gelatine (vgl. „5.7 Einfluss von Mostbehandlungsmitteln auf die Moste“). Wahrscheinlich binden die Trubpartikel relativ schnell an die Eiweißstoffe, bieten damit den Sauerstoffmolekülen eine gute „Angriffsfläche“, so dass der Sauerstoff einerseits in nicht mehr so starkem Ausmaße mit den löslichen Polyphenolen

des Mostes in Kontakt kommt und andererseits der Auftrieb verstärkt wird und die Trubpartikel – mit dem Sauerstoff – schneller aufschwimmen.

Allgemein ist aber zu bemerken, dass der Zusatz von eiweißartigen Schönungsmitteln in jedem Fall, d.h. unabhängig von dem in Kombination mit dem Zusatz verwendeten Verfahren, zu einer Reduktion des Polyphenolgehaltes führt. Der Trub enthält daher nicht unerhebliche Mengen an (oxidierten) Polyphenolen (vgl. Abbildung 79), die während des reduktiven Einflusses der Gärung wieder reduziert werden und in den Jungwein übergehen können. Deshalb sei auch hier der Hinweis auf eine sparsame Verwendung von Schönungsmitteln ausgesprochen.

Evtl. sollte darüber nachgedacht werden, den Jungwein vor dem ersten Abstich eine Weile auf der Feinhefe/-trub „ziehen“ zu lassen. Dabei würden nicht nur Polyphenole, sondern auch Gärungsaromen in ihrer Konzentration erhöht werden. Weiterhin wäre eine Lagerung der Jungweine in Holzfässern zu überdenken. Im Falle der ungarischen Weine (vgl. „5.10 Resveratrol und –Derivate und antioxidative Kapazität in Weinen aus *botrytisierten* Trauben“) führte dies zu einer nachträglichen Extraktion von Polyphenolen aus dem Holz sowie zur „Entschärfung“ evtl. vorhandener Bitterstoffe und einer leichten Oxidation der oxidationsempfindlicheren Phenole (LÁSZLÓ 2000). Die resultierenden Weine strafen diejenigen Lügen, die automatisch hohe Polyphenolgehalte mit Adstringens und Bittergeschmack korrelieren. Die allmähliche Oxidation im Fass stabilisiert die Weine dabei zusätzlich gegen unerwünschte „Alterserscheinungen“ wie Braunfärbung.

Es sei daher an dieser Stelle zum Vergleich besonders darauf hingewiesen, dass die nach Standardverfahren (vgl. „3.1 Polyphenole in Weißweinen bei gleichbleibender Herstellung“) hergestellten Weine im Zuge der Vinifikation rapide Verluste an Phenolen und antioxidativer Kraft erleiden. Dies liegt auch unmittelbar daran, dass bereits im Maischestadium eine sehr geringe Konzentration an Phenolen vorherrscht, so dass oxidative Prozesse zu einem sehr raschen Abbau der vorhandenen Phenole führen. Oxidationsprodukte wie GRP, GRP-Dimer, Tyrosol und Hydroxytyrosol nehmen daher im Verlaufe dieser Herstellungsverfahren in ihrer Konzentration stark zu. Aufgrund des fehlenden HPLC-Standards können bzgl. Hydroxytyrosol zwar nur allgemeine Abschätzungen vorgenommen werden. Rein optisch erhöht sich seine Konzentration von der Maische zum Most bei einer oxidativen Verarbeitung jedoch beträchtlich. Dies ist insbes. dann der Fall, wenn die Rebsorten genuin wenig Polyphenole mit sich bringt bzw. es nur zu kurzen Maischestandzeiten mit ungenügender Extraktion der Phenole gekommen ist (Bsp. Chardonnay). Zur Verdeutlichung sei die mittlere prozentuale Veränderung von Polyphenolgehalt und TEAC-Wert dieser Weine im Zuge der Vinifikation nochmals graphisch angegeben.

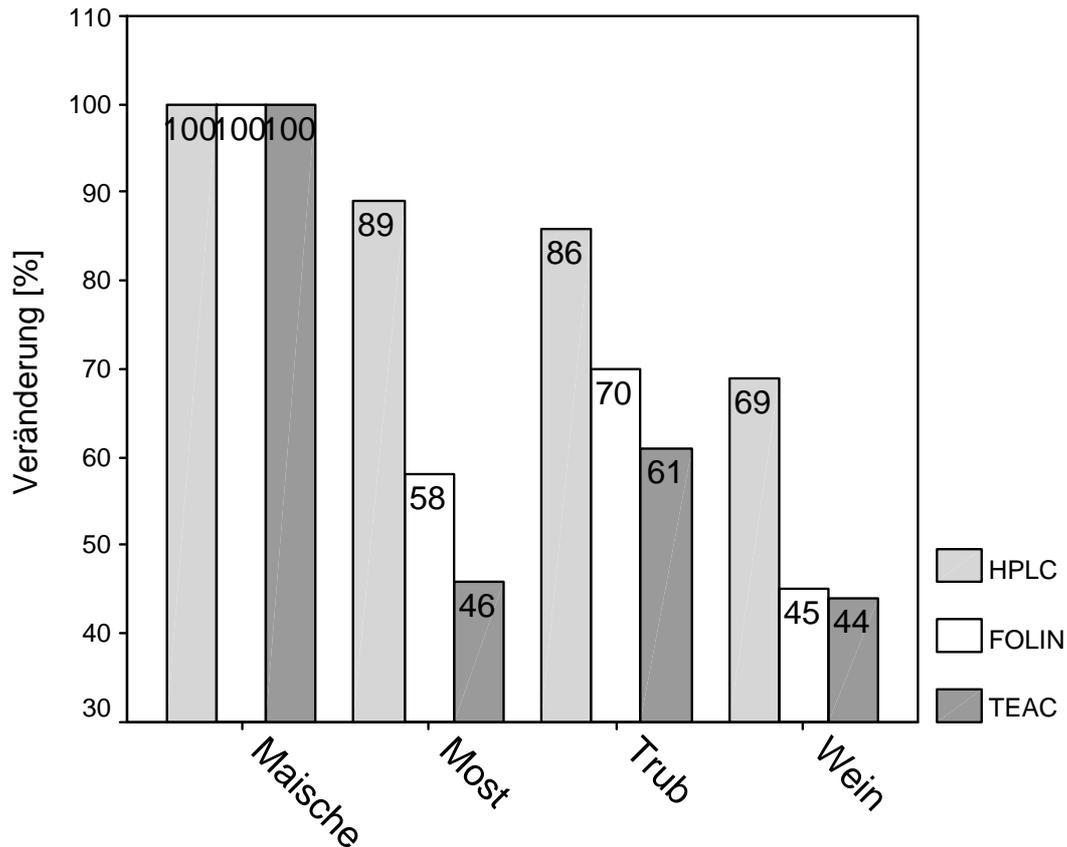


Abbildung 79: Prozentuale mittlere Veränderung von Gesamtphenolgehalt nach HPLC bzw. FOLIN und TEAC-Wert der untersuchten Rebsorten (n=9)

Die geringen Gehalte der untersuchten Weißweine an Polyphenolen können auf dieses Herstellungsverfahren zurückgeführt werden (vgl. „3.1 Polyphenole in Weißweinen bei gleichbleibender Herstellung“). I.A. lagen die Polyphenolgehalte nach FOLIN zwischen 120 und 378 mg/L, während es in der HPLC-Analyse weitaus größere Schwankungen gab: Hier lagen die Werte zwischen 15 und 137 mg/L. Zumeist sind diese großen Schwankungen auf die unterschiedlichen Gehalte der Weine an Flavan-3-ol-Derivaten zurückzuführen; aber auch Tyrosol ist hier an vorderster Stelle zu nennen. Diese Substanzen sind Indikatoren für eine etwas „härtere“ und oxidativere Verfahrenstechnik (vgl. ungarische Weine) und müssen nicht zwangsläufig mit Bittergeschmack und Braunfärbung der Weine einhergehen. Allerdings muss betont werden, dass sich diese Weine in der absoluten Unterzahl in den untersuchten Proben befinden. Die üblichen Schwankungsbreiten der wichtigsten Polyphenole in Weißweinen seien hier angegeben:

- Caftar Säure: 5,6 – 18,4 mg/L,
- Coumar Säure: 1,1 – 8,9 mg/L,
- Tyrosol: 0,2 – 4,7 mg/L.

Verglichen zu den Ergebnissen anderer Autoren (RITTER 1994) ließen sich in den Weinen deutlich weniger Polyphenole nachweisen. Eine Erklärung hierfür ist die Herkunft der Weine. Die hohen Werte bei den von RITTER 1994 untersuchten Weinen ließen sich inbes. in Proben aus dem Staatsweingut Eltville nachweisen. Deren Herstellungsverfahren kann als etwas „härter“ (höhere Belastung der Traubenkerne, längere Standzeiten der Maische, keine GTP) eingestuft werden als bei den eigens untersuchten Weinen. Die im Rahmen dieser Studie untersuchten Weine stammten aus laufenden Forschungsprojekten des Fachgebietes Rebenzüchtung der Forschungsanstalt Geisenheim (vgl. „3.1 Polyphenole in Weißweinen bei gleichbleibender Herstellung“). Die schonende Behandlung des Traubenmaterials bei der Herstellung dieser Weine führte zu den niedrigen beobachteten Konzentrationen. Aber auch in Weißweinen des Handels (s. Polyphenole in deutschen Weißweinen (Rebsortenscreening)) konnten im Mittel nicht mehr Polyphenole nachgewiesen werden. Im Gegenteil: Die Mittelwerte waren fast identisch (s.u.). Vermutlich haben die Winzer bereits auf die damaligen Empfehlungen der Wissenschaftler, die Polyphenolgehalte zu reduzieren, reagiert und ihre Verfahren entsprechend angepasst, um hohe Polyphenoleinträge zu vermeiden.

Interessant ist hierbei besonders, dass vor dem Hintergrund der möglichen gesundheitlich positiven Effekte der Polyphenole die Wissenschaft diese Stoffgruppe wieder neu bewertet und sie mittlerweile als erhaltenswerten Inhaltsstoff der Weintraube ansieht (KINSELLA ET AL. 1993, DIETRICH 1995, WAMHOFF 1997). Als Empfehlung für die Winzer lassen sich die Ergebnisse der untersuchten Verfahren daher wie folgt zusammenfassen und die folgenden Empfehlungen zur Modifikation der Herstellungsweise im Sinne einer besseren Extraktion und Erhaltung der Polyphenole im Vinifikationsprozess aussprechen:

Tabelle 75: Einflussgrößen auf den Polyphenolgehalt von Weißweinen und mögliche Verbesserungen bei der Herstellung

Vinifikationsstadium	Verfahren	Einfluss auf die Polyphenole	mögl. Verbesserung durch...
Traube	Mahlen	bei zu starker Beanspruchung der Traubenkerne Eintrag von hohen Gerbstoffgehalten, Gefahr von Bittergeschmack und Austrübungen	Flotation unter Zusatz von hochbloomigen Gelatinepräparaten bzw. leichte Schönung mit hochbloomiger Gelatine
	GTP	sehr schonendes Verfahren, evtl. zu geringe Gehalte Polyphenolen, Aromavorstufen und Extrakt	evtl. Zusatz von Trester (ohne Traubenkerne) in den Most, um eine nachträgliche Extraktion zu erzielen
Maische/Most	Standzeit (Maische)	höhere Aroma-, Extrakt- und Polyphenolgehalte; allmähliche Braunfärbung durch Oxidation der Polyphenole	je nach Rebsorte Dauer der Standzeit variieren; gezielte Mostoxidation bei hohen Polyphenolgehalten empfehlenswert
	Vorklärung (Flotation, Sedimentation, Filtration, Separation)	Entfernung störender Proteine und Polyphenole	Flotation nicht unbedingt besser zu bewerten als Sedimentation, daher nur anwenden bei hohen Polyphenolgehalten (s.o.)
	Schönung	Reduzierung zu hoher Polyphenolgehalte	sparsame Verwendung von Schönungsmitteln
„Federweißer“	Gärung	Freisetzung von verschiedenen Stoffen durch enzymatische und/oder hydrolytische Prozesse	nicht zu scharfe Vorklärung (besserer Gärverlauf und Aromaentwicklung)
Jungwein	Standzeit auf der Feinhefe	Erhöhung des Gehaltes an Gäraromen, nachträgliche Extraktion von Polyphenolen aus dem Feintrub	längere Verweildauer als bisher üblich
	Schönung	Entfernung von Trübungen, Proteinen und Polyphenolen	sparsamerer Umgang mit Schönungsmitteln, um die Polyphenolgehalte weitestgehend zu erhalten

Vinifikationsstadium	Verfahren	Einfluss auf die Polyphenole	mögl. Verbesserung durch...
	Füllung & Lagerung	schneller Abschluss von Sauerstoff, keine nachträgliche Oxidation möglich	evtl. Fasslagerung, um durch allmähliche Oxidation evtl. vorhandene Bitterstoffe geschmacklich zu entfernen und die Aromaentwicklung zu verbessern

6.2.2 Polyphenole in deutschen Weißweinen (Rebsortenscreening)

Die 177 untersuchten Weißweine aus verschiedenen Herstellungsverfahren der Bayerischen Landeslehr- und Versuchsanstalt Veitshöchheim wiesen hinsichtlich ihres Polyphenolgehaltes sehr unterschiedliche Zusammensetzungen auf. Durchgehend waren die Gehalte an Polyphenolen genauso hoch wie sie bei 17 untersuchten Riesling-Weinen aus dem Anbaugebiet Rheingau beobachtet wurden.

- Polyphenolgehalt (HPLC) 17 Riesling-Weine Rheingau: \bar{X} 253 mg/L (178 – 376)
- Polyphenolgehalt (HPLC) 177 Weine versch. Rebsorten: \bar{X} 252 mg/L (193 – 287)

Jedoch muss bemerkt werden, dass die Werte bei einigen Weinen aus der „Praxis“ deutlich höher lagen als bei den „Forschungsweinen“. Dies ist sicher ein Indiz für eine etwas „härtere Gangart“ bei der Herstellung.

Gemäß den Ergebnissen und Aussagen von RITTER 1994 sollte sich das Caftar-/Coutarsäure-Verhältnis in einem für jede Rebsorte charakteristischen konstanten Bereich bewegen. Dies konnte in den untersuchten Weinen nicht festgestellt werden (vgl. „5.3.7 Caftarsäure-/Coutarsäure-Verhältnis“). Die oenologischen Verfahren nehmen zu großen Einfluss auf die Polyphenole, als dass sich ein bestimmtes Verhältnis dieser beiden, zudem sehr oxidationsempfindlichen, Substanzen innerhalb des Vinifikationsprozesses erhalten könnte.

Mittels einer Hauptkomponentenanalyse konnte bei den Rebsorten Müller-Thurgau und Silvaner gezeigt werden, dass sich in etwa 75% der Abhängigkeiten der Phenole voneinander erklären lassen (vgl. 5.3.6 Vergleich der Rebsorten miteinander (Jahrgang 1989-98)). D.h. es ist mit 75% Erklärbarkeit möglich, Voraussagen über die Verhältnisse verschiedener Polyphenole bei diesen beiden Rebsorten zu machen. Dies gilt jedoch nur für die hier in dieser Arbeit durchgeführte Standardisierung (Eliminierung von maischevergorenen Proben, Logarithmierung einiger Einzelwerte zur Erreichung einer Normalverteilung). Zur Identifizierung einer Rebsorte anhand ihres Polyphenolmusters ist dieses Verfahren jedoch nicht geeignet, da es zwar die Abhängigkeiten der Phenole recht gut erklärt; Voraussagen über die Zugehörigkeit

von analytisch ermittelten Polyphenolkonzentrationen zu einer bestimmten Rebsorte über die Erklärbarkeit ihrer Abhängigkeiten jedoch nicht gemacht werden können.

6.2.3 Polyphenole und antioxidative Kapazität in alten Riesling-Weinen

In den untersuchten Riesling-Weinen der Jahrgänge 1892 – 1921 stellten Gallussäure, Protocatechuesäure, Catechin und Coumarsäure die wichtigsten Polyphenole dar. Diese werden vermutlich aus den entsprechenden Konjugaten im Verlaufe der Alterung freigesetzt und kommen daher in relativ hoher Konzentration vor. Alle Weine wiesen erstaunlich hohe Werte an Catechin auf. Die Konzentration lag bei allen Weinen über 20 mg/L. In den untersuchten restsüßen Weinen (Trockenbeerenauslese) bestimmte die Substanz HMF (Hydroxymethylfurfural) das Chromatogramm. Sie ist Indiz für eine allmählich ablaufende *Maillard*-Reaktion, bei der Zucker miteinander oder auch in Kombination mit Stickstoffverbindungen wie Proteinen oder Aminosäuren reagieren und dabei zu braun gefärbten Verbindungen übergehen. Die von ROGGERO UND ARCHIER 1989 aufgestellte Behauptung, dass Jahrzehnte alte Weine besonders hohe Konzentrationen an Tyrosol aufweisen, konnte in dieser Untersuchung nicht bestätigt werden, da sich nur in zwei Proben Tyrosol überhaupt nachweisen ließ.

Die relativ hohen TEAC-Werte der Weine (2,5 – 3,3 mmol/L) ergeben sich einerseits durch die allmähliche Polymerisation der Phenole zu hochmolekularen Verbindungen mit hoher antioxidativer Kraft. Zum anderen führen *Maillard*-Reaktionen ebenfalls zu stark antioxidativen Verbindungen. So weist bspw. Zuckerkulör einen TEAC-Wert von 156 mmol/L auf. Durch die relativ hohen Polyphenolkonzentrationen und die sich allmählich bildenden Oxidationsprodukte schützen sich die Weine demnach sozusagen selbst vor weiterer Oxidation.

Die Weine zeigen aber auch, dass hohe Polyphenolgehalte und TEAC-Werte einer langen Lagerfähigkeit nicht abträglich sind. Im Gegenteil: In der sensorischen Verkostung wurden alle Weine noch als „trinkbar“ beurteilt. Vor dem Hintergrund dieser Ergebnisse kann ein hoher Polyphenolgehalt in Weinen im Hinblick auf eine lange Lagerfähigkeit nur empfohlen werden.

6.2.4 Resveratrol-Derivate in Weinen

Aufgrund der niedrigen Konzentrationen an Resveratrol-Derivaten kann in Weißweinen keine Rebsortenabhängigkeit festgestellt werden. Einerseits sind die geringen Gehalte genuin bedingt (weiße Traubensorten enthalten weniger Resveratrol als rote Trauben), andererseits fehlt bei der Weißweinherstellung eine lange Maischekontaktzeit, um das vorhandene Resveratrol besser aus den Traubenschalen herauszulösen. Daher enthalten die ungarischen Weine im Mittel deutlich mehr Resveratrol-Derivate, da hier eine längere Maischekontaktzeit (12 – 48h) zur besseren Extraktion der Polyphenole, Aromen und anderer Extraktstoffe durchgeführt wird. In den deutschen Weißweinen der höheren Prädikatsstufen betrug die mittlere Gesamtkonzentration an Resveratrol 1,7 mg/L, während sie bei den ungarischen Weißweinen mit 3,5 mg/L doppelt so hoch lag. Sicherlich kann dieser große Unterschied nicht nur

auf das unterschiedliche Herstellungsverfahren allein zurückgeführt werden; er spielt jedoch mit Sicherheit eine wichtige Rolle.

