

Institut für Mikrobiologie und Biochemie, Forschungsanstalt für Weinbau, Gartenbau,
Getränketechnologie und Landespflege, Geisenheim

Über das Vorkommen von Galacturon- und Glucuronsäure sowie von 2- und 5-Oxo-Gluconsäure in Weinen, Sherries, Obst- und Dessertweinen

von

W. R. SPONHOLZ und H. H. DITTRICH

Galacturonic, glucuronic, 2- and 5-oxo-gluconic acids in wines, sherries, fruit and dessert wines

S u m m a r y. — Galacturonic, glucuronic, 2- and 5-oxo-gluconic acids were quantitatively determined in German wines of different quality, French and Spanish red wines, sherries, fruit and dessert wines.

Galacturonic acid was found in German "Q.b.A.", "Kabinett" and "Spätlese" wines in concentrations of 150—500 mg/l. In "Auslese" wines 300—1000 mg/l, in "Beerenauslese" wines 200—600 mg/l and in "Trockenbeerenauslese" wines 300—500 mg/l were found. The diminished amounts of galacturonic acid in high quality wines may be in accord with an increase in the galactaric acid content. Galactaric acid is possibly an oxidation product of galacturonic acid by acetic acid bacteria. Red wines contain more galacturonic acid than white ones, depending on the different mode of production. In German and Spanish red wines 500—1100 mg/l of galacturonic acid has been determined. The highest amount of galacturonic acid found was 1537 mg/l in a "Beerenauslese" wine.

Glucuronic acid was found in much lower quantities. "Q.b.A." wines to "Beerenauslese" showed 0—20 mg/l, "Trockenbeerenauslese" wines and red wines had 5—20 mg/l.

2-Oxo-gluconic acid occurred in "Q.b.A.", "Kabinett" and "Spätlese" wines in quantities of 0—10 mg/l. Most of the "Auslese" wines contained 0—40 mg/l, some had more than 100 mg/l of this acid. "Beerenauslese" wines normally had 30—150 mg/l, in some cases more than 200 mg/l. In "Trockenbeerenauslese" wines, amounts between 0 and 290 mg/l were determined.

5-oxo-gluconic acid was found in higher quantities than 2-oxo-gluconic acid. In German red wines and "Q.b.A." wines 20—60 mg/l, in "Kabinett" and "Spätlese" wines 20—80 mg/l, in "Auslese" wines 30—90 mg/l, in "Beerenauslese" wines 40—100 mg/l and in "Trockenbeerenauslese" wines 10—100 mg/l were determined. Sometimes more than 200 mg/l of this acid was detectable.

Sherries showed the same amount of galacturonic acid as normal German wines. The other oxidized sugar acids were only found in very small amounts. Very often the sherries lacked these acids. Fruit and dessert wines showed very low amounts of galacturonic acid. The other acids were absent or only found in trace amounts. It can be supposed, that 2-oxo-, 5-oxo-gluconic and glucuronic acids are produced by acetic acid bacteria from glucose, as galactaric acid is produced by oxidation of galacturonic acid by these bacteria.

Einleitung

Von den in Mosten und Weinen vorkommenden oxidierten Zuckersäuren war die Galacturonsäure und mittelbar auch die Glucuronsäure quantifiziert worden: ARNDT und THALER (1974) bestimmten in Weiß- und Rotweinen den Galacturonsäuregehalt mit 0,3—1,3 g/l. In einigen Fällen fanden sie mehr als 2,0 g/l. Für Rotweine ermittelten sie nie weniger als 500 mg/l. Auch PEYNAUD und SAPI (1975) fanden in „Mosten und Weinen aus edelfaulen Trauben“ „in manchen Fällen bis zu 2 g/l“ Galacturonsäure. USSEGLIO-TOMASSET (1975) unterscheidet zwischen freier und „kolloidaler“ Galacturon-

säure. Nach ihm beträgt die Konzentration der Gesamt-Galacturonsäure in Weinen zwischen 1000 und 2000 mg/l. Die Glucuronsäuregehalte sollen ca. 5 % der reinen Galacturonsäurekonzentration betragen.

Es erwies sich als notwendig, diese Mengenangaben in deutschen Mosten und Weinen bekannter Herkunft mit neuerer Analytik zu sichern.

Wichtig ist dies zunächst im Hinblick auf die Quantitäten selbst. Denn nach ARNDT und THALER erhöht z. B. 1 g Galacturonsäure/l die Gesamtsäure um 0,4 g/l, gleichzeitig täuscht es bei der Zuckerbestimmung nach LUFF-SCHOORL 0,67 g Invertzucker/l vor. Falls diese Substanz tatsächlich in den o. a. großen Mengen vorkommt, wäre sie ein wesentlicher Parameter des Extraktes.

