



Rheinland-Pfalz

ZENTRALSTELLE DER
FORSTVERWALTUNG

Fassholz aus Rheinland-Pfalz



**SILKE BÖHM, SILVIA GROBE, MICHAEL JOCHUM, THOMAS LETZEL, CHRISTIAN MÜLLER-SCHICK,
HANS-GEORG SCHMARR & STEFAN SEEGMÜLLER**

FORSCHUNGSANSTALT FÜR WALDÖKOLOGIE UND FORSTWIRTSCHAFT RHEINLAND-PFALZ
2013

Autoren

SILKE BÖHM, MICHAEL JOCHUM, STEFAN SEEGMÜLLER: Forschungsanstalt für Waldökologie und Forstwirtschaft Rheinland-Pfalz, Trippstadt

SYLVIA GROBE, THOMAS LETZEL: Technische Universität München, Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft, Garching

CHRISTIAN MÜLLER-SCHICK: Daubenhauerei Gebrüder Müller-Schick, Kaiserslautern

HANS-GEORG SCHMARR: Dienstleistungszentrum ländlicher Raum Rheinpfalz, Neustadt / Weinstraße

Silke Böhm, Silvia Große, Michael Jochum, Thomas Letzel, Christian Müller-Schick, Hans-Georg Schmarr & Stefan Seegmüller

Fassholz aus Rheinland-Pfalz

Gliederung

1	Einleitung.....	1
2	Material und Methoden.....	8
2.1	Eichenholz	8
2.1.1	Dauerbeobachtungsflächen	8
2.1.2	Probennahme.....	14
2.1.3	Fassholz.....	19
2.1.4	Herstellung der Rohdauben.....	23
2.2	Methoden.....	27
2.2.1	Holzanatomie	27
2.2.2	Holzchemie	31
2.3	Statistik.....	43
3	Ergebnisse.....	45
3.1	Ökophysiologie der Gerbstoffe.....	45
3.1.1	Regionale Charakterisierung.....	45
3.1.2	Gerbstoff im Eichenholz – ernährungs- und klimaphysiologische Hinweise auf Bestandesebene	49
3.1.3	Whiskylactone im Eichenholz – Ernährungs- und klimaphysiologische Hinweise auf Bestandesebene	52
3.2	Fassholz.....	53
3.2.1	Holzanatomische Betrachtung	53
3.2.2	Holzchemische Hinweise	57
4	Diskussion	65
4.1	Eigenschaften von rheinland-pfälzischem Fassholz	65
4.1.1	Jahringbreite – ein Weiser für die Holzpermeabilität?	65
4.1.2	Unterschiedliche Herkünfte – unterschiedliche Inhaltsstoffe?	67

4.2	Ökophysiologische Hinweise.....	74
4.2.1	Whiskylactone – eine unbeantwortete Frage	74
4.2.2	Ein neuer Blick auf die Gerbstoffe.....	75
5	Zusammenfassung.....	80
6	Literatur.....	82

1 Einleitung

Rheinland-Pfalz ist nicht nur das walddreichste deutsche Bundesland, es weist auch den höchsten Anteil an Eichenwäldern auf. So wachsen zwischen Koblenz und Wörth ca. 166.800 ha Eichenwälder mit einem Vorrat von ca. 17,8 Mio. Efm, über drei Viertel davon erntereif. Dies macht in etwa 20 % aller Wälder im Land aus (BÜCKING *et al.*, 2011). Auch wenn ein erheblicher Anteil darunter als Stockausschlagswälder derzeit nur wenig genutzt wird, so stocken doch auch außerordentlich wertvolle Eichen-Hochwälder im Land. Beispielsweise erzielt das Forstamt Johanniskreuz im Pfälzerwald mit seinen Eichen, die lediglich 1 % seines Holzaufkommens ausmachen, 35 % seiner Einnahmen (PHAN HOANG *et al.*, 2007). Ähnliche Ergebnisse erwirtschaftet der französische Staatswald, in dem das Eichenholz 13 % des Aufkommens ausmacht und 42 % der Einnahmen erzielt (OFFICE NATIONAL DES FORÊTS, 2008).

Die Eichen liefern den Rohstoff für wertvolle Furniere sowie hochwertiges Schreiner- und Bauholz (ENTWICKLUNGSGEMEINSCHAFT HOLZBAU (EGH) IN DER DGFH E.V., 1998). Geringe Holzqualitäten sind zunehmend als Brennholz begehrt. Daneben steigt seit etwa 15 Jahren der Anteil am Eichen-Stammholz im Land, der in die Käferei verkauft wird. So vermarktete Landesforsten Rheinland-Pfalz in den vergangenen Jahren ca. 5.000 m³ Eichenholz für die Herstellung von Fässern (RATHING, 2008, schriftliche Mitteilung). In Frankreich stabilisiert dieses Marktsegment den gesamten Eichenmarkt (RÉRAT, 2008).

Etwa die Hälfte der Pfälzer Werteichen gehen an französische Käfereien (MAESEL, 2003). Dies entspricht immerhin fast 6 % des französischen Fassholzaufkommens (CHATONNET, 1999 A). 10 % des rheinland-pfälzischen Eichenstammholzes ist hinsichtlich seiner technischen Eignung fassholztauglich, so dass das Mengenpotenzial bei 25.000 bis 30.000 m³ liegen dürfte (HAUN, 2001; RATHING, 2008, mündliche Mitteilung). Italienische Käfer nutzen neben dem Eichenholz auch Holz der Edelkastanie (SACHSSE, 1984). Auch wenn diese Baumart ebenso wie die Eiche ihre bedeutendsten deutschen Vorkommen in Rheinland-Pfalz hat, wurde ihr Holz hierzulande dennoch bisher nur einmal probeweise für die Käferei verwendet.

Das meiste rheinland-pfälzische Fassholz stammt aus dem Pfälzerwald. Daneben erfreuen sich die Herkünfte von der Mosel großer Beliebtheit und diejenigen aus Hunsrück und Eifel zunehmender Anerkennung unter den Fassholzkunden. Dies hängt nicht nur mit der Nachbarschaft dieser Waldregionen zu berühmten französischen Eichenherkünften zusammen (VIVAS, 1997). Vielmehr ist insbesondere der Pfälzerwald neben dem Spessart das traditionsreichste deutsche Eichengebiet, dessen Holz als außerordentlich wertvoll eingestuft wird (BURSCHEL

& HUSS, 1987). Dennoch stellt sich die Frage, warum französische Küfer bevorzugt auf das rheinland-pfälzische Holz zurückgreifen, um ihre eigenen Vorräte zu ergänzen.

Aber nicht nur Frankreich, auch die Weinwirtschaft vor Ort besinnt sich zunehmend auf Verwendung von Holzfässern für Ausbau und Lagerung von Wein. So benötigen die rheinland-pfälzischen Winzer derzeit jährlich über 7.000 neue Barriquefässer für den Ausbau ihrer Weine (BINDER, 2008 A). 10 bis 20 % davon stammen aus regionaler Produktion. Diese Fässer bedienen ein Marktsegment, das nicht nur solche Kundenansprüche an den Wein erfüllt, die sich am französischen Qualitätsniveau orientieren, sondern auch den Aspekt der hochwertigen Produktion in der Region monetär belohnt. Die Hochwertigkeit resultiert jedoch nicht aus der Regionalität, sondern aus den hervorragenden organoleptischen (geschmacklichen) Eigenschaften des Eichenholzes aus dem Pfälzerwald, und setzt eine sorgfältige Holzverarbeitung voraus (HAUBER *et al.*, 2008).

Die Verarbeitungssorgfalt im Küfereigewerbe ist arbeitsintensiv und ermöglicht in Bezug auf den Rohholzverbrauch vielen Menschen ein Einkommen. So braucht ein Beschäftigter dieser Wertschöpfungskette rein rechnerisch selbst ohne Berücksichtigung des Weinbaus eine Rohstoffbasis von weniger als 20 m³ Eichenholz im Jahr, um seinen Lebensunterhalt mit der Herstellung von Holzfässern zu bestreiten. Damit wird eine möglichst hohe Wertschöpfung erzielt. Dies kommt der volkswirtschaftlichen Notwendigkeit zum nachhaltigen Umgang mit dem knappen Rohstoff Holz entgegen. Im Vergleich dazu verbraucht beispielsweise ein herkömmliches mittleres Sägewerk jährlich über 2.000 bis 5.000 m³ Rohholz je Mitarbeiter und ein Spanplattenwerk über 10.000 m³ je Mitarbeiter (SEEGMÜLLER, 1998).

Eichen- und Edelkastanien eignen sich wegen ihrer Holzanatomie und ihrer Inhaltsstoffe für die Herstellung von Weinfässern (VIVAS, 1997). Die Holzanatomie beeinflusst durch die Jahrringbreite und den Frühholzanteil den Gasaustausch des Weines. Der Gasaustausch baut auf der permanenten Diffusion von Luftsauerstoff durch das Holz in den Wein und von Kohlendioxid aus dem Wein heraus auf. Dies trägt durch Mikrooxidation zur Klärung des Weins bei, fällt Tartrat aus und verändert die phenolischen Bestandteile des Weins (VIVAS, 1997). Erst die makroporen Gefäße des Frühholzes ermöglichen wohl diesen Gasaustausch in nennenswertem Ausmaß (VIVAS, 1997). Anders als bei zerstreutporigen Baumarten ist der Frühholzanteil bei ringporigen Baumarten wie der Eiche umso größer, je kleiner die Jahrringbreite des Holzes ist. Deshalb sollte Fasholz einen feinringigen Jahrringbau aufweisen (VIVAS, 1997). Dies bedeutet, dass die Jahrringe nicht breiter als ein bis zwei mm sein sollten (SACHSSE, 1984, BURSCHEL & HUSS, 1987). Das Eichenholz aus dem Pfälzerwald entspricht mit 1,1 bis

1,4 mm Jahrringbreite dieser Vorstellung genau (MAYER, 1958). Allerdings lässt sich die Jahrringbreite waldbaulich steuern und kann insofern nicht Gegenstand einer ökophysiologischen und herkunftsorientierten Untersuchung sein.

Demgegenüber gilt der Frühholzanteil eher als genetisch bestimmt. So macht das Frühholz bei baskischen und burgenländischen Eichen unabhängig von der Jahrringbreite über 50 % des gesamten Jahrrings aus, während französische Herkünfte nur halb so viel Frühholz aufweisen (VIVAS, 1997, SCHUSSER *et al.*, 2006). Zur Ergänzung dieser Erkenntnisse bezweckt die vorliegende Studie, über die Jahrringbreite hinaus den Frühholzanteil auch der rheinland-pfälzischen Fassholzeichen herkunftsweise zu bestimmen.

Der Frühholzanteil allein stellt aber noch kein Qualitätsurteil für das Eichenholz dar. Er weist vielmehr auf die Porosität des Holzes hin. Die Holzporosität gilt als wichtiger Weiser für die mikrooxidativen Eigenschaften des Fassholzes (FEUILLAT *et al.*, 1993). Allerdings wird dieser Kennwert nicht nur vom Frühholzanteil mit seinen makroporen Gefäßen, sondern von der gesamten Histologie bestimmt. Dazu gehören eben unter anderem auch die mikroporen Gefäße des Spätholzes, die Holzfasern und Holzstrahlen (SACHSSE, 1984). Die Anteile der einzelnen Gewebearten variieren bei französischen Eichen in einem weiten Rahmen, so dass die mittleren Porendurchmesser herkunftsspezifisch um den Faktor 2 schwanken (FEUILLAT *et al.*, 1993). Dies macht deutlich, dass über den Frühholzanteil hinaus auch die Porosität des Holzes bekannt sein sollte. Die vorliegende Untersuchung widmet sich auch dieser Fragestellung.