Zwar liegen die Konzentrationen an Gesamt-Resveratrol in deutschen Rotweinen der unteren Prädikatsstufen (bis einschl. Spätlese) mit 14,9 mg/L (Mittelwert) und in den Weinen höherer Prädikatsstufen (Auslese und höher) mit 4,5 mg/L (Mittelwert) deutlich höher als bei den Weißweinen; und es zeigte sich hier auch eine deutliche Rebsortenabhängigkeit zugunsten der Rebsorten-Familie „Pinot noir“. Ein positiver Effekt auf die Gesundheit durch den Konsum von „Resveratrol-haltigem“ Wein ist jedoch eher unwahrscheinlich, da nur etwa 8% des Resveratrols bioverfügbar sind (GOLDBERG 1998, ANDLAUER ET AL. 2000) und synergistische Effekte durch die Polyphenole des Weines bislang noch nicht abschließend untersucht sind. Eine Forcierung der Maischestandzeit bei Weißwein bzw. der Maischegärung, evtl. unter Einsatz von Maischeenzymen und/oder Maischeerhitzung zur Erhöhung des Resveratrol-Gehaltes, ist daher nicht angezeigt.

Hingegen können die Polyphenole in ihrer Gesamtheit sehr wohl durch eine verlängerte Maischestandzeit sowohl bei Weiß- als auch bei Rotwein erhöht werden. Die ungarischen Weine stellen hierfür geradezu ein Paradebeispiel dar, da sowohl ihre Gesamtphenolgehalte als auch ihre TEAC-Werte weit über den Werten für die deutschen Weine liegen und in Bereiche vordringen, die bislang nur Rotweinen vorbehalten waren. Die prozentualen Unterschiede in den genannten Werten seien hier graphisch dargestellt:

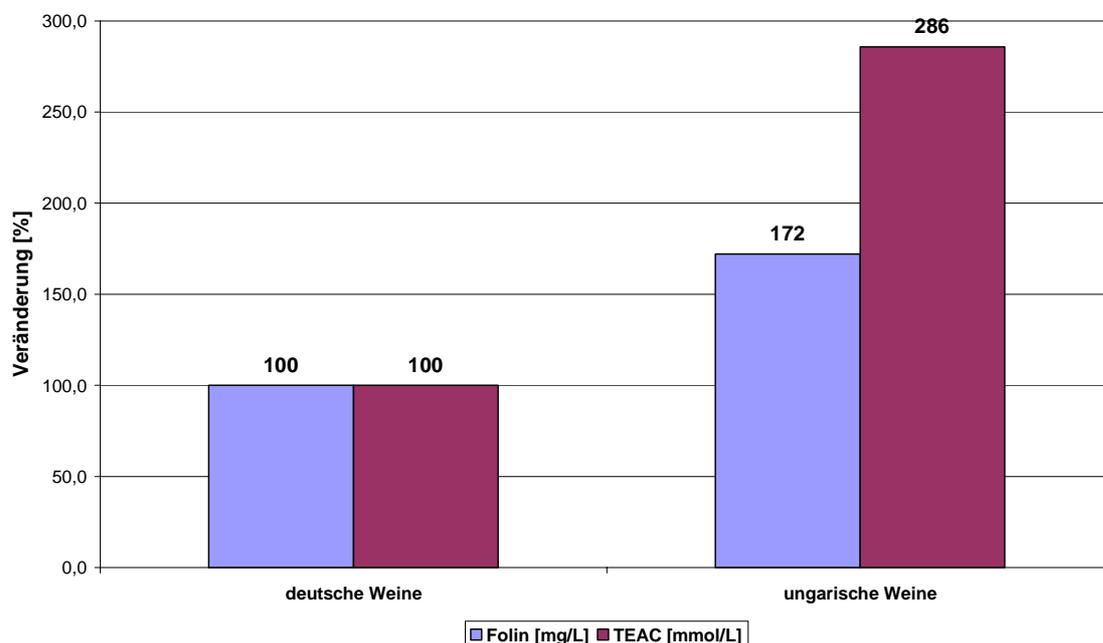


Abbildung 80: Prozentualer Unterschied in Gesamtphenolgehalt (FOLIN) und TEAC-Wert der untersuchten deutschen (n=14) und ungarischen (n=21) Weißweine höherer Prädikatsstufen

Demnach enthalten die ungarischen Weißweine i. Vgl. zu den deutschen 76% mehr an Polyphenolen und 186% mehr an antioxidativer Kapazität. Es soll hierbei nochmals betont werden, dass dabei die Erhöhung der Polyphenole **in ihrer Gesamtheit**

wichtig ist, und es wenig Sinn macht, einzelnen Phenolen Schlüsselfunktionen zuzuschreiben und die Weinherstellung einzig und allein im Hinblick auf deren Erhöhung hin zu verändern.

6.3 Polyphenole in Traubensäften

In den untersuchten Traubensäften konnte deutlich weniger Resveratrol nachgewiesen werden als in Weinen. Als Ursache konnte dafür zum einen die kurze Kontaktzeit mit der Maische (fehlende Extraktion, bei roten Sorten fehlende Maischegärung) als auch die Wahl der Rebsorte identifiziert werden, da in den rebsortenreinen Säften deutlich mehr Resveratrol gefunden werden konnte. Wie bei den Weinen ergab sich hier eine deutliche Abhängigkeit von der Rebsorte. Besonders hohe Werte wiesen Spätburgunder, Merlot, Rabosa und Labrusco auf. Die Konzentrationen in den weißen Säften waren dabei in Analogie zu den Weißweinen zu gering, um eine Rebsortenabhängigkeit erkennen zu lassen.

Bei den 26 untersuchten roten Handelssäften fielen sowohl der niedrige FOLIN- als auch TEAC-Wert i. Vgl. zu den rebsortenreinen Säften auf. Anhand des Polyphenolmusters konnte gezeigt werden, dass die Handelssäfte vermutlich mit weißem Traubensaft verschnitten sind. Die Handelssäfte enthalten prozentual weit weniger Anthocyane, dafür aber viel mehr Phenolcarbonsäuren. Dieser Verschnitt führt zu deutlich niedrigeren TEAC-Werten und Polyphenolgehalten (Mittel: 5,0 mmol/L bzw. 980 mg/L). In der hier durchgeführten Studie konnte ein Traubensaft aus Dunkelfelder-Trauben mit einem Gesamtphenolgehalt von 4000 mg/L und einem TEAC-Wert von 36,2 mmol/L hergestellt werden. Der Traubensaft erreichte somit Werte, wie sie bislang nur von Rotweinen erreicht wurden. Ein TEAC-Wert von 36,2 mmol/L konnte gar in keinem der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Rotweine gefunden werden.

Für die Traubensäfte gilt daher analog, was bereits bei der Herstellung der Weißweine besprochen wurde (vgl. Veränderungen der Polyphenole im Zuge der Herstellung): Durch eine verlängerte Maischestandzeit und geringe Mengen an Schönungsmitteln können die Polyphenole weitestgehend aus den Trauben extrahiert und erhalten werden (s.u.). Auch durch die Wahl der Rebsorte kann bereits eine entscheidende „Vorauswahl“ getroffen werden. Als sowohl sensorisch wie auch vom Polyphenolgehalt geeignet stellten sich die roten Rebsorten Merlot, Rabosa und Labrusco heraus. Der rebsortenreine Ausbau von Dunkelfelder ist aufgrund des sehr hohen Phenolgehaltes sicherlich interessant, wird aber ob seines sehr kräftigen Geschmacks evtl. nicht von einer breiten Masse der Verbraucher akzeptiert werden. Dies müsste jedoch noch in Marktstudien abgeklärt werden. Als Verschnittspartner für die anderen drei genannten Sorten ist der Dunkelfelder aber optimal geeignet.

Dass sich rote Traubensäfte mit hohen Polyphenolgehalten und TEAC-Werten auch im Großbetrieb erzeugen lassen und die Ergebnisse dieser Studie nicht allein für den untersuchten „Kleinmaßstab“ gelten, zeigen die rebsortenreinen roten Säfte aus dem Großbetrieb. Hier war eine Maischeerhitzung auf 50°C und eine anschließende Enzymierung bei einer Standzeit von 90min vollkommen ausreichend, um polyphenolreiche Säfte herzustellen. Auch war die Anzahl der Verfahrensschritte sehr be-

schränkt, wodurch sich nur eine sehr geringe Einflussnahme auf die Phenole ergab. Die Säfte wurden nach der Standzeit nur noch der Pressung, einer Filtration und der anschließenden Pasteurisation unterzogen (vgl. „3.11 Resveratrol-Derivate und Polyphenole in deutschen Traubensäften“). Evtl. könnten durch verlängerte Standzeiten in Kombination mit einer vorangegangenen Erhitzung der Maische auf 80°C, wie dies bei den selbst hergestellten roten Traubensäften durchgeführt wurde, sogar noch bessere Ergebnisse erzielt werden. Dies bleibt jedoch Ziel weiterer Untersuchungen.

Auch ein weißer Traubensaft, der ebenfalls aus der laufenden Produktion der Firma Zipperle (Meran/Italien) stammte, wies sehr hohe Werte für Polyphenolgehalt und TEAC auf: 763 mg/L bzw. 3,2 mmol/L. Da er aber nicht rebsortenrein angebaut war, wurde er nicht in die rebsortenreinen Säfte mit aufgenommen. Trotzdem macht dies ersichtlich, wie viel Potential der Traube - in Analogie zur Weißweinherstellung (vgl. 5.2 Veränderungen der Polyphenole im Zuge der Herstellung) - durch eine angemessene Herstellungsweise genutzt werden kann. Dies soll nochmals graphisch verdeutlicht werden:

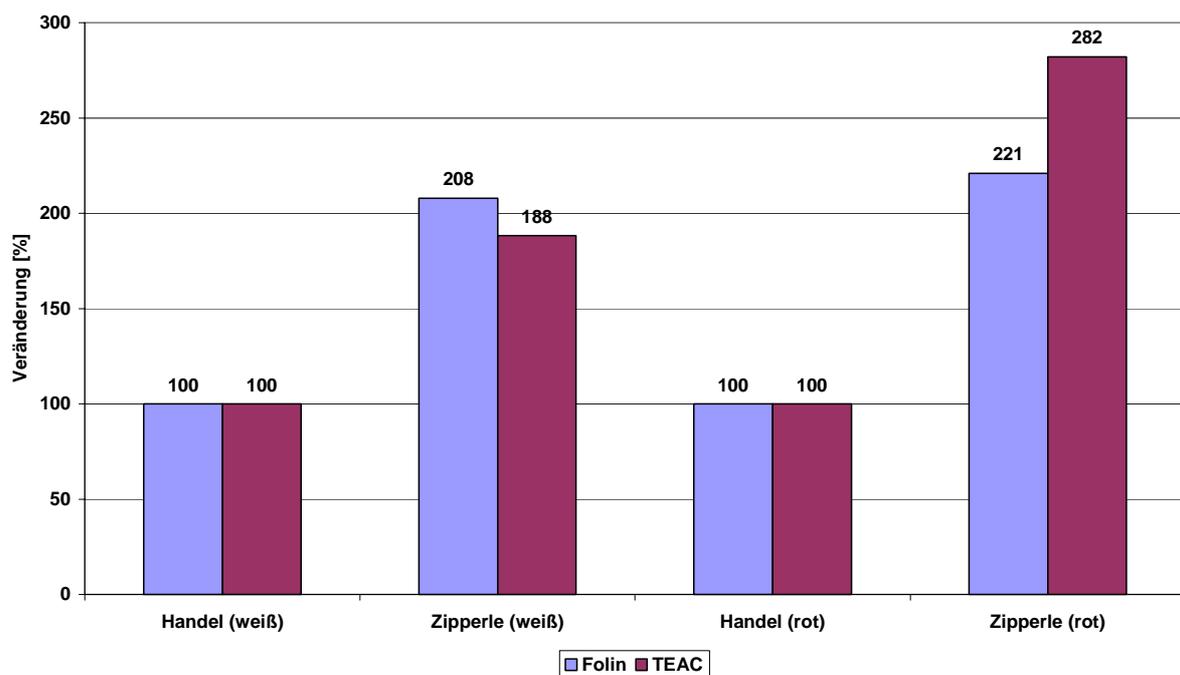


Abbildung 81: Prozentualer Vergleich von mittlerem Phenolgehalt und mittlerer antioxidativer Kapazität bei Handelssäften (weiß: n=5, rot: n=25) und Säften aus dem Fruchtsaftbetrieb der Firma Zipperle (weiß: n=1, rot: n=3)

Gemäß Abbildung 81 ist bei den in Großbetrieben üblichen Herstellungsverfahren durchaus eine sehr gute Extraktion der Polyphenole und ihr Erhalt im Verlaufe der Produktion möglich. Im Vergleich zu den Handelssäften wäre dadurch bei weißen Rebsorten im Mittel ein Mehr von nahezu 100% an Polyphenolgehalt und antioxidativer Kapazität, bei den roten Säften im Mittel sogar ein Mehr von 150% möglich.

Durch die geringe Anzahl an Verfahrensschritten ist diese Verfahrenstechnik sicherlich auch vom finanziellen Aspekt her nicht uninteressant und sollte von anderen Traubensaftherstellern in Erwägung gezogen werden.

Als Empfehlung zur Verbesserung der Produktion von rotem Traubensaft können daher die folgenden Vorschläge ausgesprochen werden:

Tabelle 76: Verbesserungsvorschläge für die Produktion von (rotem) Traubensaft

Herstellungsstadium	empfohlenes Verfahren	Auswirkung auf die Polyphenole bzw. das Produkt
Rebsorte	Auswahl geeigneter Rebsorten mit genuin hohem Gehalt an Polyphenolen (insbes. Anthocyanen) wie Merlot, Labrusco, Rabosa. Dunkelfelder als Verschnittpartner für „phenolarme“ Sorten	besseres „Potential“ an Phenolen in den Trauben
Traube	Mahlen	grober Aufschluss des Zellgefüges (leichterer Zugang für traubeneigene und evtl. zugesetzte Enzyme)
Maische	Erhitzung auf 80°C, Standzeit mind. 2 Stunden (evtl. unter Zusatz von Enzymen)	bessere Extraktion von Anthocyanen und Phenolen i.A., hinzu kommen Aromen und Extraktstoffe
	Pressung (mit nicht zu hohem Druck)	Vermeidung des Zerquetschens der Traubenkerne und damit verbundene Gerbstoffeintrag
	Filtration (nach Sedimentation)	evtl. schon ausreichend zur Klärung des Produktes
Saft	Schönung	Bedarf an Schönungsmittel separat prüfen, sparsame Verwendung; ein „Zuviel“ sollte auf jeden Fall vermieden werden; evtl. später auftretende Austrübungen sind einem Naturprodukt „zuzumuten“, hier ist vermutlich ein Umdenken – auch beim Verbraucher – erforderlich
	Pasteurisation	evtl. leichte Alterung der Phenole durch die Wärmezufuhr

Für die Fruchtsaftindustrie würde sich unter Anwendung der in Tabelle 76 Verbesserungsvorschläge die Möglichkeit eröffnen, eine alkoholfreie „Alternative“ zum gesunden Weinkonsum für Abstinenzler, Kinder und Menschen mit Leberkrankheiten anzubieten. Dabei könnten Polyphenolgehalte und TEAC-Werte erreicht werden, wie sie selbst von „kräftigen“ Rotweinen bislang nicht bekannt sind. Die in Tabelle

76 genannten Verfahren sind – mit Einschränkungen – selbstverständlich auch auf die Produktion von weißem Traubensaft übertragbar.

Im Sinne des Verbrauchers wäre eine veränderte Herstellung einerseits aus rechtlicher Sicht, da ein Verschnitt von rotem mit weißem Traubensaft nicht gestattet ist, andererseits aus qualitativen Gründen ebenfalls wünschenswert. Es muss aber betont werden, dass auch beim Verbraucher ein Umdenken erforderlich ist. Die bisherige Herstellung von Säften, die bis zum Ende der Haltbarkeitsdauer noch vollkommen blank bleiben, erforderte eine große Menge von Schönungsmitteln, die unvermeidlich die Polyphenole reduziert haben. Eine sparsamere Verwendung von Schönungsmitteln könnte evtl. zu Nachtrübungen führen, die jedoch nicht als negative Erscheinung, sondern als Qualitätsmerkmal verstanden werden sollte. In diesem Zusammenhang sei insbes. auf die Entwicklung im Bereich der Rotweine aus der „Neuen Welt“ hingewiesen, in der der Begriff „unfiltered“ (unfiltriert) mittlerweile als qualitatives Merkmal angesehen und sowie preislich berücksichtigt als auch auf dem Etikett entsprechend ausgelobt wird. Eine ähnliche Entwicklung wäre auch bei den Traubensäften denkbar und wird teilweise auch schon bei sog. „Bio-Produkten“ erfolgreich angewendet.

Für die Lebensmittelkontrolle stellt das vorgeschlagene Verfahren zum Nachweis eines Verschnittes eine relativ einfache und zuverlässige Methode für die Routine dar und sollte daher Einzug in die Kontrolle von Traubensäften in den Chem. Untersuchungsämtern halten. Trotzdem sollten weitere Untersuchungen hinsichtlich der Polyphenolzusammensetzung rebsortenreiner Säfte erfolgen, um durch größeres Datenmaterial die Zuverlässigkeit der Methode noch weiter zu verbessern.

6.4 Salicylsäure in deutschen Mosten und Weinen

Über die Gehalte von deutschen Mosten und Weinen an Salicylsäure war bislang kein Datenmaterial verfügbar. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Weine und Moste enthielten nur sehr geringe Konzentrationen an der Substanz. Maximal wurden 0,43 mg/L in einem Rotwein gefunden. Die Behandlung der Trauben mit Salicylsäure-Lösung zur Erzeugung der sog. *Systemic Acquired Resistance* führte in allen untersuchten Most- und Wein-Proben zu keiner messbaren Erhöhung des Salicylsäure-Gehaltes. Aufgrund dieser Ergebnisse kann der Ersatz von Kupfer durch Salicylsäure im ökologischen Weinbau uneingeschränkt empfohlen werden, da die Gefahr einer Hypersensibilisierung, wie sie bei erhöhter Aufnahme von Salicylsäure auftreten kann (HAEBERLE 1987), damit ausgeschlossen werden kann. Vor dem Hintergrund der Studien von MULLER UND FUGELSANG 1994, die bis zu 21,5 mg/L Salicylsäure in Weinen fanden, erscheint dies besonders wichtig. Die hohen Werte der beiden Autoren kommen laut Auskunft der Autoren dadurch zustande, dass sie in ihren Untersuchungen sowohl die freie als auch die gebundene Salicylsäure bestimmten. Zusätzlich befanden sich unter den analysierten Weinen viele Proben aus Trauben der Art *Vitis berlandieri*, die von Hause aus weniger anfällig gegen Infektionen ist und daher auch höhere Gehalte an Salicyl- und Gentsinsäure aufweist (MULLER 1998). Koelutionen und damit Fehlinterpretationen konnten die Autoren durch die Verwendung eines DAD ausschließen.

Salicylsäure spielt demnach - ähnlich wie Resveratrol bei *Vitis vinifera*, *rotundifolia* und *labrusca* - nicht nur als Botensubstanz mit hormonellem Charakter eine wichtige Rolle, sondern auch als *Phytoalexin*. Die i.a. größere Resistenz von nordamerikanischen Hybrid-Rebsorten erklärt sich daher allein schon aus den höheren Gehalten dieser Pflanzen an Abwehrstoffen. Ob diese Weine sich aufgrund ihres für europäische Gaumen ungewohnten Aromaprofiles („Fox-Ton“) auch auf dem Weltmarkt eine Stellung erobern können, ist allerdings eher zweifelhaft.

6.5 Procyanidine und antioxidative Kapazität in Traubenkernölen

Über die Gehalte von Traubenkernöl an Procyanidinen und Polyphenolen i.a. gab es bisher sehr wenig Daten. Zur Analyse der Procyanidine eignet sich die vorgestellte NP-HPLC-Methode mit einer Kopplung an eine MS in optimaler Weise. Wie die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, enthalten Traubenkernöle nur sehr wenig Polyphenole und antioxidative Kapazität. Hierfür hauptverantwortlich sind die Herstellungstechnologie und das schlechte Lösungsverhalten der Procyanidine in Hexan, das zur Extraktion des im Traubenkernschrot verbliebenen Öles verwendet wird. Zusätzlich kommt es bei der Raffination des Rohöles vermutlich zu großen Verlusten. Ob eine nachträgliche längere Kontaktzeit des Rohöles mit dem Schrot eine Abhilfe bringen könnte, bedarf weiterer Untersuchungen, da das Rohöl im Laufe der Raffination noch vielen Verfahren unterworfen wird, die auf die Procyanidine stark vermindern wirken (Filtration, Bleichung, Desodorierung).