Die Beurteilung dieser Verhältnisse stößt allerdings auf Schwierigkeiten, da der Galacturonsäuregehalt technologisch manipulierbar ist: Beim Einmaischen werden traubeneigene Pektinasen freigesetzt, die das Pektin, das im wesentlichen methylierte Polygalacturonsäure ist, mehr oder minder stark abbauen. Mit der Zunahme der Standzeit einer Maische wird sich in aller Regel auch ihr Galacturonsäuregehalt erhöhen. Umgekehrt ist damit aber auch eine Beurteilung der technologischen Verfahrensweise gegeben.

In noch stärkerem Maße wird dies für das Vorkommen der beiden Oxo-Gluconsäuren gelten. Es ist anzunehmen, daß die in *Botrytis*-befallenen („faulen“) Beeren aus Glucose gebildete Gluconsäure weiter zu 2- und zu 5-Oxo-Gluconsäure, wohl auch zu 2,5-Dioxo-Gluconsäure oxydiert wird. Die zuletzt genannte Säure dürfte instabil sein und unter Ringschluß zerfallen. Im Prinzip können diese Oxydationsprodukte von Mikroorganismen mit ausgeprägtem Oxydationsstoffwechsel gebildet werden. Ob *Botrytis* selbst sie verursacht, muß noch nachgewiesen werden. Ihre Bildung durch Essigsäurebakterien, die auf „faulem“ Beerenmaterial mit *Botrytis* vergesellschaftet sind, ist bekannt (Zusammenfassung: ASAI 1968). Auf diese Weise erscheint auch die Oxydation der Glucose zur entsprechenden Uronsäure, der Glucuronsäure, möglich.

PEYNAUD und SAPIS (1975) berichten über den qualitativen Nachweis von 2-Oxo- und 2,5-Dioxo-Gluconsäure. Das von WÜRDIG und SCHLOTTER (1969) beschriebene Vorkommen von 2-Oxo-Galactonsäure, 2-Oxo-3-desoxy-Hexansäure und 2-Oxo-3-desoxy-Hexonsäure konnten sie nicht bestätigen.

Das Vorkommen solcher Stoffe kann auch ein Indiz für die Qualität des Beerenmaterials sein, aus dem die Weine gewonnen worden waren. Ihre Anwesenheit weist, neben Gluconsäure, auf die Verarbeitung *Botrytis*- oder/und Essigsäurebakterien-infizierter Beeren hin. Daneben binden zumindest diese beiden Uronsäuren und die 2,5-Dioxo-Gluconsäure mehr oder weniger viel schweflige Säure (PEYNAUD und SAPIS 1975, DITTRICH und ADACHI 1976).

Aus diesen Gründen — Klärung der Extraktzusammensetzung, Beurteilung der Behandlung und der Qualität des Beerenmaterials, Beurteilung einer möglichen Erhöhung des SO₂-Bedürfnisses durch diese Stoffe — waren die angesprochenen Zuckersäuren in Mosten und Weinen zu quantifizieren.

Material und Methodik

Untersuchungsmaterial waren handelsfähige Weiß- und Rotweine unterschiedlicher Herkunft und Qualität, Sherries, Obst- und Obstdessertweine.

Weißweine

9 Qualitätsweine b. A.:

3 Riesling, 3 Morio-Muskat, 2 Scheurebe, 1 Müller-Thurgau.

42 Kabinettweine:

12 Riesling, 8 Müller-Thurgau, je 3 Gewürztraminer, Silvaner, Kerner, Scheurebe, je 2 Faber, Bacchus, je 1 Gutedel, Huxel, Osteiner, Ehrenfelser, Spätburgunder-Weißherbst, Morio-Muskat + Silvaner.

27 Spätlesen:

4 Riesling, 4 Scheurebe, 3 Faber, je 2 Ruländer, Müller-Thurgau, Silvaner, Siegerrebe, je 1 Optima, Gewürztraminer, Huxel, Ortega, Kerner, Kanzler, Ehrenfelser, Bacchus.

11 Auslesen:

7 Riesling, 2 Huxel, 1 Ruländer, 1 ohne Angabe.

27 Beerenauslesen:

10 Ruländer, 6 Spätburgunder-Weißherbst, 5 Traminer/Gewürztraminer, 2 Riesling, je 1 Müller-Thurgau, Bacchus, Huxel, Findling.

5 Trockenbeerenauslesen:

2 Spätburgunder-Weißherbst, je 1 Ruländer, Weißburgunder, Bouvier.

Rotweine

13 Rotweine (7 Q. b. A., 3 Kabinett, 3 französische Rotweine):

6 Spätburgunder (4 Q. b. A., 2 Kabinett)
je 1 Frühburgunder, Rotberger, Dunkelfelder (jeweils Q. b. A.)
1 Portugieser (Kabinett)
je 1 Vin de Table, Beaujolais, Côtes du Rhône.

16 Rioja-Rotweine:

Verschiedene Jahrgänge (1954—1980) und verschiedene Qualitätsstufen (Vino de Crianza bis Gran Reserva).