Die Porosität wird mit dem Gasaustausch in Verbindung gebracht. Allerdings ist die Gaspermeabilität durchs Holz nicht parallel, sondern quer zur räumlichen Orientierung der Holzgefäße und der Markstrahlen für die Mikrooxidation des Weines ausschlaggebend. Darüber hinaus sind die weitaus meisten Frühholzgefäße im verkernten Eichenholz verthyllt (SACHSSE, 1984). Dies erklärt, warum Weine in Fässern aus französischer und burgenländischer Eiche trotz unterschiedlicher apparenter Porosität gleich alterten (SCHEIBLHOFER, 2006). Vor diesem Hintergrund ist es angebracht, sich mit der tangentialen Gaspermeabilität des Eichenholzes speziell auseinanderzusetzen. Dazu ist bisher für Sauerstoff und Kohlendioxid allerdings nur wenig bekannt. Zwar wurde festgestellt, dass merkbare Volumina dieser Gase durch die Wände von Barriquefässern diffundieren, so dass Sauerstoff in den Wein hinein- und CO₂ aus dem Fass herausgelangt (MOUTOUNET *et al.*, 1998). Die Gasdurchlässigkeit des Holzes selbst wurde jedoch noch nicht geklärt. Deshalb setzt sich die Studie auch mit der Frage auseinander, welche Diffusionswerte für den Austausch von Sauerstoff und Kohlendioxid für Eichenholz unterschiedlicher Herkunft typisch sind.

Unter den Inhaltsstoffen kommt den Ellagtanninen und Whiskylactonen große Bedeutung für die holzbedingte Weinreifung zu. Die Ellagtannine stabilisieren Farbe und Geschmack des Weins (VIVAS, 1997). Sie machen bis zu 10 % (m/m) des Eichenkernholzes aus (SCALBERT *et al.*, 1988). Bekannt ist, dass ihre Gehalte im Eichenholz nach der Herkunft, vielleicht auch nach der Eichenart, stark schwanken. So fanden sich in südtürkischen Traubeneichen 8,5 %, in nordostdeutschen hybridisierten Stieleichen allerdings nur 3,2 % Ellagtannine im luftgetrockneten Kernholz (VIVAS *et al.*, 2000). Stieleichen akkumulieren in Frankreich etwa doppelt so viele dieser Substanzen wie Traubeneichen, während sich bei spanischen Eichen kaum nennenswerte Unterschiede in dieser Hinsicht beobachten ließen (VIVAS, 1997; FERNANDEZ DE SIMON *et al.*, 1998). Vor diesem Hintergrund geht die vorliegende Untersuchung auch der Frage nach den Ellagtanninen im Holz von Eichen unterschiedlicher rheinland-pfälzischer Herkünfte nach.

Die wichtigsten Ellagtannine sind das Castalagin und das Vescalagin (Abb. 1 A, Verbindungen (3) & (4)). Die beiden Verbindungen sind Anomere der Di-Hexahydroxydiphenoyl-Glucose (MAYER *et al.*, 1971). Im Holz der Traubeneiche stellen sie etwa 40 % aller Gerbstoffe und im Holz der Edelkastanie sogar 80 % (MAYER *et al.*, 1967). Auch wenn alle Untersuchungen zu diesem Thema zeigen, dass es bedeutende regionale Unterschiede zwischen diesen Inhaltsstoffen des Eichenholzes gibt, wurden die Ursachen hierfür bisher noch nicht beleuchtet. Deshalb geht die vorliegende Studie auf die möglichen Gründe für die Gerbstoffakkumulation im Holz ein.

Der wichtigste spezifische Baustein auch der Eichengerbstoffe ist das Phenol (Abb. 1 A; Verbindung (1)). Phenol geht aus dem Kohlenhydrat- und Isoprenoidstoffwechsel hervor (RICHTER, 1988). Außer dem Phenol für polykondensierte Zyklen wird dieser Baustein in den höheren Pflanzen auf dem Wege des Shikimatzyklus synthetisiert, der außerdem Shikimat zu Gallsäure dehydrogeniert (Abb. 1 A; Verbindung (2); Richter, 1988; HASLAM, 2007). Typisch für diese Reaktionen sind phosphorylierte Assimilate als aktivierte Substrate und die Chloroplasten als Syntheseorte (RICHTER, 1988). Die Phosphorylierung der Assimilate setzt ausreichende Phosphatverfügbarkeit voraus. Für die Assimilate ist die Ribulose-Bisphosphat-Carboxylase als wichtigste Stickstoffsenke in den Pflanzen ausschlaggebend (RICHTER, 1988). Insofern wären Bezüge der Gerbstoffgehalte zur Baumernährung mit Phosphor und Stickstoff denkbar.

Bis zu fünf Gallsäurereste lassen sich schrittweise auf ein Glucosemolekül übertragen und bilden die Pentagalloylglucose, aus der die Ellagtannine hervorgehen (NIEMETZ & GROSS,

2005). Die schrittweise Galloylierung der Glucose regeln verschiedene Galloyltransferasen (EC 2.3.1.-) und die Ellagtanninoxidation laccaseartige sauerstoffabhängige Phenoloxidasen (EC 1.10.3.2) (Abb. 1 A; NIEMETZ & GROSS, 2005).

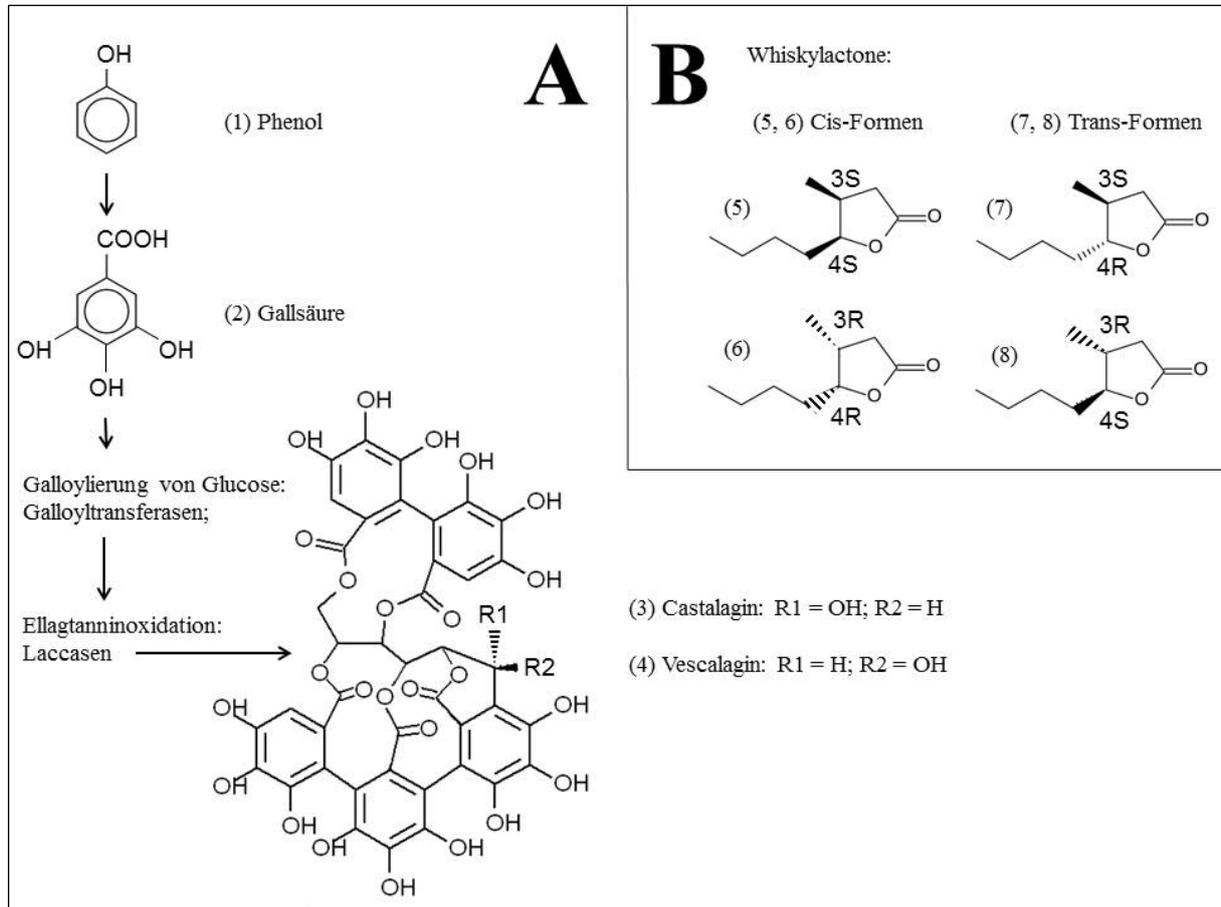


Abb. 1: Der Weg vom Phenol zu den beiden wichtigsten Ellagtanninen (Castalagin und Vescalagin; A) und die Whiskylactone (B)

Zusammenhänge mit der Wasserversorgung ließen sich über die Photosynthese denken. Hohe Pflanzengehalte an schwefelreichen Substanzen wie 2-Mercaptoethanol oder Dithioerythritol hemmen die Galloyltransferase (SCHMIDT *et al.*, 1987). Dies stellt eine Verbindung zur Stressphysiologie der Bäume her. Die Galloyltransferase ist mit einem Aktivitätsoptimum von 30 °C eher thermophil, so dass Zusammenhänge mit dem Wärmeangebot der Eichen denkbar erscheinen (SCHMIDT *et al.*, 1987). Die Laccase ist ein Kupferenzym (BLIGNY & DOUCE, 1983). Dementsprechend könnte die Kupferversorgung der Eichen die Anteile der Ellagtannine an den Gesamtphenolen beeinflussen. Allerdings wurden solche ernährungs- und klimaphysiologischen Fragen zu den Gerbstoffen bisher noch nicht untersucht. Deshalb geht die

vorliegende Studie auch der Frage nach, inwieweit die Gerbstoffgehalte im Eichenholz der Baumernährung und/oder dem Standortklima folgen.

Whiskylactone gehören zu den wichtigsten Aromastoffen des Eichenholzes (Abb. 1 B; Verbindungen (5)-(8); GARDE-CERDÁN & ANCÍN-AZPILICUETA, 2006). Sie sind als 5-Butyl-4-Methyl-4,5-Dihydro-2(3H)-Furanone Abkömmlinge der 3-Methyl-4-Hydroxy-Octansäure (HAYASAKA *et al.*, 2007). Entsprechend der räumliche Orientierung ihrer Methylgruppe lassen sich je zwei (4S,5S bzw. 4R,5R) Cis- und (4S,5R bzw. 4R,5S) Trans-Isomere unterscheiden (Abb. 1 B; Verbindungen (5), (6) bzw. (7), (8); CHATONNET, 1999 B; HAYASAKA *et al.*, 2007). Whiskylactone machen den Frischholzgeruch der Eiche aus. Dem Wein steuern sie Kokos- und/oder Vanillenoten bei (REDL, 2002). Dabei ist die Wahrnehmungsschwelle für Cis-Whiskylactone ungefähr um den Faktor 10 niedriger als für Trans-Whiskylactone (POLLNITZ *et al.*, 1999).