Evtl. ließe sich auch bei der Abfüllung des Öles in die handelsüblichen Flaschen, sozusagen als „Bodensatz“, etwas Schrot einfüllen, so dass es auch während der Lagerung im LEH und im Haushalt beim Verbraucher zu einer ständigen Nachextraktion der Polyphenole kommen könnte. Dies ist jedoch eher als unwahrscheinlich zu bezeichnen, da sich dadurch wahrscheinlich auch die Trübungsstabilität und der Geschmack nachteilig verändern dürften.

Procyanidine werden für eine Vielzahl von positiven Effekten auf die menschliche Gesundheit wie bspw. Schutz vor oxidativer Schädigung der DNA verantwortlich gemacht (TEISSEDE ET AL. 1996, CARANDO ET AL. 1999, KOGA ET AL. 1999, SAINT-CRICQ DE GAULEJAC ET AL. 1999, CASTILLO ET AL. 2000). Es wäre daher wünschenswert, ihren Gehalt auch in Traubenkernöl so weit wie möglich zu erhöhen. Ob dies technisch durchführbar ist, bleibt wie gesagt Ziel weitergehender Studien.

6.6 Wirtschaftliche Bedeutung der Ergebnisse

Sowohl für den Weißwein- als auch den Traubensaftsektor konnte gezeigt werden, dass sich erhöhte Polyphenolgehalte unmittelbar positiv auf die antioxidative Wirkung des Produktes auswirken. Verschiedene Herstellungsverfahren wurden untersucht und Möglichkeiten aufgezeigt, die Herstellungstechnologie im Sinne einer weitest gehenden Erhaltung des Polyphenolgehaltes und damit auch des antioxidativen Status zu verändern. Grundsätzlich können die wesentlichen Ergebnisse in den folgenden Punkten zusammengefasst werden:

1. Die Herstellung der Weißweine und Fruchtsäfte sollte unter dem Aspekt der größtmöglichen Extraktion der Polyphenole aus der Traube und ihrer Erhaltung stattfinden. Um negative Auswirkungen auf das Produkt zu vermeiden, sollte die „goldene Mitte“ zwischen Extraktion und Entfernung dieser Substanzen gewählt werden.
2. Im Allgemeinen spielt die Wahl der Rebsorte die entscheidende Rolle. Hier sollte der Trend zu polyphenolreichen Sorten wie Riesling und Ruländer gehen.
3. Durch verlängerte Maischestandzeiten könnten bei einigen Rebsorten deutlich bessere Weine erhalten werden (Bsp. Gewürztraminer). Bei Riesling führte die Verlängerung der Maischestandzeit jedoch nicht zu besseren Produkten.
4. Aufwendige und kostenintensive Verfahren wie die Flotation sind bzgl. ihres Einflusses auf Polyphenole, antioxidative Kapazität und Sensorik nicht unbedingt besser zu bewerten als die Standardverfahren wie Sedimentation.
5. Eine sparsame Verwendung von Schönungsmitteln schont nicht nur den Geldbeutel, sondern auch die im Produkt vorhandenen Polyphenole.
6. Die Rebsorten reagieren sehr unterschiedlich auf die entsprechenden Verfahren. Eine engere Zusammenarbeit von Önologen, Weinbauern und der Weinchemie ist auf jeden Fall empfehlenswert. Dies erscheint besonders wichtig, da durch entsprechende Herstellung Weißweine erhalten werden könnten, die weit höhere Polyphenolgehalte und antioxidative Kapazitäten aufweisen würden, so dass sie mit Rotweinen durchaus vergleichbar wären. Der durch das „*French Paradox*“ ausgelöste Rotweinboom würde sich damit evtl. auch auf den Weißweinsektor ausdehnen. Innerhalb dieser Studie konnte gezeigt werden, dass z.B. die untersuchten ungarischen Weißweine aus dem Anbaugebiet „Tokaj-Hegyalja“ manchen Rotweinen in nichts nachstehen.
7. Durch die Wahl von geeigneten Rebsorten und entsprechende Herstellung könnten rote Traubensäfte hergestellt werden, die einerseits das Attribut „rot“ wirklich verdienen. Andererseits könnten Säfte produziert werden, deren Polyphenolgehalte weit höher als die von Weinen liegen könnten. Eine darauf aufbauende Werbekampagne könnte den Traubensaft als gesunde, alkoholfreie Alternative zum Rotwein bewerben.
8. Salicylsäure ist als Spritzmittel im ökologischen Weinbau einsetzbar, ohne dass entsprechende Rückstände in den Traubenprodukten zu befürchten sind.
9. Traubenkernöle sind aufgrund der Herstellung sehr arm an Polyphenolen (Procyanidinen). Ob sich durch eine veränderte Herstellung eine Anreicherung dieser Stoffe ergeben könnte, bleibt Ziel weiterer Untersuchungen.

7 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung von Analysemethoden zur Untersuchung von Mosten, Traubensäften, Weinen und Traubenkernölen auf Polyphenole (insbes. Resveratrol und –Derivate, Salicylsäure und Procyanidine) sowie die Modifizierung einer Methode zur Bestimmung der antioxidativen Kapazität.

Die Gehalte von Weißweinen verschiedener Provenienz, Rebsorten und Herstellung an Polyphenolen und antioxidativer Kapazität sollten ermittelt und miteinander verglichen werden. Dabei sollte ein besonderes Augenmerk auf evtl. vorhandene Rebsorten-typische „Phenolmuster“ gelegt werden. Verschiedene Herstellungsverfahren bei der Weißweinbereitung sollten auf ihren Einfluss auf die Polyphenole untersucht werden.

Deutsche und ungarische Weine sollten auf ihren Gehalt an Resveratrol und seinen Derivaten hin untersucht werden.

Anhand des Resveratrol-Musters sollte geprüft werden, ob sich ein Verschnitt von rotem mit weißem Traubensaft nachweisen lässt.

Der Einfluss der Salicylsäure-Spritzung im ökologischen Weinbau auf die letztendlichen Salicylsäuregehalte im Most und Wein sollte untersucht werden.

Traubenkernöle sollten auf ihren Gehalt an Procyanidinen hin untersucht werden.

7.1 Analytik der Polyphenole

Zur Analyse der wichtigsten nicht-flüchtigen Polyphenole in Weinen, Traubensäften und –mosten konnte die HPLC/DAD-Methode von RECHNER ET AL. 1998 als geeignetes Mittel etabliert werden. Zusätzlich wurden zur Analyse von *trans*-Resveratrol und der häufigsten Resveratrol-Derivate (Glukoside und Aglykone) zwei HPLC/DAD-Methoden entwickelt. Bei den Methoden zur Untersuchung auf Polyphenole und Resveratrol-Derivate wurde die Direktinjektion einer Probenaufarbeitung vorgezogen, um Diskriminierungen in der Zusammensetzung durch verschiedene Aufarbeitungsschritte zu vermeiden. Für die Untersuchung von Mosten und Weinen auf ihren Gehalt an Salicylsäure wurde eine Aufarbeitungsmethode und eine HPLC/DAD-Methode vorgestellt. Eine in der Literatur (LAZARUS ET AL. 1999) beschriebene NP-HPLC/DAD-Methode konnte nach entsprechender Modifikation zur Analyse der Procyanidin-Zusammensetzung verschiedener Frucht- und Gemüseprodukte eingesetzt werden. Aufgrund der Fließmittelauswahl ist sie bereits bestens zum Anschluss an eine MS geeignet und kann daher zur Strukturaufklärung der Procyanidine und vermutlich auch anderer Strukturen höherer Molekülmasse wie Alterungs- und Bräunungspigmenten in Frucht- und Gemüseprodukten eingesetzt werden.

7.2 Bestimmung der antioxidativen Kapazität (TEAC-Methode)

Zur Untersuchung der antioxidativen Kapazität wurde die Originalmethode von MILLER ET AL. 1993 modifiziert. In der entsprechenden Modifikation wurde der Material-, Zeit- und Arbeitsaufwand i. Vgl. zur Originalmethode deutlich reduziert. Ebenso konnte durch Entfernen und Ersetzen des Katalysators Metmyoglobin durch Kaliumpersulfat erreicht werden, dass mit dieser Modifikation nun auch stark alkoholhaltige Proben wie Spirituosen oder alkoholische Fruchtextrakte vermessen

werden können. Die Methode liefert dabei in der hier vorgestellten Modifikation leicht höhere TEAC-Werte als die Originalmethode (ca. 10% im Mittel). Die Analysenwerte können daher immer nur innerhalb eines Labors verglichen werden und nicht zwischen zwei verschiedenen Labors. Es sei denn, beide verwenden den gleichen Test. Eine internationale Standardisierung dieser häufig verwendeten Methode erscheint äußerst wichtig.

7.3 Polyphenolzusammensetzung von Weißweinen

Die Polyphenolzusammensetzung von Weißweinen ist stark von der verwendeten Rebsorte, dem Jahrgang und der Herstellung abhängig (vgl. 7.4). Dabei ergeben sich keine konstanten Verhältnisse bestimmter Polyphenole zueinander, wie dies bspw. bei den Anthocyanen im Rotwein der Fall ist. Der Einfluss der o.g. Größen wirkt sich zu stark auf die Polyphenole aus. Mittels einer Hauptkomponentenanalyse, die bei standardisierten Datensätzen von Müller-Thurgau und Silvaner (n=145) durchgeführt wurde, konnte zwar mit einer Erklärbarkeit von 75% die Abhängigkeiten der Polyphenole untereinander erklärt werden. Eine definitive Aussage über die Zugehörigkeit einer Rebsorte anhand ihres Polyphenolprofils ist damit jedoch nicht möglich. Dass die Synthese von Caftar- und Coumarsäure genetisch kontrolliert ist und daher, wie von BOURSIQUOT 1987 und RITTER 1994 beschrieben, zur taxonomischen Unterscheidung der Rebsorten herangezogen werden kann, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht verifiziert werden. Auch das von RITTER ET AL. 1994 in Rheingauer Riesling-Weinen gefundene Verhältnis dieser beiden Substanzen zueinander von 12,2 ($\pm 1,9$) konnte nicht bestätigt werden. In eigenen Untersuchungen lag das Verhältnis weit tiefer (8,3) und auch die Standardabweichung war mit $\pm 4,1$ weit größer. Hier machen sich oenologische Einflüsse vermutlich zu stark bemerkbar, als dass sich ein bestimmtes Verhältnis zweier einzelner Polyphenole zueinander über den Vinifikationsprozess hin erhalten bleiben könnte.

7.4 Einfluss der Herstellung auf die Polyphenole

Während der Weinherstellung besteht im Maischestadium das größte Potential an Polyphenolen und antioxidativer Kapazität. Jeder technologische Schritt im Zuge des Vinifikationsprozesses wie Mostvorklärung und Schönung führt zu einer Reduktion von Polyphenolen und antioxidativer Kapazität. Dabei reagieren die einzelnen Polyphenole sehr unterschiedlich auf die verschiedenen Verfahren und die eingesetzten Mittel sowie deren Mengen zur Klärung bzw. Schönung. Grundsätzlich ist zu bemerken, dass Rebsorten mit einem hohen Polyphenolgehalt in der Maische weniger empfindlich auf die verschiedenen technologischen Einflüsse reagieren. Bei Rebsorten, die genuin wenig Polyphenole mit sich bringen, kann in manchen Fällen eine verlängerte Maischestandzeit zu einer verbesserten Extraktion dieser Stoffe führen, so dass die Moste im Zuge des weiteren Herstellungsprozesses weniger oxidationsempfindlich sind bzw. weniger antioxidatives Potential durch die Vorklärungs- und Schönungsmaßnahmen verloren geht. Dabei ist zu beachten, dass auch hier die Rebsortenwahl eine wichtige Rolle spielt. Die Oenologie muss daher angemessen auf die jeweiligen Rebsorten und Polyphenolgehalte reagieren, um einen möglichst hohen Extraktion der Polyphenole im Maische-/Moststadium und ihren Erhalt im Vinifikati-

onsprozess vor dem Hintergrund der gesundheitlich positiven Effekte eines moderaten Weinkonsums zu erreichen. Die antioxidative Kapazität der Weine spielt dabei eine wesentliche Rolle, da Polyphenole neben ihres Beitrages zu Geschmack und Struktur des Weines auch beträchtlich zum oxidativen Schutz des Produktes und damit auch zur gesundheitlichen Wirkung beitragen. Der Erhalt dieser natürlichen Antioxidantien erscheint daher insbes. im Hinblick auf eine längere Lagerfähigkeit der Weine (hohe Qualitätsstufen) besonders empfehlenswert.

7.5 Resveratrol in deutschen und ungarischen Weinen

Es konnte gezeigt werden, dass deutsche Weine - auch im internationalen Vergleich – recht viel Resveratrol enthalten. Das dominierende Isomer in den deutschen Rotweinen war dabei das *cis*-Piceid. In den Rotweinen konnten max. 13,2 mg/L bzw. 2,7 mg/L an *trans*-Resveratrol bzw. -Piceid und max. 2,8 mg/L bzw. 10,7 mg/L für *cis*-Resveratrol bzw. -Piceid nachgewiesen werden. Hierbei zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit von der Rebsorte. Insbes. Weine aus der Burgunder-Familie (Spätburgunder, Lemberger und Samtrot) wiesen sehr hohe Konzentrationen auf. In den Weißweinen wurde deutlich weniger Resveratrol gefunden; das dominierende Isomer war dabei das *trans*-Piceid, das in Konzentrationen von bis zu 4,1 mg/L auftrat.

In ungarischen Weinen wurde doppelt soviel Resveratrol wie in den deutschen Weinen gefunden. Entscheidend hierfür sind die Auswahl der Rebsorten sowie die bessere Extraktion dieser Stoffe während der Herstellung durch eine verlängerte Maischestandzeit. Dabei werden auch andere Polyphenole besser extrahiert, so dass bei den ungarischen Weinen FOLIN-Werte von bis zu 1725 mg/L und TEAC-Werte von bis zu 10,8 mmol/L erreicht wurden; Werte, die sonst nur von Rotweinen bekannt sind. Die ungarischen Weine könnten damit mit manchen Rotweinen durchaus bzgl. der vermuteten gesundheitlichen Wirkung konkurrieren und zeigen damit, dass sich gesunder Weinkonsum nicht nur auf den Rotwein beschränken muss. Bei entsprechend verändertem Herstellungsverfahren könnten auch bei deutschen Rebsorten evtl. weit höhere Polyphenolgehalte und antioxidative Kapazitäten erreicht werden, so dass hierdurch eine ernst zu nehmende Konkurrenz für die Rotweine entstünde, ohne dass dabei die so gefürchteten Nebenwirkungen wie Bittergeschmack oder Nachbräunung auftreten müssten.

Gemäß der Literatur konnte in Weinen aus Trauben mit hohem *Botrytis cinerea*-Befall deutlich weniger Resveratrol nachgewiesen werden als in Weinen aus gesunden Trauben. Die Vermutung, dass Weine höherer Qualitätsstufen zwangsläufig auch mehr Resveratrol aufweisen (LOIBL 1999), konnte daher nicht bestätigt werden.

7.6 Resveratrol in deutschen Traubensäften

Aufgrund der fehlenden Maischegärung (Rotwein) bzw. unterschiedlichen Herstellung (Weißwein) sind Traubensäfte i. Vgl. zu Weinen ärmer an Resveratrol. Im Schnitt wurden in Weinen das Zehnfache der Konzentration von Traubensäften gemessen. Bei den roten Traubensäften zeigte sich wie bei den Weinen eine Abhängigkeit des Resveratrol-Gehaltes von der Rebsorte.

Der Vergleich der antioxidativen Kapazität, des Polyphenolgehaltes und der – zusammensetzung rebsortenreiner Traubensäfte und von Handelsproben zeigte, dass

die Handelsproben deutlich weniger Polyphenole und antioxidative Kapazität besitzen. Hinsichtlich des Anthocyangehaltes wiesen sie etwa nur ein Drittel der Konzentration der selbsthergestellten rebsortenreinen Säfte auf. Es wurde gefolgert, dass die roten Säfte des Handels vermutlich mit weißem Traubensaft verschnitten sind. Es wurde eine Methode vorgestellt, mittels derer es möglich ist, den Verschnitt evtl. über die genannten Analysenparameter (Polyphenolgehalt nach HPLC und FOLIN sowie TEAC-Wert) nachzuweisen. Allerdings ist noch die Aufnahme einer größeren Datenbank vonnöten, um etwaige Abweichungen der einzelnen Rebsorten statistisch besser absichern zu können.

Für die Fruchtsaftindustrie konnten Empfehlungen zur Produktion polyphenolreicherer und stärker antioxidativer Säfte, als sie bislang im Handel sind, gegeben werden. Bei entsprechender Wahl der Rebsorte und des Herstellungsverfahrens konnten im Rahmen dieser Arbeit Traubensäfte hergestellt werden, deren Polyphenolgehalt und antioxidative Kapazität die von Rotweinen um ein weites übertraf. Solche Traubensäfte könnten damit eine alkoholfreie Alternative zum „gesunden moderaten Weinkonsum“ darstellen, die aufgrund des fehlenden Alkohols auch für Kinder, Abstinenzler und Menschen mit Leberkrankheiten zugänglich wäre.

7.7 Salicylsäure in deutschen Mosten und Weinen

Die Gehalte deutscher Weine an Salicylsäure sind gering. Keiner der untersuchten Weine enthielt mehr als 0,43 mg/L. Das Spritzen von Weintrauben mit Salicylsäure zur Erzeugung der sog. *Systemic Acquired Resistance* führte in keinem der untersuchten Moste oder Weine zu einer Erhöhung der nativen Salicylsäure-Gehalte. Die von MULLER UND FUGELSANG 1994 publizierten hohen Gehalte amerikanischer Weine (bis 21,5 mg/L) gehen vermutlich sowohl auf die von ihnen durchgeführte Analyse der Gesamt-Salicylsäure als auch die Untersuchung einer größeren Anzahl von Weinen der Art *Vitis berlandieri* zurück, die von Hause aus mehr Salicylsäure besitzt als *Vitis vinifera*.

7.8 Polyphenole in Traubenkernölen

Traubenkernöle sind aufgrund ihrer Herstellungsweise und der schlechten Löslichkeit von Phenolen im Öl recht arm an Polyphenolen und damit auch an Procyanidinen und antioxidativer Kapazität. I. Vgl. mit einem selbst hergestellten Traubenkernextrakt wurden nur maximal 0,3% des Gesamtphenolgehaltes, 0,5% der antioxidativen Kapazität und 7,2% der in den Traubenkernen potentiell enthaltenen Proanthocyanidine in das Öl extrahiert. Ob der entsprechende Gehalt jedoch durch einen in die Flasche eingebrachten Bodensatz an Traubenkernschrot während der Standzeit im LEH und beim Verbraucher gesteigert werden könnte, bleibt, ebenso wie Untersuchungen hinsichtlich der Lager- und Geschmacksstabilität dieser Öle, allerdings noch Ziel weiterer Untersuchungen.

8 Summary

Aim of this study was the development of analytical methods to investigate polyphenols (especially resveratrol and –derivatives, salicylic acid and procyanidins) in musts, grape juices, wines, and grape seed oils, and the modification of a method to determine the antioxidative capacity.

The contents of white wines from different origins, varieties and technology on polyphenols and antiiodative capacity were to be investigated and compared. Within the scope of this study it was focussed on probable variety-typical “polyphenol ratios”. Different technologies werde analyzed on their influence on polyphenols.