Trennung und Detektion

Die Trennung der Oxo- und Aldehydzuckersäuren (Uronsäuren) erfolgte säulen-chromatographisch mit dem Zuckeranalysator LC 6000 der Fa. Biotronik.

Trennsäule:

Ø 0,6 cm; Harzbett: 19,2 cm; Harz: DA-X8-11
Temperatur: 60 °C

Puffer:

1,25 M Borat, pH 10; 50 ml/h; über Vorsäule Ø 0,9 cm, Höhe 4 cm ± 0,3 cm, Harz: Dowex 1 × 4, 200—400 mesh, Cl⁻

Trennzeit:

5 min Puffer und Reagenz zur Einstellung der 0-Linie pumpen
100 min Puffer und Reagenz zur Trennung pumpen
10 min Puffer zur Reinigung des Reaktionscoils
5 min Pause

Farbreagenz:

1. 414 g K₂CO₃ in 1 500 ml H₂O bidest. lösen. Lösung abkühlen lassen und über Faltenfilter geben (wichtig für Haltbarkeit des Reagenzes).
2. 5 g K₂CO₃, 3,7 g Asparaginsäure und 1,0 g CuSO₄·5H₂O in 100 ml H₂O bidest. lösen. Zu Lösung 1 zumischen.
3. 2 g 4,4'-Dicarboxy-2,2'-Bichinolin, Natriumsalz (Sigma D 5259) in 100 ml H₂O bidest. lösen und zu Lösung 1 geben.

4. Auf 2000 ml mit H₂O bidest. auffüllen und über Membranfilter filtrieren. (Das Reagenz soll kühl und dunkel gelagert werden, da es selbst in braunen Flaschen und bei Zimmertemperatur sehr schnell nachdunkelt. Solche Reagenzien verschieben die 0-Linie des Schreibers sehr stark.)

Dem Eluat der Trennsäule werden mit einer Pufferpumpe 50 ml Reagenz/h über ein Mischventil zugefügt. In einem Tefloncoil (30 m, 0,1 mm i. Ø, 100 °C) wird die Farbreaktion durchgeführt. Reduzierende Substanzen bilden einen blauviolettten Farbstoff, der bei 570 nm und 400 nm photometrisch gemessen und auf einem Schreiber dargestellt wird. — Meßbereich 570 nm: 0,2 Absorptionseinheiten; Meßbereich 440 nm: 0,5 Absorptionseinheiten.

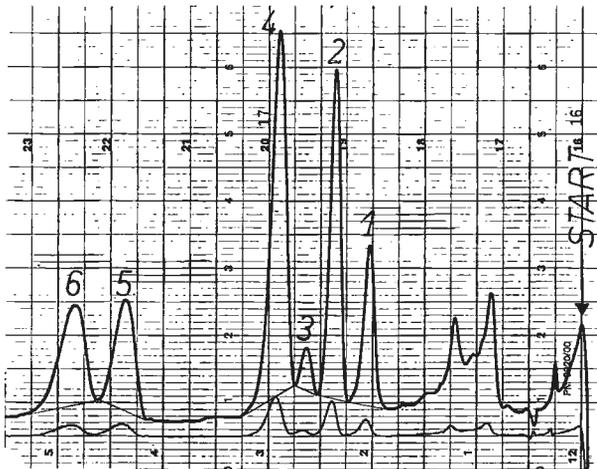
Probenvorbereitung:

Da alle untersuchten Proben größere Mengen an reduzierenden Substanzen enthalten (meist Zucker), ist die Abtrennung der Oxo- und Aldehyd-Zuckersäuren eine für die Analyse notwendige Voraussetzung.

Austauschersäule:

1.0 cm i Ø; mit 25 cm Dowex 1 × 8 Formiatform aus Cl⁻-Form hergestellt.

- 5 ml Probe auf die Austauschersäule geben.
- Mit 200 ml H₂O bidest. die Zucker auswaschen.
- Mit 50 ml 6 N Ameisensäure eluieren.
- Mit 50 ml H₂O bidest. nachwaschen; dieses Eluat mit (3) vereinigen. Die Säule mit Wasser bis zur Neutralität spülen, so daß sie für eine neue Probe aufnahmefähig ist.
- Das Eluat am Rotationsverdampfer bei 60 °C zur Trocknung eindampfen.
- Den Rückstand mit 5 ml einer Lösung von 500 mg Kojisäure/l (innerer Stan-



Chromatogramm der Oxo- und Aldehydzuckersäuren eines Mostes. — 1: 5-Oxo-Gluconsäure; 2: Kojisäure (innerer Standard); 3: 2-Oxo-Gluconsäure; 4: Galakturonsäure; 5: Glucuronsäure; 6: Guluronsäure (vermutlich).

Chromatogram of the oxo and aldehyde sugar acids of a must. — 1: 5-Oxo-gluconic acid; 2: Koji acid (interior standard); 3: 2-Oxo-gluconic acid; 4: Galacturonic acid; 5: Glucuronic acid; 6: Guluronic acid (as supposed).

dard) aufnehmen und auf 10 ml in Meßkolben auffüllen. 100—200 μ l dieser Lösung chromatographieren.