Die Whiskylactone kommen nicht in allen Eichen und nicht immer in der gleichen Konzentration vor. Vielmehr findet man sie ausschließlich in den Weißeichen, während sie in den Roteichen fehlen (GARDE-CERDÁN & ANCÍN-AZPILICUETA, 2006). Unter den Weißeichen kennzeichnen sie vor allem die amerikanische Weißeiche (*Quercus alba* L.) und die Traubeneiche (*Quercus petraea* Liebl.), während sie in den Stieleichen (*Quercus robur* L.) weitgehend fehlen (MOSEDALE & SAVILL, 1996). Die Traubeneichen unterschiedlicher Herkünfte unterscheiden sich ebenfalls deutlich in ihren Whiskylactongehalten und ihren Anteilen an Cis- und Trans-Form (SPILLMAN *et al.*, 2004). Beispielsweise zeichnen sich die Traubeneichen aus dem Pfälzerwald durch Lactongehalte mit hohen Anteilen an Cis-Whiskylacton aus, die diejenigen anderer deutscher und französischer Herkünfte signifikant übertreffen (BINDER, 2008 A; VIVAS *et al.*, 2000). Im Allgemeinen gilt dabei: Je höher die Gehalte an diesen Substanzen sind, umso eher finden sie sich nach dem Ausbau im Eichenfass auch im Wein (SPILLMAN *et al.*, 2004). Allerdings wurde bisher noch nicht untersucht, wie viel Whiskylacton für die Bäume der unterschiedlichen rheinland-pfälzischen Regionen typisch ist. Deshalb ist ein Ziel der vorliegenden Arbeit, die Fassholzeigenschaften der unterschiedlichen rheinland-pfälzischen Herkünfte auch in dieser Hinsicht zu charakterisieren.

Whiskylactone entstehen durch spontanen Ringschluss aus 3-Methyl-4-Hydroxyoktansäure (WILKINSON *et al.*, 2004). Diese Substanz wird im sauren Milieu oder enzymatisch durch Abspaltung von Glucose oder Galloylglucose aus den zugehörigen Glucosiden bzw. Galloylglucosiden freigesetzt (FUDGE *et al.*, 2008). Unter dem Einfluss von Trockenheit versauern Waldstandorte (WEIS, 2004). Deshalb stellt die Lactonbildung im sauren Milieu die Frage

nach dem Einfluss der Standortsaridität auf die Whiskylactone. Über eine mögliche enzymatische Spaltung mittels β -Glucosidase ist nichts weiter bekannt (vgl. auch www.brenda-enzymes.org). Die galloylhaltigen Trägermoleküle stellen die Verbindung zum Phenolstoffwechsel der Bäume mit seinem Bezug zur P- und N-Ernährung der Bäume her (s. o.). Insofern sind verschiedene ernährungs- und klimaphysiologische Bezüge der Whiskylactone in den Eichen denkbar. Allerdings wurden solche Fragestellungen bisher noch nicht bearbeitet. So bildet die Erarbeitung von Hinweisen zur Physiologie der Whiskylactone einen weiteren Schwerpunkt dieser Arbeit.

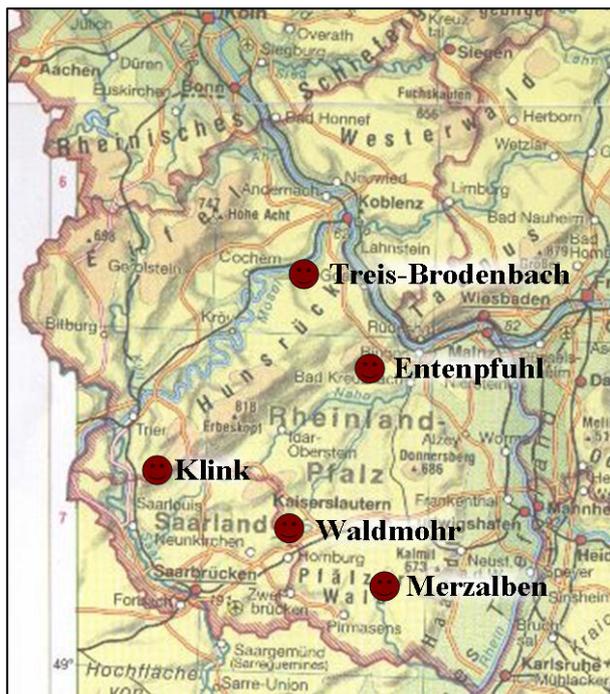
2 Material und Methoden

2.1 Eichenholz

Um die chemischen Eigenschaften von Eichenholz zu beleuchten, wurden frische Holzproben von Eichen aus dem unmittelbaren Umgriff von rheinland-pfälzischen Eichen-Dauerbeobachtungsflächen gewonnen (vgl. Kap. 2.1.1, 2.1.2). Daneben wurde Fassholz üblicher Qualität aus den drei ökologischen Grundeinheiten in Rheinland-Pfalz auf einige physikalische und chemische Eigenschaften hin untersucht (vgl. Kap. 2.1.3). Das Fassholz wurde praxisüblich behandelt (vgl. Kap. 2.1.4) und gereift (vgl. Kap. 2.1.5)

2.1.1 Dauerbeobachtungsflächen

Die Eichenproben zur Beantwortung ökophysiologischer Fragen wurden im Umgriff von fünf rheinland-pfälzischen Beständen gewonnen, die das Hauptverbreitungsgebiet der Eichen in Rheinland-Pfalz zwischen rheinischem Schiefergebirge und Elsässer Nordvogesen repräsentieren und als Dauerbeobachtungsflächen standörtlich fundiert dokumentiert sind (vgl. hierzu BUNDESMINISTERIUM FÜR ERNÄHRUNG, LANDWIRTSCHAFT UND FORSTEN, 1997). Die fünf



Bestände wachsen in Treis-Brodenbach, Entenpfuhl, Klink, Waldmohr und Merzalben (Abb. 2). Der Bestand in Treis-Brodenbach stockt am weitesten nördlich im mittleren Moseltal (Wuchsbezirk B.67.2; GAUER & ALDINGER, 2005, Tab. 1). Klink stockt im Hoch- und Idarwald ca. 70 km südwestlich und Entenpfuhl im Soonwald ca. 40 km südöstlich von Treis-Brodenbach. Wald-

Abb. 2: Geografische Lage der Bestände, aus deren Umgriff das untersuchte Eichenholz gewonnen wurde

mohr liegt im Westricher Bergland etwa 30 km westlich und Merzalben im mittleren Pfälzerwald etwa 20 km südlich von Kaiserslautern (Wuchsbezirke B.70.5 bzw. B.72.2, GAUER & ALDINGER, 2005, Tab. 1). Dementsprechend stocken die drei nördlicheren Bestände auf paläozoischen und die beiden südlicheren auf mesozoischen Schichten (GAUER & ALDINGER, 2005, Tab. 1). Alle Regionen gehören zum Hauptverbreitungsgebiet der Eichen (ELLENBERG, 1986).

Bestand	Wuchsbezirk*	Lage und Oberflächengestalt	Geologie
Treis-Brodenschbach	B.67.2 Mittleres Moseltal	Talzug	Vorwiegend Tonschiefer
Entenpfuhl	B.66.5 Soonwald	Waldreicher Bergzug	Vorwiegend unterdevonische Tonschiefer
Klink	B.66.6 Hoch- und Idarwald	Breite Waldrücken	Unterdevonische Ton- und Bänderschiefer mit Quarziten
Waldmohr	B.70.5 Westricher Bergland	Reichgegliedertes Hügelland	Großteils permische Sedimente
Merzalben	B.72.2 Mittlerer Pfälzerwald	Wenig zertalte Bergebenen	Großteils Sandstein der Rehberg- und Karlstalschichten

Tab. 1: Oberflächengestalt und Geologie der Wuchsbezirke der untersuchten Bestände

* „Ein Wuchsbezirk ist eine kleinere regionale Raumeinheit, die in ihrem physiographischen Charakter möglichst einheitliche Züge aufweisen soll“ (ARBEITSKREIS STANDORTSKARTIERUNG IN DER ARBEITSGEMEINSCHAFT FORSTEINRICHTUNG, 1985).

Quelle: GAUER & ALDINGER (2005)

Alle Wuchsbezirke dieser Untersuchung sind Hügel- oder Bergländer oder in solche eingebettet (GAUER & ALDINGER, 2005, Tab. 1). Die Ausgangssubstrate der Bodenbildung sind im Untersuchungsgebiet sauer und das Klima schwankt zwischen kontinentaler und ozeanischer Prägung. Insbesondere in den östlich gelegenen Wuchsbezirken kann es zu merklicher Sommertrockenheit kommen (GAUER & ALDINGER, 2005, Tab. 2). Dies entspricht vor allem dem Vorkommen der Traubeneichen, berücksichtigt aber die Ansprüche der Stieleichen weniger (KRAMER, 1988).

Die Bestände, in deren Umgriff das Eichenholz gewonnen wurde, wuchsen in der kollinen oder höchstens submontanen Höhenstufe (LANDESFORSTEN RHEINLAND-PFALZ, 2011). In dieser Höhenstufe kommt den Eichen auch von Natur aus ein nennenswerter Anteil an den po-

tentiell natürlichen Waldgesellschaften zu (ARBEITSKREIS STANDORTSKARTIERUNG IN DER ARBEITSGEMEINSCHAFT FORSTEINRICHTUNG, 1996).

Wuchsbezirk	Klima	Sommerniederschlag
B.67.2 Mittleres Moseltal	kontinental getönt	ziemlich sommertrocken bis mäßig sommerfeucht
B.66.5 Soonwald	kontinental getönt	ziemlich sommertrocken
B.66.6 Hoch- und Idarwald	atlantisch geprägt	mäßig bis ziemlich sommerfeucht
B.70.5 Westricher Bergland	atlantisch	mittlere Niederschläge
B.72.2 Mittlerer Pfälzerwald	schwach subatlantisch	ziemlich feucht

Tab. 2: Klima der Wuchsbezirke

Quelle: GAUER & ALDINGER (2005)

Bestand	Temperatur (°C)		Niederschlag (mm)		Aridität (mm / °C)
	Jahr	Sommer*	Jahr	Sommer	
Treis-Brodenbach	8,9	15,2	750	341	39,7
Entenpfuhl	8,4	14,8	715	322	38,9
Klink	8,1	14,4	1.186	436	65,5
Waldmohr	8,8	15,2	896	360	47,7
Merzalben	7,9	14,3	1.067	423	59,6

* Sommer, Mai-September

Tab. 3: Mittlere Temperaturen, Niederschlagssummen und Jahresariditäten der fünf Untersuchungsbestände

Die Lufttemperatur wurde im Bestandesinneren 2 m über Grund gemessen. Die Niederschläge wurden im angrenzenden Freiland erfasst. Die Werte sind die 30-jährigen Mittelwerte der Jahre 1971 bis 2000. Die Aridität wurde nach DE MARTONNE (zit. in SEEGLÜLLER, 1991) berechnet.

Quelle: LANDESFORSTEN RHEINLAND-PFALZ (2011)

Am wärmsten war es mit durchschnittlich 8,9 °C übers Jahr und 15,2 °C im Sommer in Treis-Brodenbach und am kältesten in Merzalben mit 7,9 °C bzw. 14,3 °C (Tab. 3, LANDESFORSTEN RHEINLAND-PFALZ, 2011). Der höchste Jahres- und Sommerniederschlag fiel mit 1.186 mm

bzw. 436 mm in Klink und am trockensten war es übers Jahr mit 715 mm in Entenpfuhl, wo es zwischen Mai und September mit 322 mm unter allen Untersuchungsbeständen auch am wenigsten geregnet hat (Tab. 3). An allen untersuchten Standorten entsprachen die Wetterdaten den Ansprüchen der Eichen an Wärme und Niederschlag (KRAMER, 1988). Mittels Jahresdurchschnittstemperaturen und Niederschlagssummen wurde der Ariditätsindex nach DE MARTONNE (zit. in SEEGMÜLLER, 1991) berechnet. Die Aridität gibt anhand des Verhältnisses von Niederschlag und Temperatur über die klimatische Wasserversorgung eines Standortes Auskunft. Sie ist ein meteorologischer Kennwert, der nichts direkt über den Trockenstress von Lebewesen aussagt, aber einen Hinweis auf seine Wahrscheinlichkeit an einem Standort gibt (ARBEITSKREIS STANDORTSKARTIERUNG IN DER ARBEITSGEMEINSCHAFT FORSTEINRICHTUNG, 1996). Der Ariditätsindex nach DE MARTONNE wurde mit der Gleichung

$$(1) \quad A = n_{\text{mm}} / (t_{\text{C}} + 10)$$

A, Ariditätsindex nach DE MARTONNE, n_{mm} , Jahresniederschlag in mm, t_{C} , Jahresdurchschnittstemperatur in °C

bestandesscharf hergeleitet. Die Ariditätsindices nehmen umso kleinere Werte an, je arider ein Standort ist. Am aridesten war es demnach mit einem Index von 38,9 in Entenpfuhl und am humidesten in Klink mit 65,5 (Tab. 3).