German and Hungarian wines were to be investigated on their content on resveratrol and ist derivatives.

It was to be shown if a blending of red grape juices with white ones could be proven by using the resveratrol “profile”.

The influence of salicylic acid spraying in the vineyard on the salicylic acid content of musts and wines was to be analyzed.

Grape seed oils were to be analyzed on their content on procyanidins.

8.1 Polyphenol Analysis

For the analysis of the most important polyphenols the HPLC/PDA method, RECHNER ET AL. 1998, could be established. Furthermore, two HPLC/PDA methods for the analysis of *trans*-resveratrol and the most common resveratrol derivatives could be developed. For the investigation of the polyphenolic composition and the resveratrol-derivatives no sample preparation was done to avoid discriminations during reconditioning. One HPLC/PDA method was developed for the analysis of salicylic acid in musts and wines. After modifying a published NP-HPLC/PDA method (LAZARUS ET AL. 1999) this method was used to study the procyanidin composition of fruit and vegetable products. Because of the chosen mobile phases, it is best suited to combine it with a mass spectrometer to study the structures of yet unknown procyanidins and aging and browning components in fruit and vegetable products.

8.2 Investigation of the Antioxidative Capacity (TEAC-Test)

For the investigation of the antioxidative capacity the original method (MILLER ET AL. 1993) was modified. The expenditure of chemicals, time, and labor was reduced. The substitution of metmyoglobin through potassium persulfate made it possible to measure the antioxidative capacity of distilled spirits as well as of alcoholic fruit and vegetable extracts.

In this modification the TEAC test provides slightly higher values than the original method (mean: 10% more). Values can only be compared within one laboratory but not between different labs except when they use the same modification.

8.3 Polyphenolic Composition of White Wines

The polyphenolic composition of white wines is strongly dependent upon the varieties used and form of technology. Using principal component analysis, which was carried out on standarized data of Müller-Thurgau and Silvaner (n=145), the dependency of the polyphenols could be explained in 75% of the cases. A definite classifica-

tion of white varieties by their polyphenolic profile could not to be achieved in this study.

Studies by BOURSIQUOT 1987 and RITTER 1994 and their conclusion, that the synthesis of caftaric and coutaric acid is genetically controlled and, thus, can be used for the taxonomic identification of the grape varieties, could not be verified within the scope of this study. However, this could not be proven as well as the fact that Riesling wines from the "Rheingau" region show a distinctive ratio of 12.2 (± 1.9) for these two components. In this study the ratio was about 8.3 and the standard deviation was much higher (± 4.1). Probably, the influence of enological technologies is again too high, to keep the ratio of two polyphenols constant.

8.4 Influence of Technology on Polyphenols

The highest potential of polyphenols and antioxidative capacity could be found in the mash. Every technological step during winemaking leads to a reduction of polyphenols and antioxidative capacity. Individual polyphenol's reaction to the process of clarification and fining fluctuates highly, depending on the substances used and its volume. Generally, varieties with high polyphenolic concentrations in the mash are less sensitive to technological influences. Varieties with natively low polyphenolic concentrations can be brought up through prolonged mash contact, which leads to lower losses of antioxidative capacity through clarification and fining technologies, and oxidative processes. The important role varieties' choice must not be forgotten. Therefore, the enology has to react appropriately on the chosen variety and the polyphenolic content achieving a maximum of extraction and preservation of the polyphenols during winemaking, especially in regards to the possible health benefits from moderate wine consumption. The antioxidative capacity plays a distinctive role in this field, because beside the contribution of the polyphenols to taste and sensorial structure of the wines they also considerably increase the antioxidative conservation and the possible health benefit of the product. Receipting of these natural antioxidants for a better aging stability (high quality wines) is therefore highly recommended.

8.5 Resveratrol in German and Hungarian Wines

German wines contain rather high amounts on resveratrol. The dominant isomer in German wines was *cis*-piceid. In red wines a maximum of 13.2 mg/L and 2.7 mg/L of *trans*-resveratrol and -piceid, respectively, and a maximum of 2.8 mg/L and 10.7 mg/L for *cis*-resveratrol and -piceid, respectively, could be found. The resveratrol content was strongly dependent on the variety. Especially varieties from the Pinot noir-family (Pinot noir, Lemberger, Samtrot) show high resveratrol concentrations. In white wines the concentrations were much lower. The dominant form was the *trans*-piceid, which was found in concentrations up to 4.1 mg/L.

In Hungarian wines the resveratrol-concentration was twice higher compared to the German wines. The choice of the variety and the better extraction of these substances during winemaking (prolonged skin contact with the mash) are decisive. Other polyphenols too can be better extracted. In some cases the FOLIN-value was 1725 mg/L, and the TEAC-value 10.8 mmol/L. These have been reported only for

the red wines, but not for white wines. In regards to the health benefits of red wine consumption the white wines from Hungary can compete red ones. This proves, that health benefits of wine are not restricted to red wines. Modifying the production technology could also lead to higher polyphenol content and antioxidative capacities in German wines, so that they could compete with red wines, too, without the risk of the “dreaded” side-effects like bitter taste and browning reactions.

According to the literature the amounts of resveratrol in wines from *botrytized* grapes were much lower than in wines from healthy grapes. The supposition, that high quality wines inevitably contain higher resveratrol amounts (LOIBL 1999), could therefore not be proven.

8.6 Resveratrol in Grape Juices

Compared to wines grape juices contain much lower amounts of resveratrol because of the different production technology. Generally, the wines contained ten times more resveratrol. In the red grape juices the resveratrol content was again dependent on the grape variety as described earlier for wine.

Comparing the antioxidative capacity, the polyphenol content and composition of variety pure juices with commercially available ones, it was shown, that the commercial samples contained quite lower amounts on polyphenols and antioxidative capacity. Concerning the anthocyanin content they only had one third of the concentration of the variety pure self-produced juices. The red commercial juices were thus regarded as blended with white juice. The presented method can be used to prove a blending, but more research has to be done to establish probable differences of the single varieties in the parameters analyzed.

The fruit juice companies could be advised to produce juices with higher polyphenol content and antioxidative capacity, than previously available on the market. During the course of this study, through the right choice of variety and technology grape juices could be produced, in which the polyphenol content and the antioxidative capacity were much higher than in red wines. Such produced grape juices could thus provide the same healthy benefits as wines, while as alcohol-free alternatives, they could also be accessible to children, abstinent and those with liver disorder.

8.7 Salicylic Acid in German Musts and Wines

The contents of German wines on salicylic acid are quite low. None of the wines analyzed contained more than 0.43 mg/L. Spraying the grapes with salicylic acid solutions to induce the so called “*systemic acquired resistance*” did not increase the native salicylic acid content in must and wine. The high values of American wines, as shown in an 1994 publication by MULLER AND FUGELSANG, could be the result of the total amount of salicylic acid content on one hand, and the fact, that they mainly analyzed wines from *Vitis berlandiery* grapes, which natively contain more salicylic acid than *Vitis vinifera*.

8.8 Procyanidins in Grape Seed Oils

As a result of the production technology grape seed oils contain low amounts on polyphenols (procyanidins) and antioxidative capacity. In comparison, from a self-

produced grape seed extract only 0.3% of the total polyphenols, 0.5% of the antioxidative capacity, and 7.2% of the procyanidins are extracted into the oil. The content of the oils could eventually be increased by adding some of the grind in the bottle. However, further studies are necessary to establish the influences of these additives.

Literaturverzeichnis

- Adrian M, Rajaei H, Jeandet P, Veneau J, Bessis R (1998) Resveratrol oxidation in *Botrytis cinerea* conidia. *Phytopathology* **88**/5, 472-76
- Adrian M, Jeandet P, Douillet-Breuil AC, Tesson L, Bessis R (2000) Stilbene Content of Mature *Vitis vinifera* Berries in Response to UV-C Elicitation. *J. Agric. Food Chem.* **48**, 6103-05
- Andlauer W, Kolb J, Siebert K, Fürst P (2000) Assessment of resveratrol bioavailability in the perfused small intestine of the rat. *Drugs Exptl. Clin. Res.* **XXVI** (2), 47-55
- Arimoto-Kobayashi S, Sugiyama C, Harada N, Takeuchi M, Takemura M, Hayatsu H (1999) Inhibitory effects of beer and other alcoholic beverages on mutagenesis and DNA adduct formation induced by several carcinogens. *J. Agric. Food Chem.* **47**, 221-230
- Ashby J, Tinwell H, Pennie W, Brooks AN, Beresford N, Sumpter JP (1999) Partial and weak oestrogenicity of the red wine constituent resveratrol: consideration of its superagonist activity in MCF-7 cells and its suggested cardiovascular protective effects. *J. Appl. Tox.* **19**/1, 39-45
- Baderschneider B, Luthria D, Waterhouse AL, Winterhalter P (1999) Antioxidants in white wine (cv. Riesling): I. Comparison of different testing methods for antioxidant activity. *Vitis* **38**, 127-131
- Baderschneider B, Winterhalter P (2000) Isolation and Characterization of Novel Stilbene Derivatives from Riesling Wine. *J. Agric. Food Chem.* **48**, 2681-86
- Baraldi PG, Simoni D, Manfredini S, Menziani E (1983) Preparation of 3,4-Dihydroxy-1-benzeneethanol: A Reinvestigation. *Liebigs Ann. Chem.* **83**, 684-86
- Bavaresco L, Fregoni C, Trevisan M, Fortunati P (2000) Effect of Cluster Stems on Resveratrol Content in Wine. *Ital. J. Food Sci.* **12**/1, 103-08
- Beart JE, Lilley TH, Haslam E (1985) Polyphenol interactions. Part 2. Covalent binding of Procyanidins to proteins during acid-catalysed decomposition; observations on some polymeric proanthocyanidins. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.*, 1439-1443
- Belitz HD, Grosch W (1992) in *Lehrbuch der Lebensmittelchemie.* **4. Aufl.**, Springer Verlag Berlin, S. 756-762
- Benavente-García O, Castillo J, Lorente J, Ortuno A, Del Rio JA (2000) Antioxidant activity of phenolics extracted from *Olea europaea* L. leaves. *Food Chem.* **68**, 457-62
- Benezra C (1990) Polyphenol-protein interactions and contact dermatitis. *Bulletin de Liaison, Groupe Polyphénols JIEP XIV*, Straßburg
- Benthath A, Ruzsnyak S, Szent-György A (1936) Vitamin nature of flavones. *Nature*, 798 ff.
- Benthath A, Ruzsnyak S, Szent-György A (1937) Vitamin P. *Nature*, 326 ff.
- Bitsch I, Shahrzad S, Borsch C (1997) Absorption and metabolism of gallic acid after oral application in humans. Exerts this plant derived phenolic acid antioxidant activity in vivo? in *Polyphenols in food - Proceedings of a European COST concerted action scientific workshop*, Armadò R, Andersson H, Bardócz S, Serra F (Eds.), Aberdeen, Scotland, 195-198
- Bjeldanes LF, Chang GW (1977) Mutagenic activity of quercetin and related compounds. *Science* **197**, 577-578
- Blaut M (1997) in *Jahresbericht 97-98*, Deutsch. Inst. f. Ernährungsforschung, Potsdam-Rehbrücke

- Block G, Patterson B, Subar A (1992) Fruit and vegetable and cancer prevention. A review of the epidemiological evidence. *Nutr. Cancer* **18**, 12-29
- Blois MS (1958) Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. *Nature* **181**, 1199-1200
- Böhles HJ (1991) Radikalerkrankungen – die Bedeutung von Sauerstoffradikalen für die klinische Medizin. *Z. Geriatrie* **4**, 358-372
- Böhm H, Boeing H, Hempel J, Raab B, Kroke A (1998) Flavonole, Flavone und Anthocyane als natürliche Antioxidantien der Nahrung und ihre mögliche Rolle bei der Prävention chronischer Erkrankungen. *Z. Ernährungswiss* **37**, 147-163
- Bokisch M (1993) in *Nahrungsfette und –öle*. Eugen Ullmer Verlag Stuttgart, S. 252 ff.
- Boursiquot JM (1987). Contribution à l'étude des esters hydroxycinnamoytartriques chez le genre *Vitis*. Recherche d'application taxonomique. Thèse Doct. Ing. ENSA Montpellier (Frankreich)
- Boyle JA, Hsu L (1990) *Am. J. Enol. Vitic.* **41**, 43-47
- Brennan M (1998) Mitochondrial Enzyme Catalyzes Varied Research. *C & EN*, Feb. **23**, 59-61
- Breuil AC, Adrian M, Pirio N, Meunier P, Bessis R, Jeandet P (1998) Metabolism of Stilbene Phytoalexins by *Botrytis cinerea*: 1. Characterization of a Resveratrol Dehydrodimer. *Tetrahydron Letters* **39**, 537-40
- Briese V (1998) Ernährungsfaktoren und Mammakarzinom - Phytoöstrogene als potentiell protektive Substanzen. *Ernährungs-Umschau* **45/12**, 435-439
- Burns J, Gardner PT, O'Neil J, Crawford S, Morecroft I, MacPhail DB, Lister C, Matthews D, MacLean MR, Lean MEJ, Duthie GG, Crozier A (2000) Relationship among Antioxidant Activity, Vasodilation Capacity, and Phenolic Content of Red Wines. *J. Agric. Food Chem.* **48**, 220-30
- Butler LG, Rogler JC (1992) Biochemical mechanisms of the antinutritional effects of tannins. in: *Phenolic compounds in food and their effects in health I*, Ho CT, Lee CV, Huang MT (Eds.), American chemical society, Washington D.C., 298
- Cao G, Alessio HM, Culter RG (1993) Oxygen-radical absorbance capacity assay for antioxidants. *Free Radical Biol Med.* **14**, 303-311
- Capasso R, Evidente A, Avolio S, Solla F (1999) A Highly Convenient Synthesis of Hydroxytyrosol and Its Recovery from Agricultural Waste Waters. *J. Agric. Food Chem.* **47**, 1745-1748
- Carando S, Teissedre PL, Cabanis J (1999) Estimation of catechins and procyanidins intake relative to a moderate and regularly consumption of red wine in France. *BULL. OIV* **72**, 815-816, 72-86
- Caroll KK, Guthrie N, So FV, Chambers AF (1998) Anticancer properties of flavonoids, with emphasis on citrus flavonoids. in: *Flavonoids in health and disease*. Rice-Evans CA, Packer L (Eds.) Marcel Dekker Inc., New York, 437-446
- Castellari M, Spinabelli U, Riponi C, Amati A (1998) Influence of some technological practices on the quantity of resveratrol in wine. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **206**, 151-55
- Castillo J, Benavente-García O, Lorente J, Alcaraz M, Redondo A, Ortuno A; Del Rio JA (2000) Antioxidant Activity and Radioprotective Effects against Chromosomal Damage Induced in Vivo by X-Rays of Flavanol-3-ols (Procyanidins) from Grape Seeds (*Vitis vinifera*): Comparative Study versus Other Phenolic and Organic Compounds. *J. Agric. Food Chem.* **48/5**, 1738-1745

- Cheynier V, Osse C, Rigaud J (1988) Oxidation of Grape juice phenolic compounds in model solutions. *J. Food Sci.* **53**, 1729-1732
- Cheynier V, Rigaud J, Souquet JM, Barillière JM, Moutounet M (1989) Effect of pomace contact and hyperoxidation on the phenolic composition and quality of Grenache and Chardonnay wines. *Am. J. Enol. Vitic.* **40**, 36-42
- Cheynier V, Rigaud J, Moutounet M (1990) Oxidation kinetics of trans-caffeoyltartrate and its glutathione derivatives in grape musts. *Phytochem.* **29**, 1751-53
- Cheynier V, Da Silva JMR (1991) Oxidation of grape procyanidins in model solutions containing trans-caftaric acid and Polyphenol Oxidase. *J. Agric. Food Chem.* **39**, 1047-1049
- Cheynier V, Masson G, Rigaud J, Moutounet M (1993) Estimation of must oxidation during processing in Champagne. *Am. J. Enol. Vitic.* **44**, 393-99
- Choudhury R, Srail SK, Debnam E, Rice-Evans CA (1999) Urinary excretion of hydroxycinnamates and flavanoids after oral and intravenous administration. *Free Rad. Biol. Med.* **27** (3-4), 278-86
- Cook NC, Samman S (1996) Flavonoids – chemistry, metabolism, cardioprotective effects, and dietary sources. *Nutritional Biochemistry* **7**, 66-76
- Creasy LL, Coffee M (1988) Phytoalexin production potential of grape berries. *J. Am. Soc. Hortic.* **113**, 230-34
- Da Silva JMR, Rigaud J, Cheynier V, Cheminat A, Moutounet M (1991) Procyanidin dimers and trimers from grape seeds. *Phytochemistry* **4**, 1259-1264
- Da Silva JMR, Belchior AP, Spranger MI, Bourseix M (1992) Oligomeric procyanidins of three grapevine varieties and wines from Portugal. *Sci. Alim.* **12**, 223-37
- Dercks W, Creasy LL (1989) Influence of foseyl-Al on phytoalexin accumulation in the *Plasmopara viticola*-grapevine interaction. *Physiol. Mol. Plant Pathol.* **34**, 203-13
- De Rijke YB, Demacker PNM, Assen NA, Sloots LM, Katan MB, Stalenhoef AFH (1996) Red wine consumption does not affect oxidizability of low-density lipoprotein in volunteers. *Am. J. Clin. Nutr.* **63**, 329-334
- Dietrich H (1995) Die Polyphenole des Weins im Spannungsfeld technologischer und gesundheitlicher Aspekte. *4. Int. Symp. Innovationen in der Kellerwirtschaft*, Intervitis, Stuttgart, 244-252
- Dietrich H (1997) "Weininhaltsstoffe und deren gesundheitliche Bedeutung", *Geisenheimer Forum*, 1.-3. September 1997, Geisenheim/Germany
- Dietrich H, Pour Nikfardjam M, Patz CD (1999) Bedeutung und Vorkommen von Resveratrol in Rot- und Weißweinen. *DEUTSCHES WEINBAU-JAHRBUCH* **50** 221-30
- Disler PB, Lynch SR, Charlton RW, Torrance JD, Bothwell TH, Walker RB, Mayet F (1975) The effect of tea on iron absorption. *Gut* **16**, 193-200
- Dittrich HH (1987) in *Mikrobiologie des Weines*. 2. Aufl., Verlag Eugen Ullmer/Stuttgart
- Douillet-Breuil AC, Jeandet P, Adrian M, Bessis R (1999) Changes in the phytoalexin content of various *Vitis* spp. in response to ultraviolet C elicitation. *J. Agric. Food Chem.* **47** 4456-4461
- Drahos L, Vas G, Gál L, Dobó A, Vékey K (1998) Determination of *trans*-Resveratrol in Hungarian wines without sample preparation using LC-MS method with APCI