Standardlösung:

Jeweils 30 mg/l 2-Oxo-Gluconsäure; 5-Oxo-Gluconsäure; Galacturonsäure; Glucuronsäure; 500 mg/l Kojisäure.

Die Trennung der Zuckersäuren eines Weines ist in der Abbildung dargestellt.

Ergebnisse und Diskussion

Weiß- und Rotweine

Wie aus Tabelle 1 zu entnehmen ist, bestehen zwischen weißen Qualitäts-, Kabinett- und Spätleseweinen in den Konzentrationen der Zuckersäuren keine großen Unterschiede. Erwartungsgemäß sind die Mengen der Galacturonsäure jeweils am größten. Ihr Schwerpunkt liegt zwischen 200 und 500 mg/l. Als minimaler Gehalt wurden 116 mg/l, als maximaler 1238 mg/l — beide Extreme bei Kabinettweinen — gefunden. Maximalwerte dieser Größenordnung kommen auch in den Gruppen der Auslesen und Beerenauslesen vor. Bei diesen sind solche Werte auch nicht verwunderlich, da das Beerenmaterial, aus denen die Weine stammen, einen sehr starken *Botrytis*-Befall hat und das infizierende Pilzmycel eine starke Pektinaseaktivität liefert. Außerdem läßt man dieses hochwertige Beerenmaterial nach dem Mahlen meist längere Zeit stehen, um es mit höherer Zuckerausbeute pressen zu können. Während der Standzeit bauen beereneigene und die zusätzlich vom Pilz gelieferten Pektinasen einen größeren Anteil des Pektins zu Galacturonsäure ab. Bei Weinen normaler Qualität lassen derart hohe Galacturonsäurekonzentrationen darauf schließen, daß die Maischen sehr lange „gezogen“ haben. Dieses Einmaischen schon im Weinberg im Tankwagen noch während der Lese ist mancherorts auch bei weißen Traubensorten gebräuchlich. Für „Gewürzsorten“ wird längeres Stehen der Maische bisweilen als vorteilhaft oder sogar nötig erachtet. Die hier untersuchten Weine von Gewürzsorten wie Traminer/Gewürztraminer, Scheurebe, Bacchus, Morio-Muskat zeigten allerdings stets normale Konzentrationen, so daß der obengenannte Maximalwert, der in einem Riesling gefunden wurde, als ganz atypisch anzusehen ist.

Tabelle 2 vergleicht die Kabinettweine der Sorten Riesling und Müller-Thurgau. Selbst wenn der o. a. Galacturonsäure-Maximalwert unberücksichtigt bliebe — der zweithöchste Wert wäre 497 mg/l (!) — wäre die durchschnittliche Galacturonsäurekonzentration bei Riesling noch immer wesentlich höher als bei Müller-Thurgau.

Erwartungsgemäß wurde in den Rotweinen, die qualitätsmäßig den bisher besprochenen Weißweinen entsprechen, ein sehr viel höherer Galacturonsäuregehalt gefunden. Dieses Ergebnis entspricht bereits vorliegenden Resultaten (ARNDT und THALER 1973 und frühere Untersucher). Auch für diesen Unterschied ist die Erklärung bekannt: Rotweine werden entweder durch Maischegärung oder durch Maischeerhitzung gewonnen. Bei beiden Verfahren wird im Gegensatz zur Weißweinbereitung die Maische erst nach längerer Zeit abgepreßt. Die freigesetzten beereneigenen Pektinasen haben daher Zeit, das Pektin in stärkerem Maße abzubauen. Dieser Pektinabbau wird durch das Bewegen der Maische noch gefördert. Während vergleichbare Weißweine selten mehr als 500 mg Galacturonsäure/l enthalten, weisen deutsche Rotweine zum überwiegenden Teil mehr als 900 mg/l auf. Bei spanischen Rioja-Rotweinen sind Minimum und Maximum ganz ähnlich, die durchschnittliche Galacturonsäurekonzentration liegt aber etwas tiefer.

Tabelle 1

Die Konzentrationen von Galacturon-, Glucuron-, 5- und 2-Oxo-Gluconsäure in deutschen Qualitäts- und Prädikatsweinen sowie in vergleichbaren Rotweinen (n = Anzahl der Weine)

Concentrations of galacturonic, glucuronic, 5- and 2-oxo-gluconic acids in German quality and superior quality wines and in comparable red wines (n = number of wines)