Bestand	Neigungsstufe	Substrat	Bodentyp	Frischestufe
Treis-Brodenbach	schwach geneigt	Grauwacke	Braunerde	ziemlich frisch
Entenpfuhl	eben	diluvialer Lehm	Pseudogley	frisch
Klink	eben	diluvialer Staublehm	mittelgründige Braunerde	frisch
Waldmohr	schwach geneigt	Sandstein auf dem Unterrotliegenden	mittelgründige Braunerde	mäßig frisch
Merzalben	eben	mittlerer Buntsandstein - Karstalschichten	tief – sehr tiefgründige Braunerde	ziemlich frisch

Tab. 4: Gelände, Boden und Wasserhaushalt der Untersuchungsbestände

Quelle: SCHRÖCK (1994)

Die fünf Untersuchungsbestände stockten im ebenen bis schwach geneigten Gelände auf lehmigen bis sandigen Substraten (Tab. 4, SCHRÖCK, 1994). Die Bestände waren oligotroph und mindestens mäßig frisch. Außer dem Pseudogley in Entenpfuhl waren alle Böden staunässefrei (Tab. 4, SCHRÖCK, 1994). Solche Standortseigenschaften genügen den Ansprüchen der Eichen weitgehend, so dass die Untersuchungsbestände der natürlichen Ausstattung nach die Produktion von wertvollem Eichenholz erlauben (STAATSMINISTERIUM DER FINANZEN, MINISTERIAL-FORSTABTEILUNG, 1925; LANDESFORSTVERWALTUNG RHEINLAND-PFALZ, 1974; KRAMER, 1988).

Alle berücksichtigten Dauerbeobachtungsflächen sind Eichenwälder mit eingesprengten Buchen und/oder Hainbuchen im Unter- und/oder Mittelstand (LANDESFORSTEN RHEINLAND-PFALZ, 2011, Abb. 3 A-E, Tab. 5). Sie sind Baumhölzer mindestens zweiter Bonität. Die Bonität ist das wachstumskundliche Maß für das Höhenwachstum der Bäume und ist von der Wasserversorgung abhängig. Die beste Bonität ist die erste. Sie gibt einen Hinweis darauf, dass die Bäume auf dem betreffenden Standort hinsichtlich ihrer Wasserversorgung optimale Lebensbedingungen vorfinden. Die zweite Bonität steht für eine mindestens überdurchschnittliche Wasserversorgung in den untersuchten Beständen, die damit den Bestockungszielanforderungen an das Baumwachstum der Eichen entsprechen (Tab. 5, LANDESFORSTVERWALTUNG RHEINLAND-PFALZ, 1974). Am wüchsigsten waren die Eichen in Waldmohr und am schwächsten diejenigen in Entenpfuhl (Tab. 5, LANDESFORSTEN RHEINLAND-PFALZ, 2011). Die Bonitäten deuten darauf hin, dass die Eichen auf durchaus frischen Standorten wachsen (vgl. auch Tab. 4). Neben voll bestockten Beständen finden sich ebenso locker bis licht bestockte Waldstücke (Tab. 5).

Bestand	Bonität	Alter	Bestockungsgrad	Mischbaumarten
Treis-Brodenbach	I,2	153	0,8	Buche
Entenpfuhl	II,1	123	0,6	Buche, Hainbuche
Klink	I,8	151	0,8	Buche
Waldmohr	I,1	124	1,0	Buche
Merzalben	II,0	206	1,0	Buche

Tab. 5: Charakteristika der fünf Eichen-Dauerbeobachtungsflächen

Die Bonität ist das altersabhängige Höhenwachstum, das wesentlich vom Geländewasserhaushalt bestimmt wird. Es wurde nach der Ertragstafel von JÜTTNER (vgl. LANDESFORSTEN RHEINLAND-PFALZ, 2003) bestimmt. Der Bestockungsgrad gibt das Verhältnis der aktuellen Bestandesdichte im Vergleich zu einem vollbestockten Bestand an.

Quelle: LANDESFORSTEN RHEINLAND-PFALZ (2011)

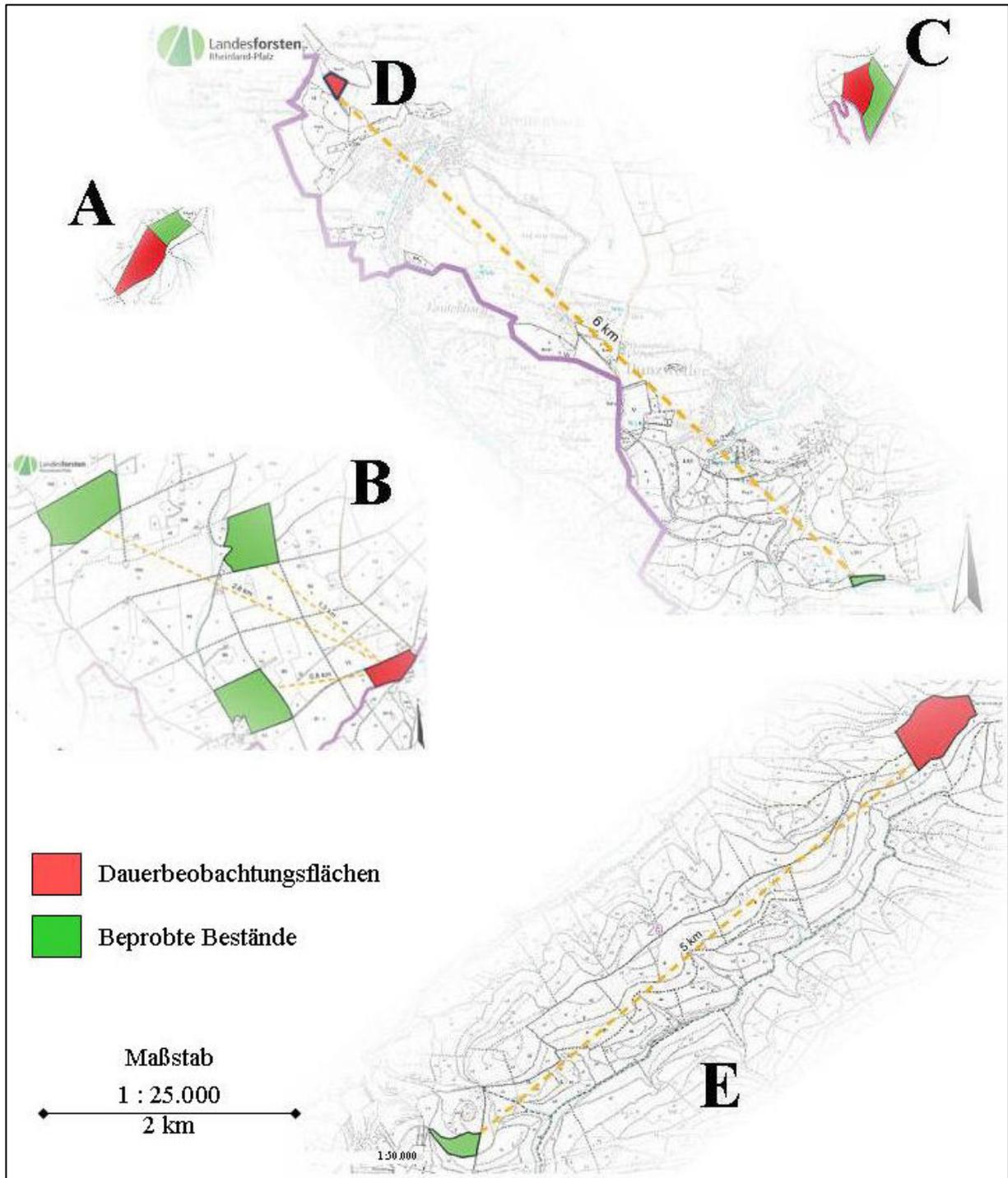


Abb. 3: Bestandespaare aus Eichen-Dauerbeobachtungsflächen und beprobten Beständen in Treis-Brodnenbach (A), Entenpfuhl (B), Klink (C), Waldmohr (D) und Merzalben (E)

Die Buchstaben geben die Abfolge der Bestände von Nord nach Süd wieder.

Die Stickstoffgehalte der Eichenblätter auf den Dauerbeobachtungsflächen unterschieden sich in der Zeit von 1992 bis 2009 um lediglich 8 % zwischen den Dauerbeobachtungsflächen und lagen im Mittel bei 23,75 mg / g TS (Tab. 6). Solche Gehalte sind typisch für Eichenblätter und entsprechen dem Stickstoffbedarf von Kulturpflanzen (BUBLINER, 1992; BERGMANN,

1988; JACOBSEN *et al.*, 2003). Im Mittel lagen die Phosphorgehalte der Eichenblätter in den fünf Beständen bei 1,24 mg / g TS und unterschieden sich von Bestand zu Bestand um 15 % (Tab. 6). Im Vergleich dazu scheinen Eichenblätter andernorts etwas reichlicher mit diesem Nährelement versorgt zu sein, so dass die Eichen unter leichtem Phosphormangel gewachsen sein könnten (BUBLINEC, 1992; BERGMANN, 1988; JACOBSEN *et al.*, 2003). Die Eichenblätter der fünf rheinland-pfälzischen Bestände wiesen durchschnittlich 1,5 mg S / g TS und 6,1 µg Cu / g TS auf (Tab. 6). Solche Konzentrationen entsprechen in etwa dem ansonsten in den Wäldern Üblichen (BUBLINEC, 1992; JACOBSEN *et al.*, 2003). Sie weisen auf eher saure Böden hin (BERGMANN, 1988).

Bestand	Stickstoff* (mg / g TS)	Schwefel* (mg / g TS)	Phosphor* (mg / g TS)	Kupfer* (µg / g TS)
Treis-Brodenbach	24,55 (2,27)	1,61 (0,29)	1,35 (0,14)	6,00 (0,89)
Entenpfuhl	21,03 (2,32)	1,32 (0,12)	1,05 (0,14)	5,00 (0,89)
Klink	24,93 (1,84)	1,53 (0,11)	1,17 (0,21)	6,67 (1,51)
Waldmohr	25,45 (2,60)	1,61 (0,17)	1,50 (0,14)	6,33 (0,52)
Merzalben	22,76 (2,46)	1,42 (0,21)	1,12 (0,08)	6,60 (0,55)

* Die Werte in Klammern geben die Standardabweichungen an.