- ionisation and negative ion detection. *Ta-gungsband Symposium Riva del Garda*, 1998
- Drawert F, Leupold G, Lessing V, Kerényi Z (1976) Gaschromatographische Bestimmung der Inhaltsstoffe von Gärungsge-tränken. VI. Quantitative gaschromato-graphische Bestimmung von Neutralstof-fen (Kohlenhydraten) und phenolischen Verbindungen in Tokajer Weinen. *Z. Le-bensm. Unters. Forsch.* **162**, 407-14
- Ducrot PH, Kollmann A, Bala AE, Majira A, Kerhoas L, Delorme R, Einhorn J (1998) Cyphostemmins A-B, two new anti-fungal oligostilbenes from *Cyphostemma crotalarioides* (Vitaceae). *Tetrahydron Letters* **39**, 9655-58
- Duncan MW, Smythe GA (1982) *Lancet* **1**, 904
- Dunnick JE, Hailey JR (1992) Toxicity and carcinogenicity studies of quercetin, a natural component of food. *Fund. Appl. Toxicol.* **19**, 423-431
- Durner J, Shah J, Klessig DF (1997) Sali-cylic acid and disease resistance in plants. *trends in plant science* **2/7**, 266-74
- DuthieGG, Pedersen MW, Gardner PT, Morrice PC, McJenkinson A, McPhail DB, Steele GM (1998) The effect of whisky and wine consumption on total phenol content and antioxidant capacity of plasma from healthy volunteers. *Eur. J. Clin. Nut.* **52**, 733-36
- Ector BC, Magee JB, Hegwood CP, Coign MJ (1996) Resveratrol concentration in *Muscadine* berries, juice, pomace, purees, seeds and wines. *Am. J. Enol. Vitic.* **47/1**, 57-62
- Eder R, Wendelin S, Barna J (1990) Auf-trennung der monomeren Rotweantho-cyane mittels Hochdruck- flüssig-keitschromatographie (HPLC) – Metho-denvergleich und Vorstellung einer neuen Methode. *Mitt. Klosterneuburg* **40**, 68-75
- Eder R, Wendelin S, Barna J (1994) Klas-sifizierung von Rotweinsorten mittels Anthocyananalyse. 1. Mitteilung: Anwen-dung multivariater statistischer Methoden zur Differenzierung von Traubenproben. *Mitt. Klosterneuburg* **44**, 201-212
- Escribano-Bailón MT, Guerra MT, Rivas-Gonzalo JC, Santos-Buelga C (1995) Pro-anthocyanidins in skins from different gra-pe varieties. *ZLUF* **200**, 221-224
- Ferrarini R, Zironi R, Buiatti S, Celotti E (1991) Studio delle applicazioni nella chia-rifica e nella stabilizzazione dei mosti d'uva e dei vini. *Vignevini* **11**, 63-67
- Fogliano V, Verde V, Randazzo G, Ritieni A (1999) Method for measuring antioxi-dant activity and its application to monitor-ing the antioxidant capacity of wines. *J. Agric. Food Chem.* **47**, 1035-1040
- Forkmann G (1993) Biosynthesis of fla-vonoids. In: *Polyphenolic phenomena*, Scalbert A (Ed.), INRA Editions, Paris, 65-71
- Frankel EN, German JB, Davis PA (1992) Headspace gas chromatography to deter-mine human low-density oxidation. *Lipids* **27**, 1047-1051
- Frankel EN, Kanner J, German JB, Parks E, Kinsella JE (1993) Inhibition of oxida-tion of human low-density lipoprotein by phenolic substances in red wine. *Lancet* **341**, 454-457
- Frankel E, Waterhouse AL, Teissedre P-L (1995) Principal phenolic phytochemicals in selected California wines and their anti-oxidant activity in inhibiting oxidation of human low-density lipoproteins. *J. Agric. Food Chem.* **43**, 890-894
- Frankel EN, Bosanek CA, Meyer AS, Sil-liman K, Kirk LL (1998) Commercial Grape Juices Inhibit the in Vitro Oxidation of Human Low-Density Lipoproteins. *J. Agric. Food Chem.* **46**, 834-38

- Fuhrman B, Lavy A, Aviram M (1995) Consumption of red wine with meals reduces the susceptibility of human plasma and low-density lipoprotein to lipid peroxidation. *Am. J. Clin. Nutr.* **61**, 549-554
- Fuleki T, Ricardo da Silva JM (1997) Catechin and Procyanidin Composition of Seeds from Grape Cultivars Grown in Ontario. *J. Agric. Food Chem.* **45/4**, 1156-1160
- Gao L, Girard B, Mazza G, Reynolds AG (1997) Changes in anthocyanins and color characteristics of Pinot Noir wines during different vinification processes. *J. Agric. Food Chem.* **45**, 2003-2008
- Gardner PT, McPhail DB, Crozier A, Duthie GG (2000) Electro spin resonance spectroscopic assessment of the contribution of quercetin and other flavonols to the antioxidant capacity of red wines. *J. Sci. Food Agric.* **79**, 1011-14
- Gaspar J, Laires A, Monteiro M, Laureano O Ramos E, Rueff J (1993) Quercetin and the mutagenicity of wines. *Mutagenesis* **8**, 51-55
- Gaziano JM, Buring JE, Breslow JL, Goldhaber SZ, Rosner B, VanDenburgh M, Willett W, Hennekens CH (1993) Moderate alcohol intake, increased levels of high-density lipoprotein and its subfractions, and decreased risk of myocardial infarction. *N. Engl. J. Med.* **329/25**, 1829-1834
- Gehm BD, McAndrews JM, Chien P-Y, Jameson JL (1997) Resveratrol, a polyphenolic compound found in grapes and wine, is an agonist for the estrogen receptor. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **94**, 14138-14143
- Ghiselli A, Serafini M, Maiani G, Azzini E, Ferro-Luzzi A (1994) A fluorescence-based method for measuring total plasma antioxidant capability. *Free Rad. Biol. Med.* **18**, 29-36
- Goldberg DM, Karumanchiri A, Ngu E, Diamandis EP, Yan J, Soleas GJ (1994) A direct GC-MS assay for *cis*-resveratrol and a preliminary evaluation of its concentration in wines from various countries. *Am. J. Enol. Vitic.* **45**, 364
- Goldberg DM, Hahn SE, Parkes JG (1995a) Beyond alcohol: Beverage consumption and cardiovascular mortality. *Clin. Chim. Acta* **237**, 155-187
- Goldberg DM, Yan J, Ngu E, Diamandis EP, Karumanchiri A, Soleas G, Waterhouse AL (1995b) A global survey of trans-Resveratrol concentrations in commercial wines. *Am. J. Enol. Vitic.* **46/2**, 159-165
- Goldberg DM (1998) persönliche Mitteilung
- Goldberg DM, Karumanchiri A, Soleas GJ, Tsang E (1999) Concentrations of Selected Polyphenols in White Commercial Wines. *Am. J. Enol. Vitic.* **50/2**, 185-93
- Goldberg DM (2000) persönliche Mitteilung
- Gu X, Creasy LL, Kester A, Zeece MG (1999) Capillary Electrophoretic Determination of Resveratrol in Wine. *J. Agric. Food Chem.* **47/8**, 3223-27
- Guo C, Cao G, Sofic E, Prior RL (1997) High-Performance Liquid Chromatography coupled with coulometric array detection of electroactive components in fruits and vegetables: relationship to oxygen radical absorbance capacity. *J. Agric. Food Chem.* **45**, 1787-1796
- Häberle M (1987) Salicylate und biogene Amine – natürliche Inhaltsstoffe von Nahrungsmitteln als Auslöser von Pseudoallergien. *Ernaehr. Umsch.* **34**, 287-96
- Hallberg L, Rossander L (1982) Effect of different drinks on the absorption of non-heme iron from composite meals. *Hum. Nutr. Appl. Nutr.* **36**, 116-123

- Hammerstone JF, Lazarus SA, Mitchell AE, Rucker R, Schmitz HH (1999) Identification of Procyanidins in Cocoa (*Theobroma cacao*) and Chocolate Using High-Performance Liquid Chromatography/Mass Spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* **47/2**, 490-96
- Harborne JB (1988) The flavonoids. *Chapman & Hall*, London
- Haslam E (1989) Plant polyphenols – vegetable tannins revisited. *Cambridge University Press*, Cambridge
- Hathway DW, Seakins JWT (1959) Hydroxystilbenes of *Eucalyptus wandoo*. *Biochem. J.* **72**, 369-74
- Heldt HW (1996) in *Pflanzenbiochemie*. Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg (Deutschland), 1. Aufl.
- Heinonen MI, Meyer AS, Frankel EN (1998) Antioxidative activity of Berry phenolics on Human Low-Density Lipoprotein and Liposome Oxidation. *J. Agric. Food Chem.* **46**, 4107-4112
- Hemingway RW (1989) In: *Chemistry and significance of condensed tannins*. Hemingway RW, Karchesy JJ (Eds.), *Plenum Press*, New York, 83-107
- Herrmann K (1993) Zur quantitativen Veränderung phenolischer Inhaltsstoffe bei der Gewinnung von Apfel- und Birnensäften. *Flüss. Obst* **60**, 7-10
- Hertog MGL, Feskens EJM, Hollman PCH, Katan MB, Kromhout D (1993) Dietary antioxidant flavonoids and risk of coronary heart disease. The Zutphen Elderly Study. *Lancet* **342**, 1007-1011
- Hertog MGL (1998) Quercetin in foods, cardiovascular disease, and cancer. in: *Flavonoids in health and disease*. Rice-Evans CA, Packer L (Eds.) *Marcel Dekker Inc.*, New York, 447-467
- Hess M (1999) Einfluss unterschiedlicher Mostvorklärungen auf die spätere Weinqualität. *Diplomarbeit* Fachhochschule Wiesbaden/Geisenheim
- Hollman PCH, de Vries JHM, van Leeuwen SD, Mengelers MJB, Katan MB (1995) Absorption of dietary quercetin glycosides and quercetin in healthy ileostomy volunteers. *Am. J. Clin. Nutr.* **62**, 1276-1282
- Hollman PCH, Katan MB (1998) Absorption, Metabolism, and Bioavailability of flavonoids. in: *Flavonoids in health and disease*. Rice-Evans CA, Packer L (Eds.) *Marcel Dekker Inc.*, New York, 483-522
- Hoos G, Blaich R (1988) Metabolism of Stilbene Phytoalexins in grapevines: oxidation of resveratrol in single-cell cultures. *Vitis* **27**, 1-12
- Huang SW, Frankel EN (1997) Antioxidant activity of tea catechin in different lipid systems. *J. Agric. Food Chem.* **45**, 3033-3038
- Huang SK, Lin M, Yu LN, Kong M (2000) Four Novel Oligostilbenes from the Roots of *Vitis amurensis*. *Tetrahydron Letters* **56**, 1321-29
- Huber H (1993) in: *Hewlett Packard - Good Laboratory Practice (GLP) – For HPLC, CE and UV/Vis-spectroscopy* Hewlett Packard Publications (4/1993)
- Hurrell RF (1990) The influence of polyphenol-containing beverages on iron absorption. *Bulletin de Liaison*, Groupe Polyphénols, JIEP XIV, Straßburg
- Hurrell RF, Reddy M, Cook JD (1997) Influence of polyphenol-containing beverages on iron absorption. In: *Polyphenols in food - Proceedings of a European COST concerted action scientific workshop.*, Armadò R, Andersson H, Bardócz S, Serra F (Eds.), Aberdeen, Scotland, 169-172
- Ikken Y, Morales P, Martinez A, Marin ML, Haza AI, Cambero MI (1999) Antimutagenic effect of fruit and vegetable

- extracts against N-Nitrosamines evaluated by the Ames test. *J. Agric. Food Chem.* **47**, 3257-3264
- Jang M (1997) Cancer chemopreventive activity of resveratrol, a natural product derived from grapes. *Science* **275**, 218-220
- Janssen K, Hollman PCH, Venema DP, Staveren WA van, Katan MB (1996) Determination of Acetylsalicylic Acid and Salicylic Acid in Foods, using HPLC with Fluorescence Detection. *J. Agric. Food Chem.* **44**, 1762-67
- Janssen K, Hollman PCH, Venema DP, Staveren WA van, Katan MB (1997) Salicylates in Foods. *Nutrition Reviews* **54/11**, 357-59
- Jaworski AW, Lee YC (1987) Fractionation and HPLC determination of grape phenolics. *J. Agric. Food Chem.* 257-259
- Jayatilake GS, Jayasuriya H, Lee ES (1993) Kinase inhibitors from *Polygonum cuspidatum*. *J. nat. Prod.* **56**, 1805-10
- Jeandet P, Bessis R, Gautheron B (1991) The Production of Resveratrol (3,5,4'-trihydroxystilbene) by Grape Berries in Different Developmental Stages. *Am. J. Enol. Vitic.* **42/1**, 41-46
- Jeandet P, Sbaghi M, Bessis R (1992) The production of resveratrol (3,5,4'-trihydroxystilbene) by grapevine in vitro cultures, and its application to screening for grey mould resistance. *J. Wine. Res.* **3**, 47-57
- Jeandet P, Bessis R, Sbaghi M, Meunier P, Trollat P (1995) Resveratrol content of Wines of different ages: Relationship with fungal disease pressure in the Vineyard. *Am. J. Enol. Vitic.* **46**, 1-4
- Kachru RB, Chako EK, Singh RN (1969) Physiological studies on dormancy in grape seeds (*Vitis vinifera*). *Vitis* **8**, 12-18
- Kanner J, Frankel EN, Granit R, German JB, Parks E, Kinsella JE (1994) Natural antioxidants in grapes and wines. *J. Agric. Food Chem.* **42**, 64-69
- Kansanen L, Mykkänen H, Törrönen (1995) Flavonoids and extracts of strawberry and black currant are inhibitors of the carcinogen-activating enzyme CYP1A1 in vitro. In: *Natural antioxidants and food quality in atherosclerosis and cancer prevention*. Kumpulainen JT, Salonen JT (Eds.) *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge, 386-388
- Kato Y, Ogino Y, Aoki T, Uchida K, Kawakishi S, Osawa T (1997) Phenolic antioxidants prevent peroxy-nitrite-derived collagen modification in vitro. *J. Agric. Food Chem.* **45**, 3004-3009
- Koga T, Moro K, Nakamori K, Yamakoshi J, Hosoyama H, Kataoka S, Ariga T (1999) Increase of antioxidative potential of rat plasma by oral administration of proanthocyanidin-rich extract from grape seeds. *J. Agric. Food Chem.* **47**, 1892-1897
- Kondo Y, Ohnishi M, Kawaguchi M (1999) Detection of lipid peroxidation catalyzed by chelated iron and measurement of antioxidant activity in wine by a chemiluminescence analyzer. *J. Agric. Food Chem.* **47**, 1781-1785
- Konowalchuk J, Speirs JI (1976) Antiviral activity of fruit extracts. *J. Food Sci.* **41**, 1013-17
- Kornitzer, U. in *Salicylsäure und Natriumcarbonat als Pflanzenschutzalternativen im Weinbau?*. Diplomarbeit Fachhochschule Wiesbaden/Germany (1998)
- Kovac V, Bourzeix M, Heredia N, Ramos T (1990) Étude des catechines et proanthocyanidols de raisins et vins blancs. *Rev. Franc. Oeno.* **125**, 7-14
- Kreava E, Andary C, Carbonneau A, Deloire A (1998) Salicylic acid treatment of grape berries retards ripening. *Vitis* **37/3**, 143-44

- Krinsky NI (1992) Mechanism of action of biological systems. *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* **200**, 248-54
- Krueger CG, Dopke NC, Treichel PM, Folts J, Reed JD (2000) Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry of Polygalloyl Polyflavan-3-ols in Grape Seed Extract. *J. Agric. Food Chem.* **48/5**, 1663-67
- Krupp O (1998) Gewinnung gesundheitlich relevanter Substanzen aus Traubenkernen. *Diplomarbeit* Fachhochschule Wiesbaden-Geisenheim
- Kubo M, Kimura Y, Shin H, Haneda T, Tani T, Namba K (1981) Studies on the antifungal substances of crude drug (II). On the roots of *Polygonum cuspidatum* Sieb. et Zucc. (*Polygonaceae*). *Shoyakugaku Zasshi* **35**, 58-61
- Kuo JM, Yeh DB, Sun Pan B (1999) Rapid photometric assay evaluating antioxidative activity in edible plant material. *J. Agric. Food Chem.* **47**, 3206-3209
- Lamikanra O, Grimm CC, Rodin JB, Inyang ID (1996) Hydroxylated stilbenes in selected american wines. *J. Agric. Food Chem.* **44**, 1111-1115
- Lamuela-Raventós RM, Waterhouse AL (1993) Occurrence of resveratrol in selected California wines by a new HPLC method. *J. Agric. Food Chem.* **4**, 521-523
- Lamuela-Raventós RM, Romero-Pérez AI, Waterhouse AL, Torre-Boronat MC de la (1995) Direct HPLC Analysis of *cis*- and *trans*-Resveratrol and Piceid Isomers in Spanish Red *Vitis vinifera* Wines. *J. Agric. Food Chem.* **43/2**, 281-283
- Lancaster JE (1992) Regulation of skin color in apples. *Critical reviews in Plant Science* **10**, 487-502
- Langcake P, Pryce RJ (1976) The production of resveratrol by *Vitis vinifera* and other members of the *Vitaceae* as a response to infection or injury. *Physiol. Plant Pathol.* **9**, 77-86
- Langcake P, Pryce RJ (1997a) The production of resveratrol and the viniferins by grapevine in response to ultraviolet irradiation. *Phytochemistry* **16**, 1193-96
- Langcake P, Pryce RJ (1997b) A new class of Phytoalexins from grapevines. *Experientia* **33**, 151-53
- Langcake (1981) Disease resistance of *Vitis* spp. and the production of the stress metabolites resveratrol, Σ -viniferin, α -viniferin, and pterostilbene. *Physiol. Plant Pathol.* **18**, 213-26
- Lapidot T, Harel S, Granit R, Kanner J (1998) Bioavailability of red wine anthocyanins as detected in human urine. *J. Agric. Food Chem.* **46**, 4297-4302
- Laranjinha J, Vieira O, Madeira VMC, Almeida LM (1995) Two related phenolic antioxidants with opposite effects on vitamin E content in low density lipoproteins oxidized by ferrylmyoglobin: consumption vs. regeneration. *Arch. Biochem. Biophys.* **323**, 373-381
- László G (2000) persönliche Mitteilung
- Lazarus SA, Adamson GE, Hammerstone JF, Schmitz HH (1999) High-performance liquid chromatography/mass spectrometry analysis of proanthocyanidins in foods and beverages. *J. Agric. Food Chem.* **47**, 3693-3701
- Lea AGH, Arnold GM (1978) The phenolics of ciders: Bitterness and astringency. *J. Sci. Food Agric.* **29**, 478-483
- Lea AGH (1979) HPLC of cider procyanidins. *J. Sci. Food Agric.* **29**, 833-838
- Lee HS, Wrolstad RE (1988) Apple Juice Composition: Sugar, Nonvolatile Acids and Phenolic Profiles. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **71**, 789-794