	Q.b.A.		Kabinett		Spätlese		Auslese		Beeren- auslese		Trocken- beerenauslese		Rotweine		Rotweine (Rioja)	
	n	mg/l	n	mg/l	n	mg/l	n	mg/l	n	mg/l	n	mg/l	n	mg/l	n	mg/l
Galacturon- säure	9	159—420	42	116—1 238	27	129—568	11	261—1 048	27	214—1 537	5	325—510	13	390—1 140	16	381—1 200
	4	150—250	19	116— 300	16	129—300	3	260— 400	22	214— 500	4	325—500	4	390— 600	5	381— 600
	4	251—400	21	301— 500	8	301—500	5	401— 500	3	501—1 000	1	>500	3	600— 900	6	600— 900
	1	>400	2	> 500	3	>500	3	> 500	2	>1 000			6	> 600	5	> 900
Glucuron- säure	9	0— 20	42	0— 31	27	0— 31	11	0— 35	27	0— 35	5	6— 23	13	2— 33	16	0— 23
	2	0	30	0— 10	4	0	3	0	2	0	2	6— 10	7	2— 10	11	0
	3	1— 10	11	11— 30	14	0,1— 10	4	0,1— 20	13	0,1— 10	3	11— 23	4	11— 20	3	0,1— 3
	4	> 10	1	> 30	8	11— 30	3	20— 30	7	10— 20			2	> 20	2	> 3
					1	> 30	1	> 30	5	> 20						
5-Oxo- Glucon- säure	9	8— 65	42	14— 107	27	15— 84	11	32— 92	27	19— 210	5	14—105	13	20— 74	16	14— 45
	4	8— 20	25	13— 40	13	14— 40	4	30— 50	14	19— 60	2	14— 31	9	20— 50	3	14— 20
	2	21— 40	13	41— 80	12	41— 80	5	51— 80	10	61— 100	3	80—105	3	51— 60	12	21— 40
	3	> 40	4	> 80	2	> 80	2	> 80	3	> 100			1	> 60	1	> 40
2-Oxo- Glucon- säure	9	0— 12	42	0— 27	27	0— 30	11	0— 122	27	0— 390	5	0—297	13	0— 11	16	0— 17
	2	0	14	0	6	0	1	0	1	0	2	0— 2	4	0	2	0
	5	0,1— 6	24	0,1— 5	16	0,1— 5	6	0,1— 20	6	0,1— 50	3	142—300	7	0— 10	13	0,1— 10
	2	> 6	4	> 5	5	> 5	2	21— 40	9	51— 100			2	> 10	1	> 10
							1	> 40	11	> 100						

Tabelle 2

Durchschnittskonzentrationen (mg/l) der Zuckersäuren in 12 Riesling- und in 8 Müller-Thurgau-Kabinettweinen · Minimal- und Maximalwerte in Klammern

Average concentrations in mg/l of sugar acids in 12 Riesling and in 8 Müller-Thurgau "Kabinett" wines · Minimum and maximum values are given in parentheses

	Galacturon- säure	Glucuron- säure	5-Oxo-Glucon- säure	2-Oxo-Glucon- säure
12 Riesling- Kabinettweine	477 (293—1238)	8 (0—21)	64 (43—107)	1 (0—5)
8 Müller-Thurgau- Kabinettweine	270 (170— 325)	2 (0—12)	29 (20— 45)	1 (0—4)

Im Vergleich mit den Weißweinen der bisher besprochenen Qualitätsstufen ist bei Auslesen der Galacturonsäuregehalt etwas höher. Bei den Beerenauslesen ist er demgegenüber geringer, bei den Trockenbeerenauslesen noch niedriger. Nach unserer Auffassung stehen hiermit die hohen Schleimsäurevorkommen in Einklang. Aus allen Beerenauslesen und Trockenbeerenauslesen konnten nämlich große Mengen des Ca-Salzes der Galactarsäure abgetrennt werden. Diesen Zusammenhang — Oxidation der Galacturonsäure zu Galactarsäure — hatte schon WÜRDIG (1976) postuliert, ihn aber für *Botrytis* angenommen, jedoch nicht nachweisen können. Wir nehmen seit langem an, daß diese Oxidation nicht von *Botrytis*, sondern von Essigsäurebakterien ausgeführt wird, die stets auf *Botrytis*-infizierten Beeren als Folgeinfektanten vorkommen. Bis zum zweifelsfreien analytischen Beweis mag das erhöhte Vorkommen der im folgenden besprochenen oxidierten Zuckersäuren, die ebenfalls hauptsächlich durch Essigsäurebakterien gebildet werden, als Stütze unserer Annahme dienen (ASAI 1968). Wie aus ihrem ungleich geringeren Vorkommen in Sherries sowie Obst- und Fruchtweinen abzuleiten ist, sind sie keine originären Inhaltsstoffe der zu Wein verarbeiteten Früchte, sondern Metaboliten der Essigsäurebakterien, die sich unter unseren klimatischen Bedingungen — die durch den Zwang der späten Lese verschärft werden — auf „faulen“ Beeren entwickeln, ohne gleichzeitig auch einen Essigstich verursachen zu müssen. Besonders bei unseren weichschaligen Sorten wie z. B. Müller-Thurgau und den Burgundersorten, ist auch in „normalem“ Lesegut stets ein mehr oder minder großer Anteil „fauler“ Beeren enthalten. Zusammenfassend ist über das Galacturonsäurevorkommen festzustellen:

Von den Angaben bei ARNDT und THALER (1974), wonach Weiß- und Rotweine 200—1400 mg/l, in einigen Fällen sogar 2000 mg/l und mehr Galacturonsäure enthalten, sind die Basiskonzentrationen zutreffend. Für die Überhöhungen ergibt sich aus unseren Quantifizierungen kein Anhalt.