Tab. 6: Blattspiegel an Stickstoff, Schwefel, Phosphor und Kupfer der fünf Eichenbestände

Die Blattproben wurden jeweils im Hochsommer gesammelt. Die Proben wurden in sechs der vergangenen 19 Jahre gewonnen. Der Stickstoff wurde mit einem Stickstoffanalysator und Schwefel, Phosphor und Kupfer nach Blausäureaufschluss bei 180 °C in einem ICP-EOS-Spektrometer bestimmt (für weitere Hinweise vgl. BAYERISCHE LANDESANSTALT FÜR WALD UND FORSTWIRTSCHAFT, 2004). Die Werte aus Entenpfuhl, Waldmohr und Merzalben stammen von gekalkten Flächen. Dies entspricht dem Untersuchungsmaterial, das ebenfalls von gekalkten Flächen stammt.

Quelle: LANDESFORSTEN RHEINLAND-PFALZ (2011)

2.1.2 Probennahme

Die Holzproben zur Untersuchung der klima- und ernährungsphysiologischen Fragen wurden aus Beständen im Umgriff der Dauerbeobachtungsflächen gewonnen. Die betreffenden Waldstücke lagen höchstens 6 km von den Dauerbeobachtungsflächen entfernt (Abb. 3 A-E). Sie entsprachen standörtlich weitgehend den detailliert untersuchten Bezugsflächen. So waren außer im Soonwald Beprobungsbestände und Dauerbeobachtungsflächen kollin. Lediglich im

Soonwald reichten die beprobten Bestände in den unteren submontanen Bereich hinein (LANDESFORSTEN RHEINLAND-PFALZ, verschiedene Jahre). Hangneigung und Bodenwasserhaushalt der Bestandespaare stimmten ebenfalls überein. In Waldmohr und Merzalben unterschieden sich die Dauerbeobachtungsfläche und der beprobte Bestand hinsichtlich ihrer Geologie (Tab. 7). Allerdings sind sowohl Perm-Rotliegendes als auch Karbon Ausgangssubstrate für mesotrophe bis eutrophe Standorte. Karlstal- und Rehbergsschichten gehören beide zum

Bestand	Geologie	Exposition
Treis- Brodembach	Dauerbeobachtungsfläche Devon (Quarzite)	südost
	Probefläche Devon (Quarzite)	nordwest
Entenpfuhl	Dauerbeobachtungsfläche Devon (Quarzite)	südost
	Probefläche Devon (Quarzite)	süd
Klink	Dauerbeobachtungsfläche Devon (Quarzite)	süd
	Probefläche Devon (Quarzite)	süd
Waldmohr	Dauerbeobachtungsfläche Perm-Rotliegendes	süd
	Probefläche Karbon	südost
Merzalben	Dauerbeobachtungsfläche Karlstalschichten	eben, keine Richtung
	Probefläche Rehbergsschichten	südwest

Tab. 7: Geologie und Expositionen der fünf Bestandespaare aus Dauerbeobachtungsflächen und beprobten Beständen

Quelle: LANDESFORSTEN RHEINLAND-PFALZ (verschiedene Jahre)

mittleren Buntsandstein, aus dem oligotrophe Böden hervorgehen (LANDESFORSTEN RHEINLAND-PFALZ, verschiedene Jahre). Die Expositionen des Bestandespaares in Treis-Brodembach wiesen in entgegengesetzte Richtungen, bildeten die beiden Bestände doch die beiden Seiten einer flach streichenden Kuppe (Tab. 7). Außer in Waldmohr waren die aufstoc-kenden Wälder wie ihre eingehend charakterisierten Gegenstücke lückige bis geschlossene

Eichenbaumhölzer mit Buchenunter- und -zwischenstand (Tab. 5, 8). In Waldmohr bildeten anders als auf der Dauerbeobachtungsfläche die Buchen den Grundbestand, in den 10 % vorherrschende Eichen eingemischt waren (Tab. 8). Hinsichtlich der Wüchsigkeit unterschieden sich die Dauerbeobachtungsfläche in Treis-Brodenbach und der beprobte Bestand dort mit Bonitäten von I,2 bzw. II,0 voneinander (Tab. 5, 8). Dieser Unterschied entspricht in 100-jährigen Eichenbeständen einer Oberhöhendifferenz von 2,8 m (MINISTERIUM FÜR LANDWIRTSCHAFT, WEINBAU UND FORSTEN, 1980). Außer in Merzalben wuchsen alle Eichen in reinen Traubeneichenbeständen (*Quercus petraea* Liebl.). In Merzalben gab es außer den Traubeneichen wohl auch einige Stieleichen (*Quercus robur* L.) (LANDESFORSTEN RHEINLAND-PFALZ, verschiedene Jahre).

Bestand	Bonität	Alter	Bestockungsgrad	Mischbaumarten
Treis-Brodenbach	II,0	216	0,9	Buche
Entenpfuhl	II,0	115	0,7	Buche
Klink	II,0	148	1,0	Buche
Waldmohr*	I,0	122	0,9	Traubeneiche, Lärche
Merzalben	II,0	230	0,9	Buche

Tab. 8: Charakteristika der fünf beprobten Eichenbestände

* Der Bestand in Waldmohr ist ein Buchenbestand mit Traubeneiche. Wegen der Erläuterungen zu Bonität und Bestockungsgrad vgl. Tab. 5. Quelle: LANDESFORSTEN RHEINLAND-PFALZ (verschiedene Jahre).

In jedem Untersuchungsbestand wurden zehn Eichen beprobt. Wie eine Voruntersuchung der Gerbstoffe gezeigt hat, ermöglichte dies einen Stichprobenmittelwert in einem 95 %igen Vertrauensintervall von 25 % um den wahren Populationsmittelwert (Tab. 9). Zur chemischen Holzcharakterisierung wurde von jedem Baum eine Stammscheibe am Stammfuß entnommen. Die mittlere Feuchte der Holzproben variierte zwischen 72,7 % im Soonwald und 96,4 % in Merzalben (Tab. 10). Wegen dieser Unterschiede wurden alle Gehalte an Holzinhaltstoffen auf die Trockensubstanz bezogen. Aus größeren Baumhöhen wurden keine Stammscheiben gewonnen, weil eine Voruntersuchung gezeigt hatte, dass die Gerbstoffe und Whiskylactone entlang der Stammachse nicht systematisch variieren (Tab. 11; LETZEL & GROSSE, 2011; vgl. hierzu auch MASSON *et al.*, 1995 A). Um den Analyseaufwand zu begrenzen, wurden die Vescalagin- und Castalagingehalte in jedem Bestand analog zur Waldmessenlehrme-

thode für die Ermittlung von Bestandesmittelhöhen gezielt in den vier Proben, die dem Ellag-tanninmittelwert am nächsten kamen, eingehend analysiert (vgl. Kap. 2.2.2.4; KRAMER & AKÇA, 1982). Voraussetzung hierfür waren Korrelationskoeffizienten zwischen den Gesamt-ellagtanningehalten und dem Vescalagin bzw. Castalagin, die einer Voruntersuchung zufolge bei einem Signifikanzniveau von über 90 % deutlich größer als 0,5 waren. Auf dieser Basis ließen sich die bestandestypischen mittleren Castalagin- und Vescalagingehalte sicher anhand der dem Ellag-tanninmittelwert vier nächsten Stichproben schätzen (Abb. 4).

	Gesamtphenol	Ellag-tannine
Mittelwert*($\mu\text{mol} / \text{g FG}$)	224,22 (60,97)	152,81 (49,78)
n_{geschätzt}	5,88	8,44

* die Werte in Klammern geben die Standardabweichungen der mittleren Gerbstoffgehalte an.

Tab. 9: Schätzung des Stichprobenumfangs zur bestandesweisen Charakterisierung der Gerbstoffgehalte im Eichenholz

Die Proben dieser Voruntersuchung wurden in Treis-Brodenbach gewonnen. Sie stammen von den Stammfüßen von zehn Eichen. Die Gerbstoffgehalte wurden entsprechend Kap. 2.2.2.1-2.2.2.3 bestimmt. Die Stichprobenzahl wurde mittels

$$n = t^2 * s^2 / A^2$$

mit n, geschätzter Stichprobenumfang, t, t-Wert ($t_{10; 0,05} = 2,228$), s, Standardabweichung und A, Vertrauensintervall geschätzt. Als Vertrauensintervall wurde $A = \text{Mittelwert} \pm 25\%$ postuliert (ABTEILUNG FÜR FORSTLICHE BIOMETRIE, 1987).

Bestand	Holzfeuchte* (%)	Bestand	Holzfeuchte* (%)
Treis-Brodenbach	74,74 (11,92)	Waldmohr	88,19 (9,61)
Entenpfuhl	72,65 (10,08)	Merzalben	96,36 (16,08)
Klink	82,89 (12,80)		

* Die Werte in Klammern geben die Standardabweichungen an.

Tab. 10: Feuchte der Holzproben in den fünf untersuchten Beständen

Die Holzfeuchte wurde unverzüglich nach der Probengewinnung durch Trocknung auf Gewichtskonstanz bei 103 °C bestimmt.

	Test	Mittlere gepaarte Differenzen*	Test- wert ⁺	Überschreitungs- wahrscheinlichkeit (α)
Gesamtphenol	gepaarter t-Test	7,318 (79,157)	0,292	0,777
Ellagatannin	gepaarter t-Test	-6,397 (53,911)	-0,375	0,716
Gesamt- Eichenlactone	Wilcoxon		-0,663	0,508
Cis-Eichenlactone	Wilcoxon		-0,866	0,386

* die Werte in Klammern geben die Standardabweichungen der mittleren gepaarten Differenzen beim t-Test an,
⁺ der Testwert des paarweisen t-Tests ist der t-Wert und der Testwert des Wilcoxon-Tests ist der Z-Wert.

Tab. 11: Vergleich der Gerbstoff- und Lactongehalte am Stammfuß und am Kronenansatz von Eichen

Die Proben dieser Voruntersuchung wurden in Treis-Brodtenbach gewonnen. Sie stammen vom Stammfuß sowie vom Kronenansatz von zehn Eichen. Die Gerbstoff- und Laktongehalte wurden entsprechend Kap. 2.2.2.1-2.2.2.3 und 2.2.2.5 bestimmt. Die Phenolwerte waren normalverteilt und die Varianzen homogen, so dass die Tannine vom Stammfuß und vom Kronenansatz mittels paarweisem t-Test auf systematische Differenzen hin untersucht werden konnten. Die Laktonwerte waren nicht normalverteilt, so dass ihre Differenzen mittels Wilcoxon-Test analysiert wurden. Die Überschreitungswahrscheinlichkeiten von deutlich über $\alpha = 0,05$ zeigen, dass es keine signifikanten Unterschiede zwischen den Gerbstoffgehalten am Stammfuß und am Kronenansatz des Eichenholzes gegeben hat.