- Lee MJ, Wang ZY, Li H, Chen L, Sun Y, Gobbo S, Balentine DA, Yang CS (1995) Analysis of plasma and urinary tea polyphenols in human subjects. *Cancer Epidemiol. Biomark. Prev.* **4**, 393-399
- Loibl F (1999) Resveratrol in deutschen Weinen. „Jugend forscht“ 1999
- Lott H (1968) Über den Nachweis von Abscisinsäure in Samen von Reben. *Vitis* **7**, 221-22
- MacGregor JT (1984) Genetic and carcinogenic effects of plant flavonoids. An overview. *Adv. Exp. Med. Biol.* **177**, 497-526
- Macheix JJ, Sapis JC, Fleuriet A (1991) Phenolic compounds and polyphenoloxidase in relation to browning in grapes and wines. *Crit. Rev. Food. Sci. Nutr.* **30**, 441-86
- Marco GJ (1968) A rapid method for evaluation of antioxidants. *J. Am. Oil Chem.* **45**, 594-598
- Masuda T, Yonemori S, Oyama Y, Takeda Y, Tanaka T, Andoh T, Shinohara A, Nakata M (1999) Evaluation of the antioxidant activity of environmental plants: Activity of the leaf extracts from seashore plants. *J. Agric. Food Chem.* **47**, 1749-1754
- Matern U, Grimmig B (1993) Polyphenols in plant pathology. In: *Polyphenolic Phenomena* Scalbert A (Ed.), INRA Editions, Paris, 143-147
- Mattivi F (1993) Solid phase extraction of trans-resveratrol from wines for HPLC analysis. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **196**, 522-525
- Maxwell S, Cruickshank A, Thorpe G (1994) Red wine and antioxidative activity in serum. *Lancet* **344**, 193-194
- Maxwell SRJ (1997) Wine antioxidants and their impact on antioxidant activity in vivo. in: *Wine. Nutritional and therapeutic benefits*. Am. Chem. Soc., Washington, 150-65
- Mazza G, Miniati E (1993) Anthocyanins in fruit, vegetables, and grains. *CRC Press*, Boca Raton, USA
- McMurtrey KD, Minn J, Pobanz K, Schultz TP (1994) Analysis of Wines for Resveratrol Using Direct Injection High-Pressure Liquid Chromatography with Electrochemical Detection. *J. Agric. Food Chem.* **42**/10, 2077-2080
- Mérillon J-M, Fauconneau B, Waffo P, Barrier L, Decendit A, Huguet F (1996) Antioxidant activity of wine phenolic compounds in inhibiting oxidation of human Low-Density Lipoproteins. *Groupe Polyphenols*, Bull. Liaison, **2**, 435-436
- Middleton E, Kandaswami C (1993) Plant flavonoid modulation of immune and inflammatory cell functions. in *Human Nutrition – A Comprehensive Treatise* (Vol. 8) Nutrition and Immunology. *Plenum Press* New York, 239-66
- Miller NJ, Rice-Evans C, Davis MJ (1993): A novel method for measuring antioxidant capacity and its application to monitoring the antioxidant status in premature neonates. *Clin. Sci.* **84**, 407-412
- Miller NJ, Diplock AT, Rice-Evans CA (1995) Evaluation of the Total Antioxidative Activity as a marker of the deterioration of apple juice on storage. *J. Agric. Food Chem.* **43**, 1794-1801
- Miller NJ, Sampson J, Candeias L, Bramley P, Rice-Evans CA (1996) Antioxidant activities of carotenes and xanthophylls. *FEBS Letters* **384**, 240-242
- Miller NJ, Rice-Evans CA (1997) The relative contributions of ascorbic acid and phenolic antioxidants to the total antioxidant activity of orange and apple fruit juices and black currant drink. *Food Chem.* **59**, 1-7

- Miller NJ, Rice-Evans CA (1997a) Factors influencing the antioxidant activity determined the ABTS⁺ radical cation assay. *Free Rad. Res.* **22**, 195-199
- Miyake Y, Yamamoto K, Morimitsu Y, Osawa T (1997) Isolation of C-glucosylflavone from lemon peel and antioxidative activity of flavonoid compounds in lemon fruit. *J. Agric. Food Chem.* **45**, 4619-4623
- Miyazawa M, Sakano K, Nakamura SI, Kosaka H (1999) Antimutagenic activity of isoflavones from soybean seeds (*Glycine max* Merrill). *J. Agric. Food Chem.* **47**, 1346-1349
- Montedoro Gf, Servili M, Baldioli M, Miniati E (1992) Simple and Hydrolyzable Phenolic Compounds in virgin Olive Oil. 1. Their Extraction, Separation, and Quantitative and Semiquantitative Evaluation by HPLC. *J. Agric. Food Chem.* **40**, 1571-76
- Moutounet M, Rigaud C, Souquet JM, Cheynier V (1990) Influence de quelques parametres sur l'oxydation des mouts de raisin. Interpretations technologiques. *Revue des Œnologues* **124**, 32-38
- Mozzon M, Frega N, Pallotta U (1996) Resveratrol content in some tuscan wines. *Ital. J. Food Sci.* **8/2**, 145-152
- Muller CJ, Fugelsang KC (1994) Take two glasses of wine and see me in the morning. *The Lancet* **343**, June 4, 1428-29
- Muller CJ (1998) persönliche Mitteilung
- Nanjo F, Goto K, Seto R, Suzuki M, Sakai M, Hara Y (1996) Scavenging effects of tea catchins and their derivates on 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl radical. *Free Radical Biol. Med.* **21**, 895-902
- Natella F, Nardini M, Di Felice M, Scaccini C (1999) Benzoic and cinammic acid derivates as antioxidants: Structure-activity relation. *J. Agric. Food Chem.* **47**, 1493-1459
- Negri E, La Vecchia C, Franceschi S, D'Avanzo B, Parazzini F (1991) Vegetable consumption and cancer risk. *Int. J. Cancer* **48**, 350-354
- Noble AC, Robichaud JL (1990) Astringency and bitterness of selected phenolics in wine. *J. Agric. Food Chem.* **53**, 343-53
- Ohmori Y, Ito M, Kishi M, Mizutani H, Katada T, Konishi H (1995) Antiallergic constituents from oolong tea stem. *Biol. Pharm. Bull.* **18**, 683-686
- Okamura S, Watanabe M (1981) Determination of phenolic cinnamates in white wine and their effect on wine quality. *Agric. Biol. Chem.* **9**, 2063-2070
- Okuda T, Yokotsuka K (1996) *Trans*-Resveratrol Concentrations in Berry Skins and Wines from Grapes Grown in Japan. *Am. J. Enol. Vitic.* **47/1**, 93-99
- Pace-Asciak CR, Hahn S, Diamandis EP, Soleas G, Goldberg DM (1995) The red wine phenolics *trans*-resveratrol and Quercetin block human platelet aggregation and eicosanoid synthesis: Implications for protection against coronary heart disease. *Clin. Chim. Acta* **235**, 207-19
- Paganga G, Rice-Evans CA (1997) The identification of flavonoids as glycosides in human plasma. *FEBS Letters* **401**, 78-82
- Pena A, Hernandez T, Estrella T, Suarez JA (1997) Occurrence of trans resveratrol and trans resveratrol glycoside in Spanish red wines. *COST* **916**, 221-25
- Pena-Neira A, Hernandez T, García-Vallejo C, Estrella I, Suarez JA (2000) A survey of phenolic compounds in Spanish wines of different geographical origin. *Eur. Food Res. Technol.* **210/6**, 445-48
- Perchellet JP, Gali HU, Perchellet EM, Klish DS, Armbrust AD (1992) Antitumor-promoting activities of tannic acid, ellagic acid, and several gallic acid derivates in mouse skin. In: *Plant Polyphenols*. He-

- mingway RW, Laks PE (Eds.), *Plenum Press*, New York, 783-801
- Pezet R, Pont V, Cuenat P (1994) Method to determine resveratrol and pterostilbene in grape berries and wines using high-performance liquid chromatography and highly sensitive fluorimetric detection. *J. Chromatogr.* **663**, 191-197
- Pezet R, Cuenat P (1996) Resveratrol in wine: extraction from skin during fermentation and post - fermentation standing of must from Gamay grapes. *Am. J. Enol. Vitic.* **47/3**, 287-290
- Poon GK (1998) Analysis of catechins in tea extracts by LC/MS (electrospray ionization). *J. Chromatogr.* **794**, 63-74
- Pour Nikfardjam M, Patz CD, Dietrich H (1998) Resveratrol und Polyphenole im Wein. *Der Deutsche Weinbau* **9**, 114-16
- Pour Nikfardjam M, Rechner A, Patz CD, Dietrich H (1999) *Trans*-Resveratrol Content of German Wines. *Vitic. Enol. Sci.*, **54/1**, 17-20
- Pour Nikfardjam M, Patz CD, Kauer R, Schultz H, Dietrich H (1999) A modified HPLC method to detect salicylic acid in must and wine after its application in the field to induce fungus resistance. *Vitis* **38/4**, 179-82
- Prieur C, Rigaud J, Cheynier V, Moutounet M (1994) Oligomeric and polymeric pro-cyanidins from grape seeds. *Phytochemistry* **36/3**, 781-784
- Prior W, Novakovic N (1970) Zusammensetzung der Fettsäuren und Tocopherole einiger "Pfälzer" Traubenkerne. *ZUL* **144**, 252-56
- Re R, Pellegrini N, Proteggente A, Pannala A, Yang M, Rice-Evans CA (1999) Antioxidant Activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Rad. Biol. Med.* **26**, 1231-37
- Rechner A, Patz CD, Dietrich H (1998) Polyphenolanalytik von Fruchtsäften und Weinen mittels HPLC/UV/ECD an einer fluorierten RP-Phase. *Deut. Lebensm. Rundsch.* **94/11**, 363-65
- Rechner A (2001) Einfluss der Verarbeitungstechnik auf die antioxidative Kapazität von wertgebenden Apfel- und Beeren-saftkomponenten. *Dissertation* Universität Gießen
- Renaud S, de Lorgeril M (1992) Wine, alcohol, platelets and the French paradox for coronary heart disease. *The Lancet* **339**, 1523-1526
- Rhodes MJC (1998) Physiological roles of phenolic compounds in plants and their interaction with microorganisms and humans. In: Vercauteren J, Cheze C, Triaud J (Eds.) *Polyphenols 96*, Bordeaux, July 15-18, Editions INRA, Paris, 12-30
- Ribeiro de Lima MT, Waffo-Téguo P, Teissedre PL, Pujolas A, Vercauteren J, Cabanis JC, Mérillon JM (1999) Determination of Stilbenes (*trans*-Astringin, *cis*- and *trans*-Piceid, and *cis*- and *trans*-Resveratrol) in Portuguese Wines. *J. Agric. Food Chem.* **47**, 2666-70
- Rice-Evans CA, Miller NJ (1995) Antioxidants – the case for fruit and vegetables in the diet. *Brit. Food J.* **97**, 35-40
- Rice-Evans CA, Miller NJ, Paganga G (1996) Structure-Antioxidant Activity Relationship of Flavonoids and Phenolic Acids. *Free Rad. Biol. Med.* **20**, 933-956
- Rice-Evans CA, Miller NJ, Paganga G (1997) Antioxidant properties of phenolic compounds. *Trends in plant science* **2**, 152-159
- Rice-Evans CA, Packer L (Eds.) (1998) *Flavonoids in health and disease*. Marcel Dekker Inc., New York
- Rice-Evans CA, Miller NJ (1998a) Structure-antioxidant activity relationships.

- Rice-Evans CA, Packer L (Eds.) Flavonoids in health and disease. Marcel Dekker Inc., New York, 199-219
- Rigaud J, Cheynier V, Soquet JM, Moutounet M (1991) Influence of must composition on phenolic oxidatoin kinetics. *J. Sci. Food. Agric.* **57**, 55-63
- Ritter G (1994) Die Bedeutung der phenolischen Saft- und Weinhaltstoffe während der Verarbeitung von Äpfeln, Speierling und weißen Trauben – Der Einfluß moderner Verfahrenstechnologie auf die Qualität des Endproduktes. *Dissertation Universität Giessen*
- Ritter G, Götz L, Dietrich H (1994) Untersuchung der phenolischen Substanzen in Rheingauer Rieslingweinen. *Vitic. Enol. Sci.* **49/2**, 71-77
- Robertson GL, Kermode WJ (1981) *J. Sci. Food Agr.* **32**, 833
- Robertson GL (1983) Salicylic Acid in Grapes. *Am. J. Enol. Vitic.* **34/1**, 42-43
- Roggero JP, Archier P (1989) Mise au point d'une methode de dosage des phenols simples des vins Application a des vins d'origines et d'ages differents. *Conn. vigne vin*, 25-37
- Roggero JP, Archier P, Coen S (1991) Wine phenolics analysis via direct injection: enhancement of the method. *J. Liquid Chromatogr.* **3**, 533-538
- Roggero JP, Archier P (1994) Dosage du resvératrol et de l'un de ses glucosides dans les vins. *Sci. Aliments* **14**, 99-107
- Roggero JP, Garcia-Parrilla C (1995) Effects of ultraviolet irradiation on resveratrol and changes in resveratrol and various of its derivatives in the skins of ripening grapes. *Sciences des Aliments* **15**, 411-422
- Romero-Pérez AI, Ibern-Gómez M, Lamuela-Raventos RM, Torre-Boronat MC de la (1999) Piceid, the Major Resveratrol Derivative in Grape Juices. *J. Agric. Food Chem.* **47**, 1533-36
- Rusznayak S, Szent-György A (1936) Vitamin P: flavonols as vitamins. *Nature*, 27ff
- Ryals JA, Neuenschwader UH, Willits MG, Molina A, Steiner HY, Hunt MD (1996) Systemic acquired resistance. *Plant Cell* **8**, 1809-1819
- Sacco RL, Elkind M, Boden-Albala B, Lin IF, Kargman DE, Hauser WA, Shea S, Paik MC (1999) The protective effect of moderate alcohol consumption on ischemic stroke. *N. Engl. J. Med.* **281/1**, 53-60
- Saija A, Trombetta D, Tomaino A, Lo Cascio R, Princi P, Uccella N, Bonina F, Castelli F (1998) "In vitro" evaluation of the antioxidant activity and biomembrane interaction of the plant phenols Oleuropein and Hydroxytyrosol. *Int. J. Pharm.* **166**, 123-33
- Salgues M, Cheynier V, Gunata Z, Wylde R (1986) Oxidation of grape juice 2-S-glutathionyl caffeoyl tartaric acid by *Botrytis cinerea* Laccase and Characterization of a new product. *J. Food Sci.* **51**, 1191-94
- Sakanaka S, Aizawa M, Kim M, Yamamoto T (1996) Inhibitory effects of green tea polyphenols on growth and cellular adherence of an oral bacterium, *porphyromonas gingivalis*. *Biosci. Biotech. Biochem.* **60**, 745-49
- Saint-Cricq de Gaulejac N, Provost C, Vivas N (1999) Comperative study of polyphenol scavenging activities assessed by different methods. *J. Agric. Food Chem.* **47**, 425-431
- Saito et al. (1998) *J. Agric. Food Chem.* **46/4**, 1460-64
- Salgues M, Cheynier V, Guinata Z, Wylde R (1986) Oxidation of grape juice 2-S-glutathionyl caffeoyl tartaric acid by *Botrytis cinerea*. *J. Food Sci.* **35**, 1191-94

- Samejima K, Kanazawa K, Ashida H, Danno GI (1998) Bay laurel contains kaepferyl coumarate acting against the dietary carcinogen 3-Amino-1-methyl-5H-pyrido[4,3-b]indol (Trp-P-2). *J. Agric. Food Chem.* **46**, 4864-4868
- Sanoner P, Guyot S, Marnet N, Drilleau JF (1999) Polyphenol Profiles of French Cider Apple Varieties (*Malus domestica* sp.). *J. Agric. Food Chem.* **47**/12, 4847-4853
- Sapers GM (1993) Browning of foods: Control by sulfites, antioxidants and other means. *Food Technol.* **47**, 75-83
- Satué-Gracia MT, Heinonen M, Frankel EN (1997) Anthocyanins as antioxidants on human low-density lipoprotein and lecithin-liposome system. *J. Agric. Food Chem.* **45**, 3362-3367
- Scalbert A (1991) Antimicrobial properties of tannins. *Phytochemistry* **30**, 3875-3883
- Schneider V, Chapron P (1992) Mostvorklärung durch Flotation. *Weinwirtschaft Technik* **2**, 17-19
- Schneider V (1993) Oxidative Weinalterung: Verringerung von Flavonoiden in Most und Wein. *Das Deutsche Weinmagazin* **19**, 8-17
- Schneider V (1998) Maischestandzeit bei weißen Rebsorten. *Das Deutsche Weinmagazin* **20**, 26-32
- Seckler J, Schäfer T, Freund M (1997) Mostbehandlung - Vorklärung durch Flotation. *Das Deutsche Weinmagazin* **21**, 30-37
- Selway JWT (1986) Antiviral activity of flavones and flavans. in *Plant flavanoids in biology and medicine: Biochemical, pharmacological, and structure activity relationships*. Liss. New York, 521-36
- Siebert KJ, Lynn PY (1997) Mechanisms of adsorbent action in beverage stabilization. *J. Agric. Food Chem.* **45**, 4275-4280
- Siebert KJ (1999) Protein-polyphenol haze in beverages. *Food Technology* **53**/1, 54-57
- Siemann EH, Creasy LL (1992) Concentration of the phytoalexin resveratrol in wine. *Am. J. Enol. Vitic.* **43**, 49-52
- Siems WG, Sommerburg O, Mayer H, Grune T (1998) Die wichtigsten Radikalquellen im menschlichen Organismus. *PZ* **19**, 11-25
- Sies H (1986) Biochemie des oxidativen Stresses. *Angew. Chem.* **98**, 1061-1075
- Sies H (Ed.) (1991) Oxidative stress: Oxidants and antioxidants. *Academic Press*, London
- Sies H, Stahl W, Sundquist AR (1992) Antioxidant functions of vitamins – vitamin E and C, beta-carotene and other carotenoids. *Ann. New York Acad. Sci.* **669**, 7-21
- Sies MH, Le Bon AM, Vanivenc-Lavier MC, Martel P, Suschetet M (1997) Potential role of flavonoids in cancer prevention. In: *Polyphenols in food - Proceedings of a European COST concerted action scientific workshop*. Armadò R, Andersson H, Bardócz S, Serra F (Eds.), Aberdeen, Scotland, 105-112
- Simonetti P, Brusamolino A, Pellegrini N, Gardana C, Pietta PG, Testolin G (1996) Polyphenol content and total antioxidant potential of selected italian wines. in: *Polyphenols Communications 96*, Bordeaux, July 15-18th, 1996. Groupe Polyphenols, *Bull. Liaison* **2**, 465-66
- Singleton VL, Rossi JA (1965) Colorimetry of total phenolics with with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagent. *Am. J. Enol. Vitic.* **37**, 144-158
- Singleton VL, Esau P (1969) Phenolic substances in grapes and wine, and their significance (Suppl. 1, Adv. Food Res.), *Academic Press*, New York, 282 ff.
- Singleton VL, Trousdale E (1983) White wine phenolics: varietal and processing

- differences as shown by HPLC. *Am. J. Enol. Vitic.* **34**, 27-33
- Singleton VL, Zaya J, Trousdale E, Salgues M (1984) Caftaric acid in grapes and conversion to a reaction product during processing. *Vitis* **23**, 113-20
- Singleton VL, Zaya J, Trousdale E (1986) Caftaric and coumaric acids in fruit of *Vitis*. *Phytochem.* **25**, 2127-33
- Singleton VL (1992) Tannins and their qualities of wines. in Plant Polyphenols. Hemingway RW (Ed.), *Plenum Press*, New York, 859-80
- So FV, Guthrie N, Moussa M, Carroll KK (1996) Inhibition of human breast cancer cell proliferation and delay of mammary tumorigenesis by flavonoids and citrus juice. *Nutr. Cancer* **26**, 167-181
- Soleas G, Goldberg DM, Diamandis EP, Karumanchiri A (1994) *Cis*-Resveratrol and its concentration relative to that of *trans*-resveratrol in Ontario wines analysed by a GC/MSD derivatization method. *Am. J. Enol. Vitic.* **45**, 364
- Soleas GJ, Tomlinson G, Diamandis EP, Goldberg DM (1997) Relative contributions of polyphenolic constituents to the antioxidant status of wines: development of a predictive model. *J. Agric. Food Chem.* **45**, 3995-4003
- Soler-Rivas C, Wichers HJ, Cantos E, Espín JC (2000) Characterization of Hydroxytyrosol, an antioxidant enzymatically synthesized using mushroom Tyrosinase. *Polyphenols Communications 2000*, Freising-Weihenstephan (Germany), **Vol. I**, S. 31 f.
- Spanos GA, Wrolstad RE (1990) Influence of Processing and Storage on the Phenolic Composition of Thompson Seedless Grape Juice. *J. Agric. Food Chem.* **38**, 1565-1571
- Spanos GA, Wrolstad RE, Heatherbell DA (1990a) Influence of Processing and Storage on the Phenolic Composition of Apple Juice. *J. Agric. Food Chem.* **38**, 1572-1579
- Spanos GA, Wrolstad RE (1990b) Influence of variety, maturity, processing, and storage on the phenolic composition of pear juice. *J. Agric. Food Chem.* **38**, 817-824
- Steinberg D, Parthasarathy S, Carew TE, Khoo JC, Witztum JL (1989) Beyond cholesterol: modifications of low-density lipoprotein that increase its atherogenicity. *N. Engl. J. Med.* **320**, 915-924
- Stocks P, Karn MN (1933) A co-operative study of the habits, home life, dietary and family histories of 450 cancer patients and of an equal number of control patients. *Ann. Eugenics* **5**, 237-80
- Suschetet M, Siess MH, Le Bon AM, Canivenc-Lavier MC (1998) Anticarcinogenic properties of some flavonoids. In: Vercauteren J, Chèze C, Triaud J (Eds.) *Polyphenols 96*, Bordeaux, July 15-18 1996, Edition INRA, Paris, 165-204
- Swain AR, Dutton SP, Truswell AS (1985) Salicylates in foods. *J. Am. Dietetic Assoc.* **85**, 950-60
- Teguo PW, Fauconneau B, Deffieux G, Huguet F, Vercauteren J, Mérillon JM (1998) Isolation, Identification, and Antioxidant Activity of Three Stilbene Glucosides Newly Extracted from *Vitis vinifera* Cell Cultures *J. Nat. Prod.* **61**, 655-57
- Teissedre P-L, Walzem RL, Waterhouse AL, German JB, Frankel EN (1996) Composés phénoliques du raisin, du vin et santé. *Revue des Oenologues* **79**, 7-14
- Teissedre PL, Landrault N (2000) Wine phenolics: contribution to dietary intake and bioavailability. *Food Res. Int.* **33**, 461-67
- Théodore N, Bourhis M, Ourtoule JC, Vercauteren J (1996) The first Bicyclo[6.6.0]tetradecane Resveratrol Tetramer