Glucuronsäure, die theoretisch als Oxidationsprodukt von Glucose anzusehen ist, entstammt wahrscheinlich dem myo-Inosit-Stoffwechsel. CHEN und CHARALAMPOUS (1963) isolierten myo-Inositol-1 P-Synthase (EC 5.5.1.4.) aus Hefen; ein Enzym, welches aus Glucose-6-phosphat in einem Schritt Inositol-1-phosphat synthetisiert. Nach Abspaltung von Phosphat zu myo-Inositol kann durch oxidative Ringspaltung mit myo-Inositol-Oxygenase (E.C.1.13.99.1) D-Glucuronsäure gebildet werden (CHARALAMPOUS 1960). Dieser Stoffwechselweg ist weit verbreitet und bei Hefen, Bakterien, Pflanzen und Tieren nachgewiesen worden. Die Synthese von UDP-Glucuronsäure, UDP-

Galacturonsäure und der UDP-Pentosen und somit der pflanzlichen und mikrobiellen Wandpolysaccharide soll vorrangig über diesen Inositol-Glucuronsäure-Stoffwechselweg verlaufen (LOEWUS und LOEWUS 1980).

Glucuronsäure kommt in deutschen Weinen nur in sehr geringen Konzentrationen vor. In Qualitäts- und in Kabinettweinen, ja sogar in Spätlesen, Auslesen und Beerenauslesen findet man 0—20 mg/l, nur in seltenen Fällen mehr als 30 mg/l. Auch bei deutschen (und französischen) Rotweinen liegt die Glucuronsäure in diesen Mengenbereichen. Die Angabe von USSEGLIO-TOMASSET (1975), daß die Menge dieser zweiten Uronsäure etwa 5 % der Galacturonsäure betrage, trifft daher größenordnungsmäßig zu. Im Gegensatz zu unseren Rotweinen enthielten die Rotweine aus dem spanischen Rioja-Gebiet zu 69 % keine Glucuronsäure. In den verbleibenden 31 % waren die Konzentrationen äußerst gering. Unterschiede lassen sich auch bei verschiedenen Weißweinsorten finden: Bei den 8 Müller-Thurgau-Kabinettweinen war diese Uronsäure bei sechs nicht oder nur in Spuren vorhanden, nur bei zweien in der Menge, die durchschnittlich bei Riesling-Kabinettweinen vorlag (8 mg/l). Nur bei einem Riesling kam sie nicht vor, bei 3 nur in Spuren.

Von den beiden Oxo-Glucuronsäuren kommt die 2-Oxo-Gluconsäure bei Weinen normaler bis guter Qualität (Qualitätsweine b. A. bis Spätlesen) in weit geringeren Quantitäten vor — vorwiegend 0—10 mg/l — als die 5-Oxo-Gluconsäure mit etwa 20—80 mg/l. Das Vorkommen dieser Säure war von PEYNAUD und SAPIE (1975) gar nicht in Betracht gezogen worden. Diese Quantifizierung ergibt daher gerade gegensätzliche Verhältnisse, besonders deshalb, weil die 2-Oxo-Säure in vielen Weinen gar nicht vorkommt. Bei den Auslesen deutet sich dann eine Umkehrung dieser Verhältnisse an: Während die 5-Oxo-Säure etwa 30—90 mg/l stellt, wurden an 2-Oxo-Säure meist 0—40 mg/l gefunden, doch wurden auch einige Auslesen mit mehr als 100 mg/l gefunden. Bei den Beerenauslesen ist diese Tendenz noch ausgeprägter: Die meisten Weine enthielten 40—100 mg/l 5-Oxo-Säure, einige mehr als 200 mg/l. Die 2-Oxo-Säure kommt in den meisten Beerenauslesen mit 30—150 mg/l vor. In einigen dieser Spitzenweine ist aber ebenfalls mehr als 200 mg/l enthalten. Die Durchschnittswerte machen

Tabelle 3

Durchschnittskonzentrationen (mg/l) der Zuckersäuren in 10 Ruländer-, 6 Spätburgunder-Weißherbst- und 4 Gewürztraminer-Beerenauslesen · Minimal- und Maximalwerte in Klammern

Average concentrations in mg/l of the sugar acids in 10 Ruländer, 6 Spätburgunder-Weißherbst and 4 Gewürztraminer "Beerenauslese" wines · Minimum and maximum values are given in parentheses