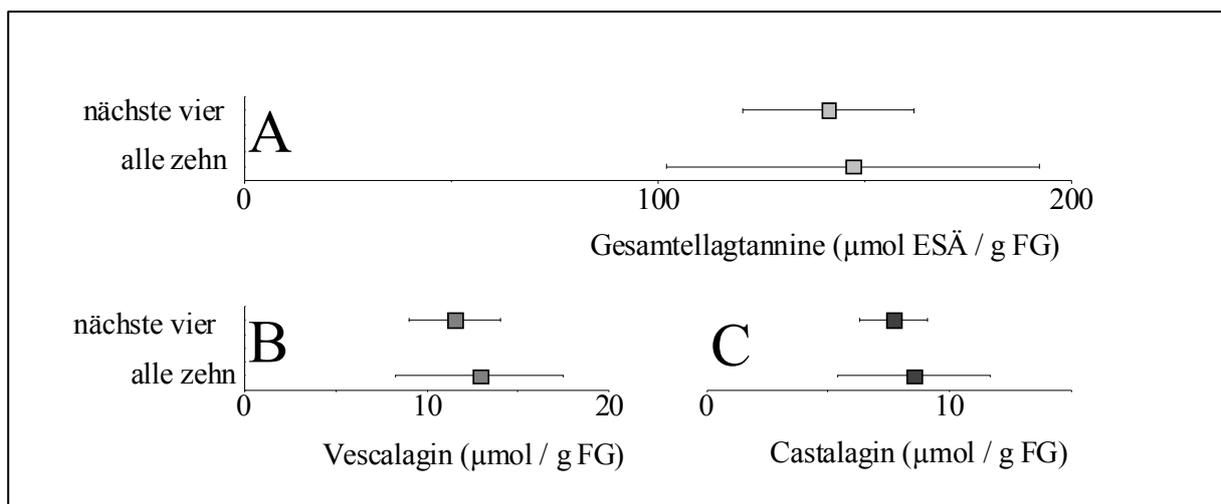


Abb. 4: Vergleich der Stichprobenmittelwerte aller zehn bzw. der dem Gesamtellagatannin-mittelwert nächsten vier Stichproben der Gesamtellagatannine (A), des Vescalagins (B) und des Castalagins (C)

Erläuterungen zu Abb. 4: Siehe Seite 19 oben

Erläuterungen zu **Abb. 4** (S. 18 unten): Die Mittelwerte und Standardabweichungen wurden mit allen Stichproben der Dauerbeobachtungsfläche Treis-Brodobach bzw. mit den vier Stichproben, die dem Gesamtellagtanninmittelwert am nächsten waren, berechnet. Weder beim Vescalagin noch beim Castalagin konnten signifikante Unterschiede zwischen den Mittelwerten aller zehn und der vier nächsten Stichproben beobachtet werden. Dementsprechend wurden die Vescalagin- und Castalagingehalte nur in den vier Stichproben bestimmt, die dem Gesamtellagtanninmittelwert in ihren Ellagtanningehalten am meisten ähnelten.

Aus jeder Stammscheibe wurden ohne Berücksichtigung der Himmelsrichtung drei Keile im Winkel von je 120 ° zueinander entnommen. Von jedem Keil wurden die äußersten zehn Jahrringe des Kernholzes gewonnen, grob zerkleinert und zu einer Mischprobe vereint, weil die Gerbstoffgehalte nicht über den Stammquerschnitt systematisch variieren (MOSEDALE & SAVILL, 1996). Die Proben wurden nach ihrer Entnahme unverzüglich in flüssigem Stickstoff eingefroren und bis zur weiteren Untersuchung ohne Unterbrechung der Kühlkette bei -70 °C aufbewahrt.

2.1.3 Fassholz

Um die regionale Eignung der Eichen für die Herstellung von Barriques zu prüfen, wurde Rundholz der unterschiedlichen rheinland-pfälzischen Herkünfte sowie bekannter französischer Herkünfte beschafft. Bei der Auswahl des rheinland-pfälzischen Eichenholzes orientierte sich die Untersuchung an den ökologischen Grundeinheiten Südwestdeutschlands. Die ökologischen Grundeinheiten bestehen „(...) in der Regel aus mehreren Wuchsgebieten (zum Teil auch Wuchsbezirken) mit annähernd gleichen ökologischen Bedingungen (...)“ (LANDESFORSTVERWALTUNG RHEINLAND-PFALZ, 1998). Unter den rheinland-pfälzischen ökologischen Grundeinheiten wurden nur die berücksichtigt, in denen es nennenswerte Eichenvorkommen gibt. Dazu gehören die Grundeinheiten 20 „Rheinisches und Saarbergland“, 29 „Pfälzerwald“ und 30 „Oberrheingraben“ (LANDESFORSTVERWALTUNG RHEINLAND-PFALZ, 1998; Abb. 5).

Das „Rheinische und Saarbergland“ liegt im Übergangsbereich zu eher ozeanischen Klimaräumen und bietet gering bis gut basengesättigte Böden. Die Eichenstandorte im Pfälzerwald dagegen prägen nährstoffarme Böden aus Verwitterungsmaterial des Hauptbuntsandsteins. Das Klima dort gehört dem kühl-gemäßigten Übergangsbereich zum ozeanischen Klima an. Der „Oberrheingraben“ genießt im Vergleich dazu ein warmgemäßigtes Beckenklima, das den Eichen auf lehmigen, nährstoffreicheren und oft wechselfeuchten Standorten entgegen-

kommt (ARBEITSKREIS STANDORTSKARTIERUNG IN DER ARBEITSGEMEINSCHAFT FORST-EINRICHTUNG, 1985).

Aus dem Pfälzerwald wird Stammholz der Traubeneiche und der Edelkastanie verwendet. Das Rheinische und Saarbergland liefert vor allem Traubeneichenholz und der Oberrheingraben Stieleichenholz (Tab. 12). Das Fassholz wurde in der Zeit von Dezember 2008 bis Februar 2009 aus dem rheinland-pfälzischen Staats- und Kommunalwald beschafft.

Land	Region*	Holzart⁺	Volumen (m³)	Ländersumme (m³)
Rheinland-Pfalz	Oberrheingraben	Stieleiche	2,92	2,92
	Pfälzerwald (pfälzische Nordvogesen)	Edelkastanie	1,86	1,86
		Traubeneiche	2,82	6,10
	Rheinisches und Saarbergland		3,28	
Frankreich	Lothringische Nordvogesen	Traubeneiche	3,67	4,85
	Burgundisches Nièvre		1,18	
	Champagner Ardennen	Stieleiche	0,95	1,94
	Pariser Becken		0,99	
Summe				17,66

Tab. 12: Fassholz aus Rheinland-Pfalz und Frankreich

Das Rundholzvolumen wurde wie bei Fassholz üblich ohne Rinde anhand der Mittenstärke und Stammlänge ermittelt. * In Rheinland-Pfalz beziehen sich die Regionen auf die ökologischen Grundeinheiten. + Trauben- und Stieleiche wurden anhand des Rinden- und Holzbildes unterschieden.

Zum Vergleich mit den rheinland-pfälzischen Herkünften wurde Eichenholz aus den lothringischen Nordvogesen, aus dem burgundischen Nièvre, dem Pariser Becken und den Champagner Ardennen untersucht (Abb. 5). Das Klima der Nordvogesen und des Pariser Beckens ist atlantisch geprägt. Die Champagne bildet als subozeanisch-subkontinental geprägte Zone den Übergang zu Burgund, in dem ein weitgehend kontinentales Klima herrscht (WIKIPEDIA, 2011). Insbesondere die Eichen aus dem Burgund und den Nordvogesen wurde bereits eingehend beschrieben (VIVAS, 1997).

Insgesamt wurden für die vorliegende Studie 17,66 m³ Eichenholz beschafft. Davon stammten etwa zwei Drittel aus Rheinland-Pfalz und ein Drittel aus Frankreich (Tab. 12). Die rheinland-

pfälzischen und lothringischen Stammstücke waren durchschnittlich 150 Jahre \pm 72 Jahre alt (Tab. 15). Die ältesten Exemplare waren Traubeneichen aus dem Pfälzerwald mit durchschnittlich 275 Jahren \pm 19 Jahren und die jüngsten waren aus dem rheinischen und Saarbergland (80 Jahre \pm 24 Jahre, Tab. 15). Die meisten Stammabschnitte gehörten der vierten Stärkeklasse (HKS) an und hatten Stückmassen von durchschnittlich $0,78 \text{ m}^3 \pm 0,24 \text{ m}^3$ (Tab. 13). Insofern entsprachen die Stammabschnitte den Ansprüchen der Küferei, die Mitteldurchmesser von mindestens 35 cm fordern (RATHING, 2008, schriftliche Mitteilung). Das Holz der rheinland-pfälzischen und französischen Herkünfte unterschied sich in dieser Hinsicht nicht signifikant voneinander (Tab. 13).

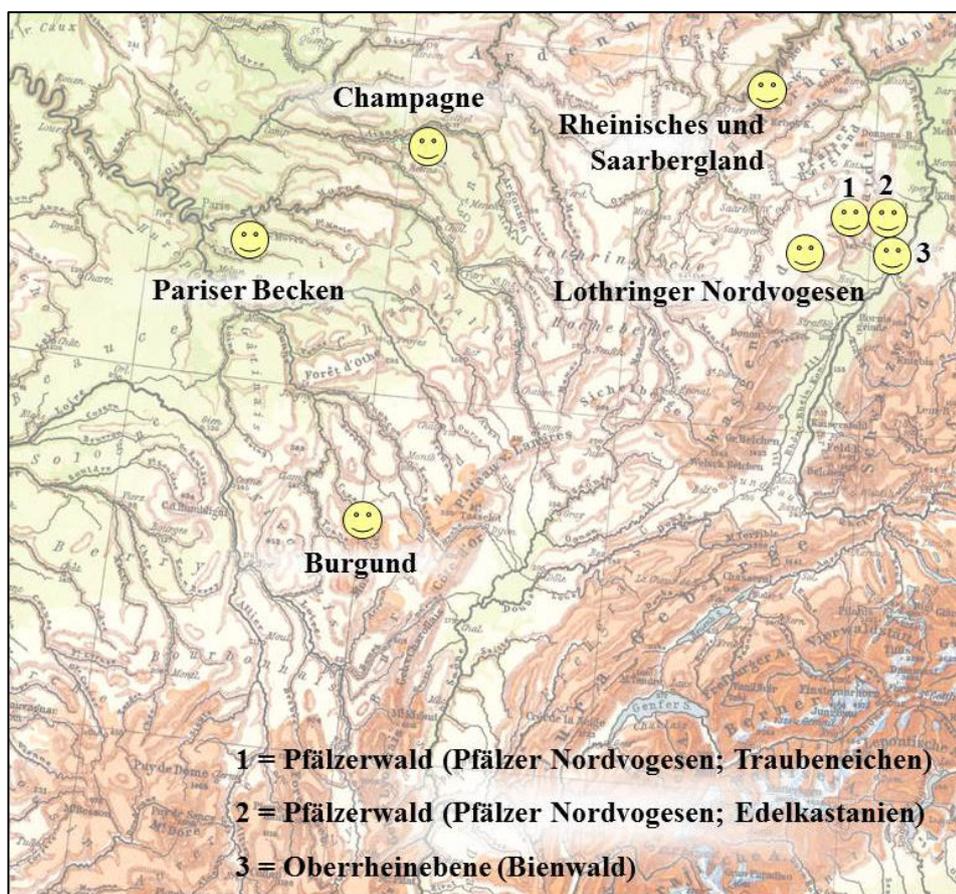


Abb. 5: Geographische Lage der acht Fassholzherkünfte

Die Holzqualität stellte sicher, dass die Eichen zu über 40 % gewerblich verwertbar waren (Tab. 14, MINISTERIUM FÜR LANDWIRTSCHAFT, WEINBAU UND FORSTEN, O. J.). Die Holzqualität ließ zwar geringere Rohholzausbeuten erwarten. Dies war aber angesichts der kurzen Rohholz-Transportentfernungen unerheblich und stellte eine betriebswirtschaftliche Optimierung dar.

Land	Baumart	N	Durchmesser* (cm)	Stückmasse* (m ³)
Rheinland-Pfalz	Traubeneiche	13	0,397 (0,066)	0,470 (0,226)
	Stieleiche	5	0,440 (0,054)	0,584 (0,341)
	Edelkastanie	2	0,460 (0,014)	0,930 (0,283)
Frankreich	Traubeneiche	5	0,456 (0,093)	0,968 (0,169)
	Stieleiche	2	0,550 (0,014)	0,970 (0,028)
Mittel			0,461 (0,056)	0,784 (0,239)

Tab. 13: Dimensionen der Stammstücke

Wegen der Rundholzvermessung, der Regionaldefinition und der Holzbestimmung vgl. Anmerkungen zu Tab. 12. * Die Werte in Klammern geben die Standardabweichungen an. Eine univariate Varianzanalyse mit post-hoc Scheffés multiplen Kontrasten ließ keine signifikant unterschiedlichen Gruppen erkennen. Deshalb verzichtet die Tabelle auf Indizes als Gruppencharakterisierung.