- from *Vitis vinifera*. Polyphenols Communications, Bordeaux (France), July 15-18 1996
- Thorngate III JH (1993) Flavan-3-ols and their polymers. Analytical techniques and sensory considerations. *ACS-SYMP. SER.: Beer and Wine Production*, Chapter 4, 51-63
- Thorngate JH III, Singleton VL (1994) Localization of Procyanidins in Grape Seeds. *Am. J. Enol. Vitic.* **45/2**, 259-62
- Threlfall RT, Morris JR, Mauromoustakos A (1999) Effect of Variety, Ultraviolet Light Exposure, and Enological Methods on the trans-Resveratrol Level of Wine. *Am. J. Enol. Vitic.* **50/1**, 57-64
- Tjonneland A, Gronbaek M, Stripp C, Overvad K (1999) Wine intake and diet in an random sample of 48763 Danish men and women. *Am. J. Clin. Nutr.* **69**, 49-54
- Tommaso DD, Calabrese R, Rotilio D (1998) Identification and quantification of hydroxytyrosol in Italian wines. *J. High Res. Chrom.* **21/10**, 549-553
- Trela BC, Waterhouse AL (1996) Resveratrol: Isomeric molar absorptivities and stability. *J. Agric. Food Chem.* **44**, 1253-1257
- Treutter D (1989) Gerbstoffe... Tannine... Catechine. *Erwerbsobstbau* **31**, 32-34
- Treutter D (2000) persönliche Mitteilung
- Tubaro F, Micossi E, Ursini F (1996) The antioxidant capacity of complex mixtures by kinetic analysis of crocin bleaching inhibition. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **73**, 173-179
- Unno T, Kondo K, Itakura H, Takeo T (1996) Analysis of (-)-Epigallocatechin gallate in human serum obtained after ingesting green tea. *Biosci. Biotech. Biochem.* **60**, 2066-2068
- Varache-Lembège M, Waffo P, Decendit A, Devaux G, Deffieux G, Mérillon JM (1996) Polyhydroxystilbenes from *Vitis vinifera* L. cells: Inhibitory effect on human platelet aggregation and molecular modelling. *Polyphenols Communications* **96**, Bordeaux (France), 208 f.
- Vinson JA, Dabbagh YA, Serry MM, Jang J (1995) Plant flavonoids, especially tea flavonols, are powerful antioxidants using an in vitro oxidation model for heart disease. *J. Agric. Food Chem.* **43**, 2800-2802
- Vrhovsek U, Wendelin S, Eder R (1996) Effects of various vinification techniques on the concentration of cis- and trans-resveratrol and resveratrol glucoside isomers in wine. *Am. J. Enol. Vitic.* **48**, 214-19
- Vrhovsek U, Wendelin S, Eder R (1997) Quantitative Bestimmung von Hydroxycinnamsäuren und Hydroxycinnamsäurederivaten (Hydroxycinnamaten) in Weißweinen mittels HPLC. *Mitt. Klosterneuburg* **47**, 164-172
- Wagner H (1989) Search for new plant constituents with potential antiphlogistic and antiallergic activity. *Planta Med.* **55**, 235-241
- Walter WM, Fleming P, Etchelis JL (1973) Preparation of antimicrobial compounds by hydrolysis of Oleuropein from green olives. *Appl. Microbiol.* **26**, 773-76
- Wamhoff H (1997) Wein und Gesundheit – Neue aufsehenerregende ‘Fundsachen’ im Wein. *Planta Med.* **1**, 1-4
- Wattenberg LW (1993) Inhibition of carcinogenesis by nonnutrient constituents of the diet. in *Food and cancer prevention: chemical and biological aspects*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 12-23
- Watzl B, Leitzmann C (1999) in *Bioaktive Substanzen in Lebensmitteln*. Hippokrates Verlag GmbH Stuttgart (2. Aufl.)
- Whitehead TP, Thorpe GHG, Maxwell SRJ (1992) Enhanced chemiluminescent

assay for antioxidant capacity in biological fluids. *Anal. Chim. Acta* **266**, 265-277

Whitehead TP, Robinson D, Allaway S, Syms J, Hale A (1995) Effect of red wine ingestion on the antioxidative capacity of serum. *Clin. Chem.* **41**, 32-35

Will F, Dietrich H, Schnell U (1999) Ellagic acid Concentrations in Raspberry Liqueurs, Purees, Juices, and Concentrates. *Fruit Processing* **9/4**, 127-131

Will F, Rechner A, Dietrich H (1999) French Paradoxon. *Getränkeindustrie* **11/99**, 692-98

Williams RL, Elliott M, Perry R, Greaves B (1996) The estrogenic activity of the polyphenolic Resveratrol benefits of moderate consumption of red wine. in: *Polyphenols Communications 96*, Bordeaux, July 15-18, 1996, Groupe Polyphenols, 2: 489-490

Wilska-Jeszka J, Podsêdek A (1996) Proanthocyanidins properties and occurrence in fruits. In: *Proceeding of the Symposium on Polyphenols and Anthocyanins as Food colourants and Antioxidants*, Vienna, 15 Nov. 1996, 87-91

Wilska-Jeszka J, Krozuchowska A (1996) Anthocyanins and chlorogenic acid copigmentation – influence on the colour of strawberry and chokeberry juices. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **203**, 38-42

Woehrle M (1997) in *Untersuchungen zum Ersatz bzw. zur Reduzierung des Kupfer- und Netzschwefeleinsatzes im Anbausystem Oekologischer Weinbau*. Diplomarbeit Fachhochschule Wiesbaden/Germany

Wrolstad RE, Skrede G, Lea P, Enersen G (1990) Influence of sugar on anthocyanin pigment stability in frozen strawberries. *J. Food Sci.* **55**, 1064-1065

Wucherpennig K, Millies KD (1973) Über eine Schnellmethode zur Bestimmung der

Leukoanthocyane in Wein. *Deutsches Weinbau Jahrbuch*, 157-60

Yokotsuka K (1990) Effect of design and pressing pressures on grape juice components. *J. Ferment. Bioeng.* **70/1**, 15-21

Zhu QY, Zhang A, Tsang D, Huang Y, Chen ZY (1997) Stability of green tea catechins. *J. Agric. Food Chem.* **45**, 4624-4628

Lebenslauf Martin Pour Nikfardjam

- Name** Martin Shahin Pour Nikfardjam
- Adresse** Schwalbengraben 98
D-35576 Wetzlar / Lahn
- geb. am:** 10. Februar 1971
- geb. in:** Bad Nauheim (Hessen)
- Staatsbürgerschaft:** deutsch
- Eltern:** Martha Pour Nikfardjam *geb.* Schönauer (OStRtin)
Ehsanollah Pour Nikfardjam (Dipl. Musiker)
- Geschwister:** Nadia und Diana Pour Nikfardjam
- Schulbildung** 1977 – 1978 Grundschule Wetzlar-Nauborn
1978 – 1987 Eichendorff-Gesamtschule Wetzlar-Dalheim
1987 – 1990 J.W. von Goethe-Gymn. Oberstufe Wetzlar (*Abitur*)
- Zivildienst:** 1990 – 1991 Gemeindeverband ev. Kirchen in Wetzlar
- Studium:** 1991 – 1993 Dipl. Chemie Universität Gießen
1993 – 1997 Lebensmittelchemie Universität Frankfurt/M.
(*1. Staatsexamen Lebensmittelchemie*)
- Praktika:** 1997 Forschungsanstalt Geisenheim, Fachgebiet Weinanalytik
1997 Chem. Untersuchungsamt Wiesbaden
2001 Chem. Untersuchungsamt Wiesbaden
(*2. Staatsexamen Lebensmittelchemie*)
- Dissertationsarbeit:** 1997 – 2000 Forschungsanstalt Geisenheim, Fachgebiet
Weinanalytik

seit Juli 2001 “Lecturer for Wine Science”, Lincoln University (Canterbury, Neuseeland)

Anhang

Ergebnisse der HPLC-Analyse (Kap. 5.2)

Auxerrois	Maische 98	Saft 98	Trub 98	Wein 98	Maische 99	Saft 99	Trub 99	Wein 99
Gallussäure	0,7	3,6	4,2	0,0	1,0	0,2	3,0	2,7
Caftar säure	10,4	13,6	10,7	11,3	29,1	5,4	11,0	11,7
GRP	2,7	5,4	5,3	3,3	2,9	2,3	5,4	2,8
CTS-Chinon	0,3	1,0	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
p-CGT	2,3	2,9	2,5	1,5	17,7	3,5	5,3	3,6
Kaffeensäure	1,2	1,4	0,9	0,9	0,0	0,0	4,4	0,0
Epicatechin	1,8	0,0	1,4	0,6	4,2	0,0	1,7	0,0
Coutarsäure	0,0	0,0	0,0	0,0	17,3	4,5	10,2	9,9
Fertarsäure	0,0	5,0	3,0	4,6	5,1	2,3	4,7	0,0
p-Coumarsiure	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Summe (HPLC)</i>	<i>19,4</i>	<i>32,9</i>	<i>28,7</i>	<i>23,2</i>	<i>77,2</i>	<i>18,3</i>	<i>45,7</i>	<i>30,7</i>
<i>Folin</i>	<i>998,0</i>	<i>323,0</i>	<i>587,0</i>	<i>356,0</i>	<i>1090</i>	<i>319</i>	<i>600</i>	<i>271</i>
<i>TEAC [mmol/L]</i>	<i>3,2</i>	<i>1,2</i>	<i>1,5</i>	<i>1,1</i>	<i>3,5</i>	<i>1,3</i>	<i>1,7</i>	<i>1,8</i>
Chardonnay	Maische 98	Saft 98	Trub 98	Wein 98	Maische 99	Saft 99	Trub 99	Wein 99
Gallussäure	1,7	1,4	2,7	0,0	1,0	5,0	1,0	0,7
Caftar säure	22,9	18,1	8,1	12,6	19,9	9,4	10,9	10,7
GRP	9,7	9,6	4,3	2,4	4,5	7,4	7,5	4,4
CTS-Chinon	0,0	1,8	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
p-CGT	2,7	2,8	1,6	2,2	7,7	29,0	7,5	6,7
Kaffeensäure	3,9	3,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Epicatechin	3,0	0,0	0,0	0,0	2,0	0,0	2,7	0,0
Coutarsäure	0,0	0,0	0,9	1,3	17,5	7,6	8,6	14,1
Fertarsäure	0,0	0,0	0,3	0,0	2,5	0,0	3,2	0,0
p-Coumarsiure	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Summe (HPLC)</i>	<i>44,0</i>	<i>37,1</i>	<i>18,7</i>	<i>18,7</i>	<i>55,1</i>	<i>58,3</i>	<i>41,4</i>	<i>36,6</i>
<i>Folin</i>	<i>786,0</i>	<i>602,0</i>	<i>478,0</i>	<i>252,0</i>	<i>816</i>	<i>681</i>	<i>506</i>	<i>257</i>
<i>TEAC [mmol/L]</i>	<i>2,9</i>	<i>1,2</i>	<i>1,6</i>	<i>0,9</i>	<i>3,2</i>	<i>1,4</i>	<i>1,7</i>	<i>2,0</i>
Ehrenfelser	Maische 98	Saft 98	Trub 98	Wein 98	Maische 99	Saft 99	Trub 99	Wein 99
Gallussäure	0,0	0,0	0,0	0,0	1,6	7,3	5,2	0,8
Tyrosol	0,0	2,1	2,5	3,5	5,7	7,4	4,0	5,1
Catechin	0,0	7,3	0,0	2,5	2,8	0,0	2,7	0,0
Caftar säure	29,0	17,9	21,8	21,0	31,0	28,0	37,1	30,8
GRP	2,2	2,2	3,2	2,2	6,7	4,0	5,7	4,1
CTS-Chinon	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
p-CGT	0,0	0,0	0,0	0,0	7,3	7,6	6,9	6,5
Kaffeensäure	3,4	8,6	12,5	0,0	0,0	5,7	6,6	1,8
Epicatechin	0,0	0,0	0,0	0,0	2,2	0,0	2,1	0,0
Coutarsäure	1,9	1,9	2,6	3,0	10,6	21,6	19,1	9,5
Fertarsäure	0,0	0,0	0,0	0,0	6,3	8,6	9,5	5,9
p-Coumarsiure	0,0	0,0	0,0	1,6	0,0	0,0	0,0	7,3
<i>Summe (HPLC)</i>	<i>36,5</i>	<i>40,0</i>	<i>42,6</i>	<i>33,8</i>	<i>74,1</i>	<i>90,2</i>	<i>98,8</i>	<i>71,7</i>
<i>Folin</i>	<i>698,0</i>	<i>571,0</i>	<i>399,0</i>	<i>442,0</i>	<i>756</i>	<i>574</i>	<i>461</i>	<i>418</i>
<i>TEAC [mmol/L]</i>	<i>2,3</i>	<i>1,9</i>	<i>2,2</i>	<i>1,3</i>	<i>2,6</i>	<i>2,1</i>	<i>2,3</i>	<i>0,5</i>
Müller-Thurgau	Maische 98	Saft 98	Trub 98	Wein 98	Maische 99	Saft 99	Trub 99	Wein 99
Gallussäure	1,0	0,4	0,5	0,0	3,6	0,0	0,2	1,7
Tyrosol	0,0	0,0	0,0	0,0	3,3	0,0	5,4	18,6
Catechin	0,0	0,0	0,0	0,0	6,1	0,0	0,0	0,0

Caftarsäure	16,0	2,8	0,0	3,3	17,6	0,0	8,4	0,0
GRP	7,7	3,1	6,5	1,1	4,4	3,6	0,0	4,6
CTS-Chinon	1,6	0,5	1,2	1,3	0,0	0,0	0,0	0,0
p-CGT	3,3	0,8	1,2	1,0	14,8	0,0	6,1	3,9
Kaffeesäure	7,4	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	1,6	0,0
Epicatechin	1,9	0,0	0,0	0,0	3,3	0,0	0,0	0,0
Coutarsäure	0,0	0,0	0,0	0,0	25,6	0,0	0,0	0,0
Fertarsäure	0,0	0,0	0,0	0,0	6,9	0,0	5,9	0,0
p-Coumarsäure	0,0	0,0	0,0	0,7	0,0	0,0	0,0	5,0
<i>Summe (HPLC)</i>	<i>39,0</i>	<i>8,4</i>	<i>9,3</i>	<i>7,5</i>	<i>85,4</i>	<i>3,6</i>	<i>27,6</i>	<i>33,8</i>
<i>Folin</i>	<i>978,0</i>	<i>235,0</i>	<i>602,0</i>	<i>286,0</i>	<i>1008</i>	<i>217</i>	<i>506</i>	<i>228</i>
<i>TEAC [mmol/L]</i>	<i>3,2</i>	<i>0,8</i>	<i>1,5</i>	<i>1,8</i>	<i>3,4</i>	<i>0,9</i>	<i>1,3</i>	<i>1,7</i>
r. Traminer	Maische 98	Saft 98	Trub 98	Wein 98	Maische 99	Saft 99	Trub 99	Wein 99
Gallussäure	3,9	5,1	7,6	0,0	0,4	0,1	2,1	1,8
Caftarsäure	8,6	5,2	1,4	6,5	17,2	4,1	4,7	7,4
GRP	0,8	1,3	1,0	0,0	3,9	2,4	2,9	2,6
CTS-Chinon	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
p-CGT	0,6	1,1	0,5	0,0	5,4	0,0	3,4	4,8
Kaffeesäure	1,1	0,7	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	3,1
Epicatechin	0,0	0,0	0,0	0,0	1,8	0,0	0,0	0,0
Coutarsäure	0,0	0,0	0,0	0,0	11,0	2,5	2,3	0,0
Fertarsäure	0,0	0,0	0,0	0,0	2,3	1,1	0,7	0,0
p-Coumarsäure	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Summe (HPLC)</i>	<i>14,8</i>	<i>13,4</i>	<i>10,6</i>	<i>7,3</i>	<i>42,2</i>	<i>10,3</i>	<i>16,0</i>	<i>19,6</i>
<i>Folin</i>	<i>566,0</i>	<i>296,0</i>	<i>540,0</i>	<i>167,0</i>	<i>570</i>	<i>314</i>	<i>560</i>	<i>341</i>
<i>TEAC [mmol/L]</i>	<i>2,6</i>	<i>0,8</i>	<i>1,5</i>	<i>1,0</i>	<i>2,5</i>	<i>0,7</i>	<i>1,3</i>	<i>1,8</i>
Riesling	Maische 98	Saft 98	Trub 98	Wein 98	Maische 99	Saft 99	Trub 99	Wein 99
Gallussäure	6,0	1,5	0,4	0,0	3,2	5,0	1,2	0,0
Caftarsäure	12,7	24,1	12,2	19,4	41,3	14,4	22,0	21,1
GRP	1,3	6,0	3,9	2,0	6,0	5,4	7,8	3,6
CTS-Chinon	0,0	0,7	0,5	0,0	0	0	0	0
p-CGT	2,7	1,7	1,6	0,6	10,0	5,6	6,4	5,8
Kaffeesäure	7,0	3,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Epicatechin	0,0	0,0	0,0	0,0	1,8	0,0	0,0	0,0
Coutarsäure	0,0	0,0	1,0	2,0	29,1	7,4	11,2	14,9
Fertarsäure	3,9	1,7	0,7	1,8	7,1	4,6	3,4	5,0
p-Coumarsäure	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Summe (HPLC)</i>	<i>33,6</i>	<i>38,8</i>	<i>20,4</i>	<i>26,0</i>	<i>98,5</i>	<i>42,4</i>	<i>52,0</i>	<i>50,4</i>
<i>Folin</i>	<i>688,0</i>	<i>589,0</i>	<i>477,0</i>	<i>320,0</i>	<i>736</i>	<i>623</i>	<i>503</i>	<i>273</i>
<i>TEAC [mmol/L]</i>	<i>2,5</i>	<i>1,1</i>	<i>2,3</i>	<i>1,2</i>	<i>2,4</i>	<i>1,5</i>	<i>2,0</i>	<i>2,0</i>
Ruländer	Maische 98	Saft 98	Trub 98	Wein 98	Maische 99	Saft 99	Trub 99	Wein 99
Gallussäure	1,2	1,5	3,4	0,0	1,6	0,0	0,0	0,0
Caftarsäure	15,7	3,6	5,3	9,5	17,9	8,9	7,9	16,8
GRP	3,2	1,2	1,8	1,5	3,1	3,6	3,7	1,0
CTS-Chinon	0,5	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
p-CGT	2,2	0,9	1,2	1,2	5,4	4,8	3,9	5,8
Kaffeesäure	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,6	0,0	0,0
Epicatechin	1,6	0,0	0,0	0,0	1,7	0,0	0,0	0,0
Coutarsäure	1,2	0,4	0,5	0,8	10,7	6,7	3,9	13,5
Fertarsäure	0,0	0,0	0,0	0,0	3,4	3,0	2,3	0,0