	Galacturon- säure	Glucuron- säure	5-Oxo-Glucon- säure	2-Oxo-Glucon- säure
10 Ruländer- Beerenauslesen	373 (214—524)	11 (0—26)	74 (31—210)	107 (9—356)
6 Spätburgunder- Weißherbst-Beeren- auslesen	306 (227—404)	12 (0—23)	59 (41— 93)	73 (25—111)
4 Gewürztraminer- Beerenauslesen	391 (334—423)	4 (0—18)	107 (60—210)	183 (102—390)

die Umkehrung noch deutlicher: 5-Oxo-Gluconsäure nur noch 77 mg/l, 2-Oxo-Gluconsäure aber 104 mg/l. So enthielten alle Gewürztraminer-Beerenauslesen mehr als 100 mg/l (Tabelle 3). Allerdings enthielten sie — im Vergleich mit den Ruländern und Weißherbsten — auch viel 5-Oxo-Gluconsäure, während Glucuronsäure in dreien von ihnen nur in Spuren vorkam. Bei den Trockenbeerenauslesen ist dieses Vorherrschen der 2-Oxo-Säure noch ausgeprägter: Ihre Durchschnittskonzentration beträgt 134 mg/l, die der 5-Oxo-Säure mit 67 mg/l nur noch die Hälfte.

Die von PEYNAUD und SAPIS (1975), vermutete 2,5-Dioxo-Gluconsäure konnte weder qualitativ noch quantitativ bestimmt werden, da die Substanz nicht verfügbar war. Wir halten sie für unbeständig und nehmen an, daß sie in Weinen nicht in größeren Mengen vorkommt. Andererseits ist nicht auszuschließen, daß diese Verbindung eine von drei ähnlichen Zuckersäuren ist, die regelmäßig in Weinen in Form entsprechender Peaks nachweisbar waren, aber nicht identifiziert werden konnten.

Sherries

Die Galacturonsäurekonzentrationen liegen in den untersuchten Sherries (Tabelle 4) mit einem Durchschnitt von 416 mg/l an der oberen Grenze der Konzentrationen in deutschen Weinen normaler Qualität. Auffallend ist demgegenüber, daß die anderen oxidierten Zuckersäuren, die wir einschließlich der Glucuronsäure als Oxidationsprodukte der Glucose ansehen, nicht oder nur in kleinsten Mengen vorkommen. Wir führen dies auf das heiße, aber trockene Herbstklima zurück, in dem die Beeren ohne Befall durch Essigsäurebakterien bleiben.

Tabelle 4
Die Konzentrationen der Zuckersäuren (mg/l) in 4 Sherries
Concentrations of the sugar acids in mg/l in 4 sherries

Marke	Galacturon- säure	Glucuron- säure	5-Oxo-Glucon- säure	2-Oxo-Glucon- säure
Dry Sack 19,5°	393	n.n.	3,7	n.n.
Flagman's Oloroso 17,5°	365	n.n.	4,2	+
Sandeman, Fino, Aptiv, Extra Dry 17,5°	517	n.n.	+	n.n.
Domecq, Amontillado 18°	387	+	5,3	+
\bar{x}	416	n.n.	3,3	n.n.

n.n. = Nicht nachweisbar.

+ = Spuren vorhanden.

Obstweine und Dessertweine

Die hier untersuchten Zuckersäuren scheinen in Obst- und Fruchtweinen und den entsprechenden Dessertweinen insgesamt in geringen Mengen vorzukommen. Schon die Galacturonsäuregehalte sind meist niedrig. Brombeerdessertwein bildet mit fast 1300 mg/l die Ausnahme. Die Glucuronsäuregehalte liegen etwa so tief wie bei Traubenweinen. Im Gegensatz dazu sind die 5-Oxo-Gluconsäurekonzentrationen viel geringer, teilweise 0. In der gleichen Größenordnung liegt auch die 2-Oxo-Gluconsäure. Das Vorkommen so geringer Quantitäten der drei letztgenannten oxidierten Zuckersäuren erklärt sich wahrscheinlich ähnlich wie bei den Sherries: Die Kontamination der Früchte, aus denen die Weine gewonnen werden, mit Essigsäurebakterien, ist augenscheinlich viel geringer als die „fauler“ Weinbeeren.

Zusammenfassung

In deutschen Weinen verschiedener Qualitätsstufen, in französischen und spanischen Rotweinen, in Sherries sowie in Obstweinen und Dessertweinen wurden Galacturon- und Glucuronsäure sowie 2-Oxo- und 5-Oxo-Gluconsäure quantitativ bestimmt.

Galacturonsäure kommt in weißen deutschen Qualitäts- und Kabinettweinen sowie in Spätlesen in Konzentrationen zwischen 150 und 500 mg/l vor. In Auslesen wurden meist 300—1000 mg/l, in Beerenauslesen 200—600 mg/l und in Trockenbeerenauslesen 300—500 mg/l gefunden. Die Abnahme der Galacturonsäuremengen in den zuletzt genannten Spitzenweinen mag in Einklang stehen mit der Zunahme der Galactarsäure (Schleimsäure), die wahrscheinlich aus der Oxidation der Galacturonsäure durch Essigsäurebakterien entsteht. Rotweine enthalten wegen abweichender Gewinnungsverfahren mehr Galacturonsäure. In deutschen und spanischen Rotweinen normaler Qualitäten lag der Schwerpunkt zwischen 500 und 1100 mg/l.