Baumart	Qualität		
	A	B	C (OA)
Traubeneiche	3	6	8
Stieleiche		2	3
Edelkastanie			2
Summe	3	8	13

Tab. 14: Fassholzqualitäten

Die Fassholzqualität wurde von den Forstbetrieben entsprechend der *Handelsklassensortierung für Rohholz (HKS-Rohholz, MINISTERIUM FÜR LANDWIRTSCHAFT, WEINBAU UND FORSTEN, o. J.)* eingeschätzt. Qualität A bedeutet in diesem Zusammenhang „Gesundes Holz mit ausgezeichneten Arteigenschaften (...)“, und die Qualität B ist „Holz von normaler Qualität (...)“. C-Holz lässt sich wegen seiner Fehler zwar nicht mehr in die Qualitäten A oder B aufnehmen, ist aber zu mindestens 40 % gewerblich verwertbar. Langholz OA wurde auf einen besonderen Verwendungszweck (Fassholz) hin ausgehalten (MINISTERIUM FÜR LANDWIRTSCHAFT, WEINBAU UND FORSTEN, o. J.). Außer den Stämmen aus den Lothringer Vogesen wurde das französische Fassholz nicht nach der *HKS-Rohholz* charakterisiert.

Verwertbar war das Rohholz dann, wenn es auf Daubenlänge gerade astfreie Segmente mit regelmäßigem Jahrringbau und gesundem Holz bot (RATHING, 2008, schriftliche Mitteilung). So lag einer Voruntersuchung zufolge die Jahrringbreite der Stämme aus Rheinland-Pfalz und

den Lothringer Nordvogesen bei durchschnittlich $1,83 \text{ mm} \pm 0,79 \text{ mm}$ (Tab. 15). Die engsten Jahrringe mit der geringsten Schwankung der Jahrringbreite unter den analysierten Herkunftsorten hatten mit durchschnittlich $0,88 \text{ mm} \pm 0,50 \text{ mm}$ die Eichen aus dem Pfälzerwald (= Pfälzer Nordvogesen) und die breitesten mit der größten Schwankung die Edelkastanien aus demselben südwestdeutschen Mittelgebirge mit $2,68 \text{ mm} \pm 1,40 \text{ mm}$ sowie die Eichen aus dem rheinischen und Saarbergland mit $2,67 \text{ mm} \pm 1,02 \text{ mm}$ (Tab. 15). Offensichtlich überschritten die Jahrringbreiten der Edelkastanien aus dem Pfälzerwald und der Eichen aus dem rheinischen und Saarbergland mitunter den von Käufern für die Barriqueherstellung bevorzugten Bereich (VIVAS, 1997).

Herkunft	Jahrringbreite (mm)		Alter* (Jahre)	Stämme (N)
	Mittel	Standardabweichung		
Oberrheingraben	1,44	1,13	160 (12)	5
Pfälzerwald (Traubeneiche)	0,88	0,50	275 (19)	4
Pfälzerwald (Edelkastanie)	2,68	1,40	88 (1)	2
Lothringische Nordvogesen	1,56	0,93	150 (3)	4
Rheinisches und Saarbergland	2,67	1,02	80 (24)	6
Mittel*	1,83 (0,79)		150 (72)	

* Die Werte in Klammern geben die Standardabweichungen an

Tab. 15: Jahrringanalyse der Fasholzstämmen aus Rheinland-Pfalz und den lothringischen Nordvogesen

Zur Jahrringanalyse wurden alle Stämme in Meterrollen unterteilt. Die Jahrringe wurden jeweils am oberen Ende der Rollen mit einem Digitalpositiometer nach K. Johann Typ F (Wien: Kutschenreiter) optoelektronisch bei 40-facher Vergrößerung untersucht. Je Stammscheibe wurden drei Radien im Winkel von 180° zueinander auf ihren Jahrringbau hin betrachtet. Die Jahrringbreiten wurden auf Hundertstel mm genau erfasst. Wegen der Methodik vgl. Kap. 2.2.1.1.

2.1.4 Herstellung der Rohdauben

Das Rundholz wurde im Winter 2008 / 2009 unverzüglich zu einer Daubenhauerei verbracht. Dort wurden die Stammabschnitte in Rollen eingeteilt, händisch gespalten und exakt faserpar-

allel auf einer Bandsäge zugeschnitten (Abb. 6 A-C). Die Rollen waren entsprechend der Barriquedaubenlänge 1 m lang. Jede Rolle wurde je nach Ihrer Stärke in vier bis acht Spaltlinge getrennt. Jeder Spaltling lieferte im Riftschnitt durchschnittlich fünf splintfreie 31 mm dicke Rohdauben ohne Waldkante. Die Dauben wiesen fallende Breiten ≥ 6 cm auf. Auf diese Weise ließ sich mit jedem Spaltling eine Deckbreite von ca. 40 cm produzieren. Die fehlerfreien Abschnitte der Rohdauben waren mindestens 50 cm lang.

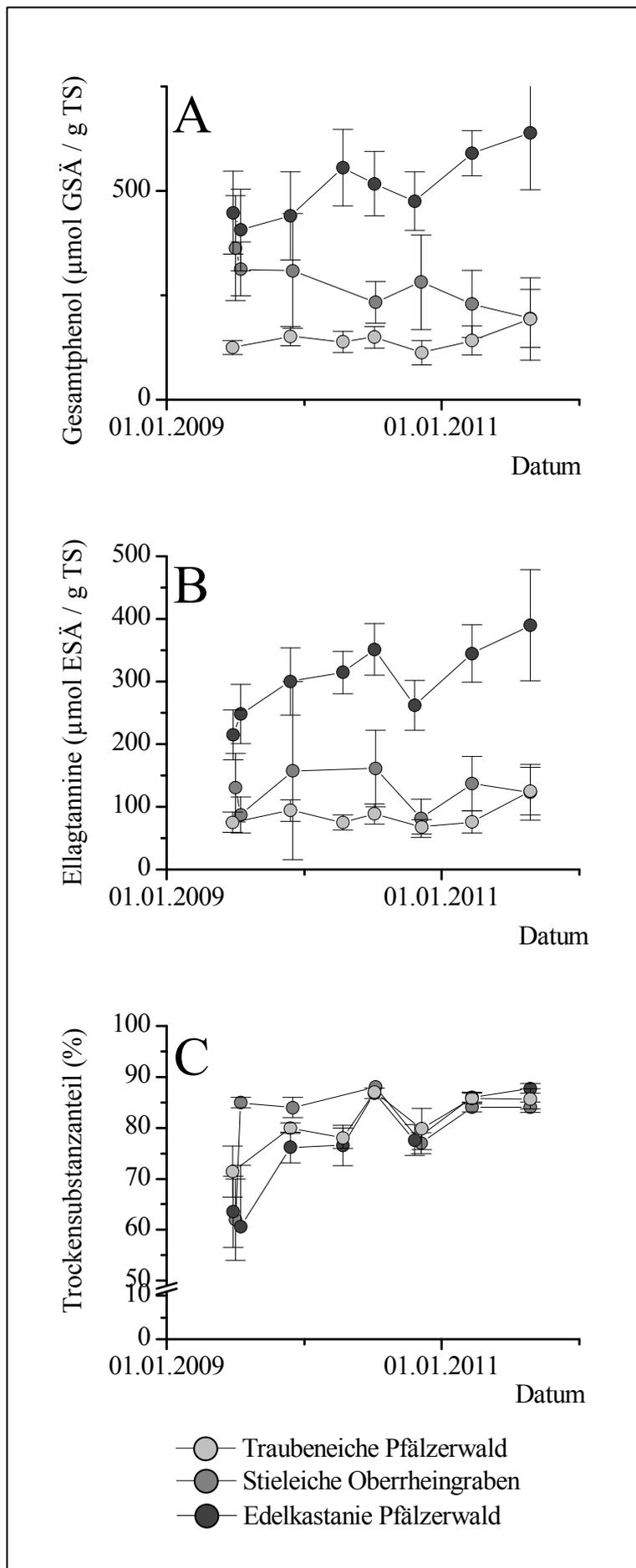


Abb. 6 (oben): Einteilung der Fassholzstämmen in Rollen (A), Spaltung der Rollen (B) und Einschnitt der Spaltlinge zu Rohdauben (C)



Abb. 7 (links): Schwellenstapel zur Reifung der Rohdauben

Die fehlerfreien Rohdauben wurden als Schwellenstapel zur Reifung praxisüblich aufgesetzt (Abb. 7). Die Schwellenstapel gewährleisteten einen guten Luftzutritt und lassen das Regenwasser rasch abfließen (KOLLMANN, 1955). Am Lagerort lag die Jahresdurchschnittstemperatur bei etwa 8,4 °C und der Jahresniederschlag bei ca. 930 mm. Die Januartemperaturen lagen leicht unter dem Gefrierpunkt und der Niederschlag verteilte sich gleichmäßig übers Jahr (GAUER &



ALDINGER, 2005). Der Lagerplatz wurde so gewählt, dass er der Witterung voll ausgesetzt war und freien Luftzutritt gewährte. Dies stellte sicher, dass die freien Tannine im Holz ausgewaschen und/oder mikrobiell abgebaut wurden und dass das Holz ohne zu verstocken auch höhere Holzfeuchten aufwies (VIVAS *et al.*, 1996). Das Holz wurde zwei Jahre gelagert (VIVAS *et al.*, 1996). Mit dieser Behandlung entsprach es den Ansprüchen, die die Käferei üblicherweise an ihr Rohmaterial stellt, so dass die Ergebnisse einen Praxisbezug aufweisen.

Abb. 8: Gesamtphenole (A), Ellagtannine (B) und Trockensubstanzanteil (C) während der zweijährigen Holzreifung der Rohdauben

Die Rohdauben wurden während der Reifung in etwa vierteljährlich beprobt. Zu jedem Termin wurden von jeder untersuchten Herkunft zehn Dauben in dreifacher Wiederholung beprobt. Die Gesamtphenole wurden entsprechend Kap. 2.2.2.2, die Ellagtannine entsprechend Kap. 2.2.2.3 und die Trockensubstanz durch Darrung auf Gewichtskonstanz bei 100 °C bestimmt.