p-Coumarsäure	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Summe (HPLC)</i>	25,7	7,6	12,1	13,5	43,8	30,6	21,7	37,0
<i>Folin</i>	732,0	345,0	554,0	577,0	688	320	513	559
<i>TEAC [mmol/L]</i>	3,3	1,2	1,5	1,4	3,2	0,7	1,1	2,4
Silvaner	Maische 98	Saft 98	Trub 98	Wein 98	Maische 99	Saft 99	Trub 99	Wein 99
Gallussäure	6,1	0,9	4,5	0,0	0,4	0,3	0,5	1,1
Caftarsäure	0,0	2,5	7,3	9,1	27,2	5,3	8,9	10,2
GRP	0,0	1,1	3,8	1,6	5,8	3,2	5,3	3,3
CTS-Chinon	0,0	0,4	1,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
p-CGT	2,9	0,8	2,3	0,0	7,8	2,4	3,0	0,0
Kaffeesäure	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Epicatechin	0,0	0,0	0,0	0,0	1,1	0,0	0,0	0,0
Coutarsäure	2,8	0,0	0,0	0,8	21,0	2,1	4,7	5,1
Fertarsäure	0,0	0,0	0,0	0,0	1,2	0,5	0,8	0,0
p-Coumarsäure	0,0	0,0	0,0	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Summe (HPLC)</i>	11,9	5,6	19,4	12,2	64,6	13,8	23,2	19,6
<i>Folin</i>	555,0	321,0	541,0	356,0	506	291	528	245
<i>TEAC [mmol/L]</i>	2,0	1,0	1,4	1,3	1,9	0,8	1,3	1,6
W. Burgunder	Maische 98	Saft 98	Trub 98	Wein 98	Maische 99	Saft 99	Trub 99	Wein 99
Gallussäure	4,7	2,3	1,9	0,0	4,4	3,2	0,6	2,3
Caftarsäure	17,4	17,7	11,5	12,7	27,7	34,6	8,5	12,7
GRP	1,7	6,6	5,4	2,4	10,6	8,7	4,5	2,7
CTS-Chinon	0,0	2,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
p-CGT	1,1	1,5	2,4	0,0	11,4	12,1	7,3	4,9
Kaffeesäure	2,7	2,2	1,3	0,0	0,0	4,3	0,0	2,6
Epicatechin	0,0	0,0	0,0	0,0	11,2	0,0	0,0	0,0
Coutarsäure	0,0	0,0	0,0	0,6	23,2	4,9	3,0	5,4
Fertarsäure	0,0	4,2	4,5	0,0	7,1	6,3	2,8	2,8
p-Coumarsäure	0,0	0,0	0,0	1,2	0,0	0,0	0,0	2,5
<i>Summe (HPLC)</i>	27,5	37,1	27,0	16,9	95,7	74,1	26,6	35,9
<i>Folin</i>	1286,0	822,0	643,0	325,0	1584	736	600	357
<i>TEAC [mmol/L]</i>	4,7	3,1	1,9	1,2	4,3	2,9	1,5	1,9

Datensätze der Hauptkomponentenanalyse (Kap. 5.3)

Rebsorte	Jahrgang	Gallussäure	Protocatechuesäure (logarithmiert)	Tyrosol (logarithm.)	Caftarsäure	Kaffeesäure	Fertarsäure	Ferulasäure
Müller-Thurgau	1989	2,1	n.b.	1,431	0	0,8	0	0
Müller-Thurgau	1990	1,3	n.b.	1,504	0	0	2,6	0
Müller-Thurgau	1993	0	n.b.	1,493	0	0	0,6	0
Müller-Thurgau	1993	2,8	n.b.	1,433	0	0,5	0,4	0
Müller-Thurgau	1995	10,1	0,255	1,262	13,1	1,3	1,4	0,7
Müller-Thurgau	1995	3,3	0,114	1,301	11,9	1,2	1,5	0,6
Müller-Thurgau	1995	9,2	0,204	1,391	12	1,3	1,2	0,6
Müller-Thurgau	1995	3,8	0,204	1,193	11,5	1,3	2,2	0,6
Müller-Thurgau	1995	0	0,362	1,143	9	1,4	1,3	0,7
Müller-Thurgau	1995	4,6	0,322	1,093	7,2	1,1	1	0,6
Müller-Thurgau	1995	4,6	0,415	1,086	13	1,3	1,2	0,6
Müller-Thurgau	1995	4,6	0,301	1,004	6,7	0,9	0,9	0,5
Müller-Thurgau	1995	4,7	0,362	1,097	8,5	1,2	1	0,5
Müller-Thurgau	1995	3,2	0,230	1,121	9,5	1,1	1,1	0,5
Müller-Thurgau	1996	0,8	n.b.	1,190	3,7	0	0,4	0
Müller-Thurgau	1996	0,2	0,146	1,290	5,3	1,4	1	0,7
Müller-Thurgau	1996	0,9	0,041	1,199	0	0,2	0	0,6
Müller-Thurgau	1996	0	0,301	1,314	5,7	2,5	1,4	0,9
Müller-Thurgau	1996	0	0,322	1,462	0	0	1,1	0,9
Müller-Thurgau	1996	1,3	0,176	1,283	0	1,4	0,6	0,7
Müller-Thurgau	1996	1,3	n.b.	1,111	2,3	0,9	0,6	0,5
Müller-Thurgau	1997	0	0,000	1,188	0	0,5	1,2	1
Müller-Thurgau	1997	0	0,000	1,045	3,2	1,5	1,2	0,9
Müller-Thurgau	1997	0	-0,155	1,155	3	1,2	1	0,8
Müller-Thurgau	1997	0	0,204	1,143	3	2,3	1,4	1
Müller-Thurgau	1997	0	n.b.	n.b.	0	0	0	0
Müller-Thurgau	1997	0	-0,155	1,167	0	1	2,2	0
Müller-Thurgau	1997	0	0,342	0,978	0	0	1,3	0
Müller-Thurgau	1997	1,3	0,301	1,471	19,9	1,8	1,5	1,7
Müller-Thurgau	1997	1,1	-0,046	1,513	6,7	0	1,6	0
Müller-Thurgau	1997	1,4	0,322	1,456	13,2	1,7	1,6	0,7
Müller-Thurgau	1997	0,6	0,146	1,422	13,5	1,5	1,6	0,5
Müller-Thurgau	1997	0	-0,046	1,204	3,4	0	1,1	0,5
Müller-Thurgau	1997	1,4	n.b.	1,288	15,9	1,6	0,9	0
Müller-Thurgau	1997	2,5	0,292	1,246	0,0	0,0	0,0	0,0
Müller-Thurgau	1997	0,0	0,464	1,122	0,0	0,0	1,3	0,0
Müller-Thurgau	1997	1,7	0,528	1,186	0,0	0,0	0,0	0,0
Müller-Thurgau	1998	0,0	n.b.	1,371	1,0	0,0	1,3	0,0
Müller-Thurgau	1998	0,0	n.b.	1,400	0,8	0,0	1,2	0,0
Müller-Thurgau	1998	0,0	n.b.	1,477	0,2	0,0	1,3	0,0
Müller-Thurgau	1998	0,0	n.b.	1,446	0,4	0,0	1,1	0,0

Müller-Thurgau	1998	0,0	n.b.	1,594	0,0	0,0	0,0	0,0
Müller-Thurgau	1998	0,0	0,410	1,505	1,5	0,6	1,7	0,0
Müller-Thurgau	1998	0,0	0,012	1,468	4,0	1,3	2,3	0,0
Müller-Thurgau	1998	0,0	-0,123	1,505	3,4	2,0	1,1	0,0
Müller-Thurgau	1998	0,0	-0,155	1,447	2,6	1,0	1,0	0,0
Müller-Thurgau	1998	0,0	n.b.	1,438	1,4	0,0	0,8	0,0
Müller-Thurgau	1998	0,0	n.b.	1,557	0,4	0,0	0,9	0,0
Müller-Thurgau	1998	0,0	n.b.	1,551	0,0	0,0	0,0	0,0
Müller-Thurgau	1998	2,1	0,503	1,231	2,8	1,2	1,9	0,0
Müller-Thurgau	1998	0,0	0,696	1,008	2,4	0,5	0,7	0,0
Müller-Thurgau	1998	2,1	0,541	1,204	3,7	1,4	1,9	0,0
Müller-Thurgau	1998	1,4	0,837	1,154	5,1	0,0	1,7	0,0
Müller-Thurgau	1998	2,1	0,701	1,246	3,8	1,2	1,4	0,0
Müller-Thurgau	1998	0,0	0,889	1,196	3,7	1,4	1,6	0,0
Müller-Thurgau	1998	0,0	0,753	1,171	3,3	1,1	1,4	0,0
Müller-Thurgau	1998	2,7	0,718	1,141	3,3	1,1	1,5	1,2
Müller-Thurgau	1998	1,3	0,266	1,247	3,0	2,2	1,6	1,5
Müller-Thurgau	1998	1,0	0,291	1,240	5,7	0,0	2,1	0,6
Müller-Thurgau	1998	0,6	0,551	1,226	5,2	0,0	1,9	0,4
Müller-Thurgau	1998	0,0	0,362	1,260	2,2	0,0	0,0	0,0
Müller-Thurgau	1998	0,0	0,462	1,283	2,5	0,0	2,1	0,0
Müller-Thurgau	1998	0,1	0,431	1,305	2,4	1,3	2,4	0,0
Müller-Thurgau	1998	0,0	0,398	1,310	2,0	1,7	1,3	0,0
Müller-Thurgau	1998	0,9	0,643	1,410	3,1	0,0	2,7	0,0
Müller-Thurgau	1998	0,9	0,699	1,420	3,0	0,0	2,7	0,0
Müller-Thurgau	1998	0,8	0,672	1,377	2,9	0,0	2,2	0,0
Müller-Thurgau	1998	1,6	0,681	1,185	2,6	0,0	2,6	0,0
Müller-Thurgau	1998	1,0	0,690	1,217	2,8	0,0	2,6	0,0
Müller-Thurgau	1998	0,9	0,756	1,265	2,8	0,0	2,5	0,0
Müller-Thurgau	1998	1,0	0,672	1,215	2,4	0,0	1,5	0,0
Müller-Thurgau	1998	1,0	0,362	1,196	1,8	0,0	1,1	0,0
Müller-Thurgau	1998	0,6	0,456	1,235	1,9	0,0	0,8	0,0
Müller-Thurgau	1998	0,9	0,464	1,227	2,6	0,0	1,5	0,0
Müller-Thurgau	1998	3,6	0,546	1,280	2,1	0,0	1,2	0,0
Müller-Thurgau	1998	1,7	0,281	1,127	1,5	0,0	0,8	0,0
Müller-Thurgau	1998	2,4	0,539	0,886	1,0	0,0	1,2	0,0
Müller-Thurgau	1998	0,6	0,561	1,176	2,0	0,0	1,1	0,0
Silvaner	1993	0	n.b.	1,215	0	2,1	1	0
Silvaner	1993	2	n.b.	1,260	0	0,5	0,7	0
Silvaner	1994	0	0,477	1,332	29,9	1,9	2,4	0,7
Silvaner	1994	14,8	0,477	1,124	32,1	2,4	1,6	0,4
Silvaner	1994	14,5	0,544	1,386	31,7	2,8	3,1	1,6
Silvaner	1994	12,4	0,462	1,248	28,3	2,7	2,9	0,7
Silvaner	1994	1,2	0,477	1,386	30,4	2,3	2,6	0,6
Silvaner	1994	0	0,447	1,373	30	1,9	2	0,5

Silvaner	1995	0	0,531	1,274	0	2,9	0	0
Silvaner	1996	1,1	0,580	1,324	27,6	1,7	2	0,9
Silvaner	1996	0,6	0,633	1,274	28,8	2,4	2,2	0,9
Silvaner	1996	0,5	0,690	1,004	40,2	2,3	2,1	0,7
Silvaner	1996	0,7	0,653	1,137	27,8	2,5	2,1	1
Silvaner	1996	0,7	0,623	1,377	29,9	2,4	3,3	1,1
Silvaner	1997	0,4	0,230	1,427	7,3	3,1	2,3	2
Silvaner	1997	0,5	0,114	1,267	4,1	0,2	0,5	1,1
Silvaner	1997	0,5	0,301	1,369	5,7	2,5	1,6	2,1
Silvaner	1997	0,5	0,279	1,301	0	2,4	1,4	0,9
Silvaner	1997	0	0,230	1,199	18,3	1,4	2,5	0,8
Silvaner	1997	0	0,531	1,013	6,3	1,5	2,1	0,7
Silvaner	1997	0	0,255	1,204	6,9	1,3	1,3	1
Silvaner	1997	0	0,380	1,090	10,6	1,3	2	0,8
Silvaner	1997	0	0,462	1,127	11,1	1,3	1,3	0,8
Silvaner	1997	2,9	0,569	1,166	2,5	0,7	1,3	0,0
Silvaner	1997	0,0	0,710	1,235	0,0	2,1	1,1	0,0
Silvaner	1997	0,0	0,936	1,183	0,0	2,9	1,6	0,0
Silvaner	1997	0,0	0,944	1,256	1,5	2,3	2,5	0,0
Silvaner	1997	0,0	1,041	1,342	0,0	10,0	0,0	0,0
Silvaner	1998	0,8	0,318	1,187	2,2	0,0	1,2	0,0
Silvaner	1998	1,2	0,304	1,202	3,6	1,2	1,6	0,0
Silvaner	1998	1,2	0,346	1,148	2,2	0,8	1,1	0,0
Silvaner	1998	0,4	0,448	1,167	3,0	1,1	1,4	0,0
Silvaner	1998	1,9	0,441	0,941	0,7	1,4	0,5	1,4
Silvaner	1998	0,3	0,531	0,986	2,9	1,3	0,9	1,9
Silvaner	1998	0,4	0,422	1,003	0,0	2,2	0,7	1,6
Silvaner	1998	1,0	0,412	1,141	2,1	0,0	0,0	0,0
Silvaner	1998	0,8	0,253	1,255	2,8	1,0	1,0	0,7
Silvaner	1998	1,9	0,625	1,228	0,0	0,0	0,0	0,0
Silvaner	1998	1,0	0,320	1,343	3,5	7,2	2,3	0,0
Silvaner	1998	2,8	0,596	1,216	0,0	0,0	0,0	0,0
Silvaner	1998	1,4	0,245	1,182	2,9	0,0	1,0	0,0
Silvaner	1998	2,1	0,970	1,351	0,0	13,5	2,5	5,5
Silvaner	1998	1,6	0,545	0,634	0,0	4,8	1,5	2,1
Silvaner	1998	1,5	0,423	0,549	0,0	5,7	1,3	2,2
Silvaner	1998	1,4	0,379	1,225	5,1	1,5	1,3	0,0
Silvaner	1998	0,0	0,593	1,138	6,9	0,0	1,4	0,6
Silvaner	1998	1,0	0,577	1,122	6,7	0,0	1,5	0,7
Silvaner	1998	1,8	0,884	1,139	8,6	0,0	2,3	0,0
Silvaner	1998	2,0	0,835	1,275	6,5	2,0	2,0	1,4
Silvaner	1998	0,5	0,552	1,198	6,4	1,1	1,4	0,5
Silvaner	1998	1,5	0,522	1,225	5,7	2,2	1,2	0,0
Silvaner	1998	0,8	0,612	1,193	6,3	1,3	1,3	0,0
Silvaner	1998	0,9	0,311	1,222	5,9	1,6	1,5	0,0

Silvaner	1998	3,2	0,639	1,293	6,2	2,0	2,2	0,0
Silvaner	1998	1,3	0,533	1,243	5,4	0,3	1,1	0,0
Silvaner	1998	4,0	0,679	1,193	6,4	1,1	1,3	0,0
Silvaner	1998	1,9	0,816	1,220	6,7	1,1	1,2	0,0
Silvaner	1998	0,7	0,289	1,232	3,2	1,2	1,4	0,0
Silvaner	1998	1,2	0,300	1,303	4,4	1,2	1,8	0,0
Silvaner	1998	0,7	0,218	1,239	2,6	1,6	1,3	0,0
Silvaner	1998	1,1	0,316	1,303	4,7	1,3	2,1	1,1
Silvaner	1998	0,9	0,529	1,325	3,2	2,3	2,0	1,7
Silvaner	1998	1,1	0,351	1,235	3,6	0,9	1,6	0,3
Silvaner	1998	2,4	0,508	1,322	3,4	2,3	2,1	2,0
Silvaner	1998	2,3	0,615	1,326	3,7	2,0	2,3	0,7
Silvaner	1998	3,1	0,768	1,342	3,5	2,4	2,4	1,9
Silvaner	1998	0,8	0,362	1,352	3,5	2,7	2,3	0,6

Ergebnisse der HPLC-Analyse der alten Riesling-Weine (Kap. 5.5)

Jahrgang	1892	1893	1897	1911	1915
Rebsorte	Riesling	Riesling	Riesling	Riesling	Riesling
Lage/Qualitätsstufe	Hochheimer	Erbacher		Rüdesheimer	Rüdesheimer
	Domdechaney	Marcobrunn	Steinberger	Hinterhaus	Berg Rottland
Gallussäure	24,5	42,7	17,9	5,1	4,2
Protocatechuesäure	8,6	8,5	8,2	12,3	10,1
Tyrosol	20,1	18,2	0,0	0,0	0,0
3-OH-Benzoesäure	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Caftarsäure	6,2	0,0	9,5	9,5	9,2
Catechin	20,4	0,0	21,5	20,0	21,2
GRP	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Procyanidin B2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
p-CGT	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Syringasäure	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Kaffeesäure	3,3	0,0	0,0	3,9	0,0
Epicatechin	4,8	0,0	0,0	0,0	0,0
Coutarsäure	0,0	0,0	7,4	5,2	0,0
Sinapinsäure	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Fertarsäure	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
p-Coumarsäure	15,7	8,1	18,4	15,4	16,2
Ferulasäure	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ellagsäure	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Quercetin-3-galactosid	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Quercetin-3-rutinosid	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Quercetin-3-glucosid	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Quercetin	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Summe (HPLC)	103,5	77,5	82,9	71,4	60,8
Folin [mg Catechin/L]	468	509	577	489	507
TEAC [mmol Trolox/L]	3,3	2,6	3,1	2,7	2,9

Ergebnisse der HPLC-Analyse der alten Riesling-Weine (Kap. 5.5)

1921	1921	1921	1909	1911	1921
Riesling	Riesling	Riesling	Riesling	Riesling	Riesling
Rüdesheimer		Raenthaler	Erbacher	Hochheimer	Raenthaler
Berg Schloßberg	Steinberger	Steinhaufen	Marcobrunn TBA	Domdechaney TBA	Baiken TBA
6,0	7,6	6,9	45,5	14,9	4,2
6,8	9,3	5,2	10,6	13,5	9,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10,8	11,3	9,4	0,0	11,2	7,7
24,0	26,1	23,2	24,1	23,4	14,4
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
3,6	4,9	4,2	0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
4,1	7,1	6,7	0,0	0,0	4,9
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
17,5	18,2	16,2	11,3	12,8	17,6
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
72,7	84,5	71,8	91,6	75,8	57,8
378	493	391	834	666	703
2,6	2,8	2,9	2,5	3,2	2,6