Glucuronsäure liegt in viel geringerer Menge vor: Bei Qualitätsweinen bis Beerenauslesen zwischen 0 und 20 mg/l, bei Trockenbeerenauslesen und Rotweinen zwischen 5 und 20 mg/l.

2-Oxo-Gluconsäure wurde in Qualitäts- und Kabinettweinen sowie in Spätlesen meist nur in Konzentrationen zwischen 0 und 10 mg/l gefunden. In den meisten Auslesen lagen 0—40 mg/l vor. Beerenauslesen enthalten meist 30—150 mg/l. In Trockenbeerenauslesen wurden Mengen zwischen 0 und 290 mg/l bestimmt.

5-Oxo-Gluconsäure ist in deutschen Rotweinen und Qualitätsweinen meist mit 20—60 mg/l vertreten, in Kabinettweinen und Spätlesen sind es 20—80 mg/l, in Auslesen 30—90 mg/l, in Trockenbeerenauslesen 10—100 mg/l, in Beerenauslesen 40—100 mg/l und mehr.

In Sherries entspricht der Galacturonsäuregehalt demjenigen normaler deutscher Weine. Die anderen oxidierten Zuckersäuren kommen nicht oder nur in kleinsten Mengen vor. In Obstweinen und Dessertweinen sind die Galacturonsäuremengen meist gering, und auch die genannten Glucose-Oxidationsprodukte kommen nicht oder nur in Spuren vor.

Es ist anzunehmen, daß die 2-Oxo- und die 5-Oxo-Gluconsäure sowie die Glucuronsäure von Essigsäurebakterien aus Glucose und die Galactarsäure ebenfalls durch Essigsäurebakterien aus Galacturonsäure gebildet werden.

Für die Anteilige Förderung dieser Arbeit im Rahmen des Forschungsvorhabens „Analytische Charakterisierung von Weinehlern durch Mikroorganismen“ danken wir dem Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten. FrI. Dipl. Ing. CH. FREY danken wir für ihre experimentelle Mitarbeit.

Literatur

1. ARNDT, W. und THALER, H., 1974: Zur Bestimmung der Galacturonsäure in Wein und Fruchtsäften. *Mitt. Klosterneuburg* **24**, 325—340.
2. ASAI, T., 1968: *Acetic acid bacteria*. University of Tokyo Press.
3. CHARALAMPOUS, F. C., 1960: Biochemical studies on inositol. VI. Mechanism of cleavage of inositol to d-glucuronic acid. *J. Biol. Chem.* **235**, 1286—1291.
4. CHEN, I. W. and CHARALAMPOUS, F. C., 1963: A soluble enzyme system from yeast which catalyzes the biosynthesis of inositol from glucose. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **12**, 62—67.
5. DITTRICH, H. H. und ADACHI, T., 1976: Die SO₂-Bindung einiger Zuckerderivate und der Dihydroxy-acetongehalt in Wein. *Jahresber. Forschungsanst. Geisenheim*, 103—104.
6. LOEWUS, F. A. and LOEWUS, M. W., 1980: Myo-Inositol: Biosynthesis and metabolism. In: PREISS, J. (Ed.): *The Biochemistry of Plants*. Vol. 3, 43—76. Academic Press Inc., New York.
7. PEYNAUD, E. und SAPI, I. C., 1975: Neue Erkenntnisse über die Bindung von SO₂ und Maßnahmen zu seiner Einsparung. In: LEMPERLE, E. und FRANK, J. (Hrsg.): 4. Intern. Önolog. Symp., Valencia, 102—108. Eigenverlag Intern. Interessengem. mod. Kellertechn. Betriebsführ., Breisach.
8. USSEGLIO-TOMASSET, L., 1975: Gli acidi uronici nei mosti e nei vini. *Atti Acc. Ital. Vite Vino* **27**, 3—24.
9. WURDIG, G., 1976: Schleimsäure — ein Inhaltsstoff von Weinen aus botrytisfaulem Lesegut. *Weinwirtschaft* **112**, 16—17.
10. WURDIG, G. und SCHLOTTER, H. A., 1969: Isolierung und Nachweis SO₂-bindender Stoffe in Wein. *Wein-Wiss.* **24**, 67—82.

Eingegangen am 14. 2. 1984

Prof. Dr. H. H. DITTRICH
Dr. W. R. SPONHOLZ
Institut für Mikrobiologie
und Biochemie
Forschungsanstalt für Weinbau,
Gartenbau, Getränke-technologie
und Landespflege
D-6222 Geisenheim