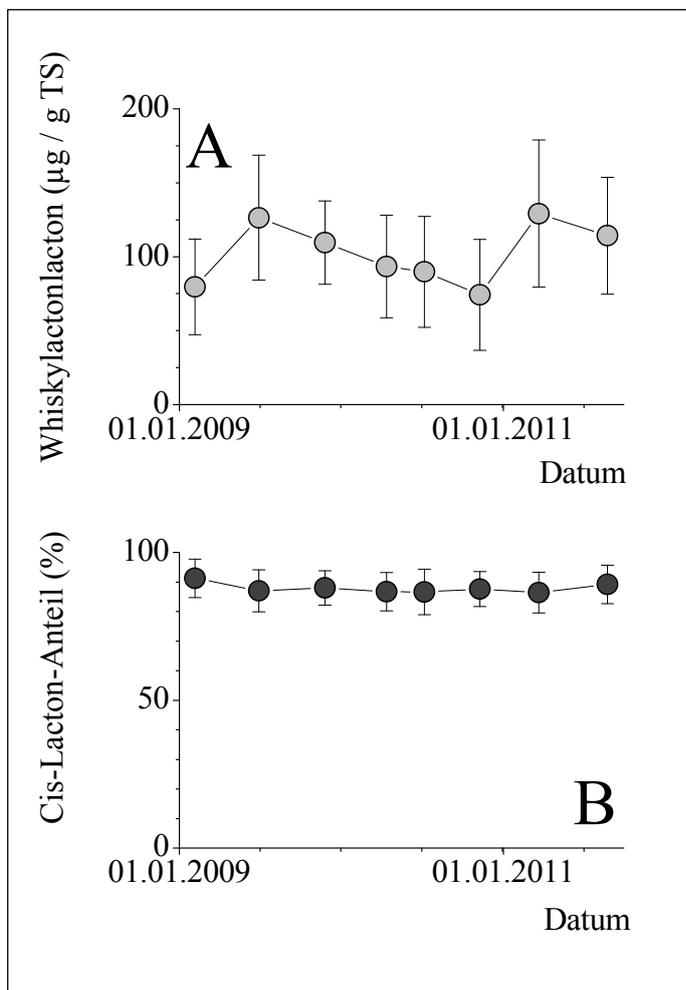


Abb. 9: Gesamtgehalte an Whiskylactonen (A) und Anteil der Cis-Whiskylactone daran (B) während der zweijährigen Holzreifung der Rohdauben

Wegen der Beprobung der Rohdauben vgl. Abb. 8. Die Whiskylactone wurden entsprechend Kap. 2.2.2.5 und die Trockensubstanz durch Darrung auf Gewichtskonstanz bei 103 °C bestimmt.

In einer Voruntersuchung wurde die Holzreifung der drei Holzarten Traubeneiche, Stieleiche und Edelkastanie hinsichtlich ihrer Gerbstoffe (Abb. 8 A-C) und Whiskylactone (Abb 9 A, B) untersucht. Zu diesem Zweck wurden alle Herkünfte im Abstand von jeweils drei bis vier Monaten be-

probt. Während der Lagerdauer haben sich die Gesamtphenolgehalte im Traubeneichenholz nicht wesentlich verändert. Im Gegensatz dazu haben die Phenole im Stieleichenholz abgenommen und sich denen im Traubeneichenholz angeglichen. Auf der anderen Seite ließen sich aus zwei Jahren lang im Freiland bewittertem Edelkastanienholz mehr Phenole als aus frischem Holz alkoholisch extrahieren (Abb. 8 A). Das gleiche galt für die Ellagatannine im Edelkastanienholz, während sich diese Substanzen im Stiel- und Traubeneichenholz nicht wesentlich verändert haben (Abb. 8 B). Das Holz aller drei Baumarten ist im ersten Reifejahr stark getrocknet und hat nach zweijähriger Holzreifung Werte von etwas über 80 % Trockensubstanzanteil erreicht (Abb. 8 C). Die Reifeprüfung anhand der Gerbstoffe machte deutlich, dass die Edelkastaniendauben hinsichtlich ihrer Gerbstoffe noch nicht ganz ausgereift gewesen sein dürften, während die Eichendauben uneingeschränkt zur Weiterverarbeitung bereit gewesen sein dürften.

Anders als die Gerbstoffe veränderten sich die Whiskylactone im Traubeneichenholz nicht systematisch während der Lagerdauer (Abb. 9 A). Ebenso wenig unterlag der Cis-Whiskylac-

tonanteil während dieser Zeit einem Trend (Abb. 9 B). Demzufolge ließ sich die Holzreifung anhand dieses Aromastoffes nicht einschätzen.

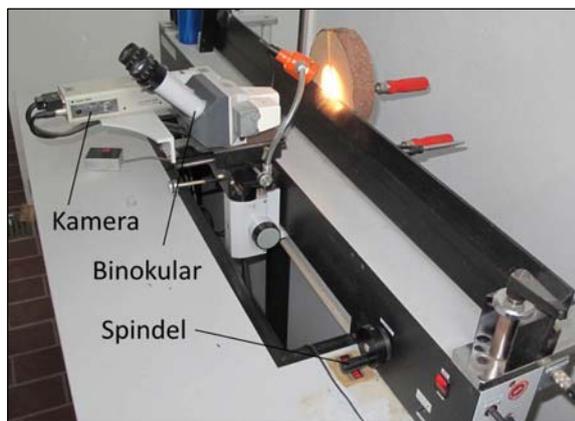
Die Rohdauben wurden zum Ende der Reifungszeit anatomisch und holzchemisch charakterisiert (vgl. Kap. 2.2.1 und 2.2.2). Zu diesem Zweck wurden dem Material jeder Herkunft zufällig 10 Rohdauben entnommen. Aus den Rohdauben wurden Probekörper zur Bestimmung von Jahrringbreite und Frühholzanteil (vgl. Kap. 2.2.1.1), Porosität (vgl. Kap. 2.2.1.2) und Permeabilität (vgl. Kap. 2.2.1.3) ausgeformt.

2.2 Methoden

2.2.1 Holzanatomie

2.2.1.1 Jahrringbreiten und Frühholzanteil

Am Stammholz wurden ober- und unterhalb der Abschnitte, die für die Herstellung der Fassdauben vorgesehen waren, ca. 10 cm dicke Stammscheiben entnommen. Die Stammscheiben wurden in 6 gleich große Teile durch die Markröhre über eine Bandsäge aufgetrennt. Drei dieser Teile dienten zur Jahrringmessung mit dem Digitalpositiometer (Abb. 10; Typ I; L.Kutschenreiter, Wien). Mit diesem Gerät ist auch die Messung der Früh- und Spätholzbreiten der Jahrringe möglich. Dazu wurde eine durchgehende ebene 3 cm breite Fläche auf der Oberseite der Holzproben über dem zu messenden Radius mit einem Stechbeitel eingeebnet. Dadurch konnten Unebenheiten der Motorsägenschnittfläche beseitigt und die Jahrringstruktur besser sichtbar gemacht werden. Anschließend wurde das Holzstück am Messtisch mit



Schraubzwingen so befestigt, dass sich der ebene Messstreifen parallel zum Trägerlineal befand. Am Messtisch ist oberhalb des

Abb. 10: Digitalpositiometer nach Johann

Die Kamera zeichnet die Jahrringe auf. Mit dem Binokular wird der Stammquerschnitt beobachtet und mit der Spindel ausgerichtet. Die Stammscheibe der Abbildung ist von einer Fichte und dient lediglich der Veranschaulichung.

Trägerlineals ein fahrbares Mikroskop angebracht, das sich über eine Transportspindel bewegen lässt. Mittels des Mikroskops, das wahlweise mit 20 oder 40-facher Vergrößerung ausgestattet ist, konnte die Strecke zwischen äußerer Rinde und Markröhre abgefahren und unter Vergrößerung mit einem Fadenkreuz betrachtet werden. Während des Messvorgangs, der immer von außen nach innen zur Markröhre ablief, wurden an den Früh- und Spätholzgrenzen, auf denen das Fadenkreuz positioniert wurde, Signale über einen Taster ausgelöst, die über eine Schnittstelle an einen Computer weitergegeben und abgespeichert wurden. Gleichzeitig ließ sich die Messstrecke über eine Positionsanzeige, die die gemessene Strecke auf 0,01 mm angibt, ablesen. Nach Abschluss einer Messung wurden die Messwerte (Früh- und Spätholzanteile) von einem Excel-Programm tabellarisch aufgelistet. Gleichzeitig konnten die Früh- und Spätholzbreiten über ein Diagramm dargestellt werden. Alle drei Messreihen aus einer Stammscheibe konnten somit übereinandergelegt und miteinander verglichen werden.

2.2.1.2 Porosität

Für den Gaswechsel in den Holzfässern ist der apparente Grobporenanteil ausschlaggebend. Den apparenten Grobporenanteil machen die makroporen Gefäße aus, die nicht verthyllt sind. Die makroporen Frühholzgefäße der Eichen haben Durchmesser von 0,2 bis 0,3 mm (SACHSSE, 1984; FEUILLAT *et al.*, 1993). Die meisten davon sind im verkernten Holz verthyllt (FEUILLAT *et al.*, 1993). Als apparent wurde lediglich der unverthyllte Anteil der makroporen Gefäße berücksichtigt. Mittels der näherungsweisen Steighöhen Gleichung

$$(2) \quad h \approx \frac{14 \text{ mm}^2}{r \text{ (mm)}}$$

mit h = Steighöhe (mm) und r = Porenradius (mm)

und in Anhalt an die quecksilberporosimetrischen Ergebnisse von FEUILLAT *et al.* (1993) wurden diejenigen Gefäße als apparent makropor definiert, die eine Saugspannung von weniger als 1 bar aufbringen.

Auf diesem Zusammenhang aufbauend wurden die Grobporen der vollständig wassergesättigten Holzproben durch den Wasseraustritt bei 1 bar Druck in Probenlängsrichtung gravimetrisch ermittelt. Zu diesem Zweck wurden die Proben unter Wechseldruck wassergesättigt. Sie galten als vollgesogen, wenn sie unter die Wasseroberfläche absanken und kein Gewicht mehr

zunahmen. Zur Grobporenbestimmung wurden die Proben an einen Stickstoffstrom von 1 bar angeschlossen. Weil der Stickstoffstrom nicht nur das Wasser aus den makroporen Gefäßen austreibt, sondern auch das Holz konvektiv trocknet, wurde der Wasserverlust in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet und der y-Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden als konvektionsfreier Wasseraustritt aus den Frühholzgefäßen gewertet (Abb. 11).

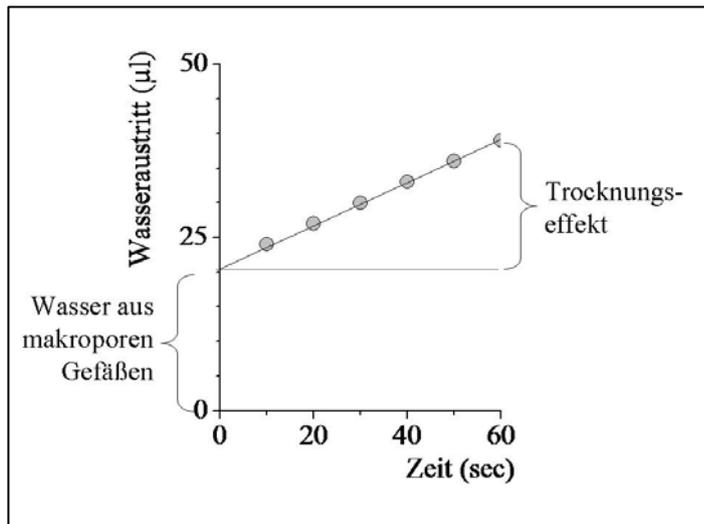


Abb. 11: Bestimmung des apparenten Grobporenvolumens im Eichenholz mittels Stickstoffdurchströmung

Der Wasseraustritt aus den Holzproben wurde alle 10 sec gemessen. Der Trocknungseffekt resultiert aus der Gasdurchströmung der Holzprobe und nicht aus dem apparenten Grobporenvolumen. Deshalb muss er zur Herleitung des Grobporenvolumens abgezogen werden.

Als Bezugsbasen für das Volumen makroporer Gefäße wurden das Gesamtvolumen des Holzes und die Gesamtporosität hergeleitet. Die Holzproben wurden aus den verarbeitungsreifen Rohdauben nach zweijähriger Freilandlagerung (vgl. Kap. 2.1.4) in Längsrichtung mittels Hohlbohrer gewonnen. Die Probendurchmesser lagen bei 8 mm und die Probenlänge bei 1 cm, so dass das Probenvolumen einheitlich 507 mm^3 betrug. Von jeder Fassaube wurden 10 Holzproben entnommen. Wie eine Voruntersuchung gezeigt hatte, ermöglichte dies einen Stichprobenmittelwert in einem 95 %igen Vertrauensintervall von 10 % um den wahren Populationsmittelwert (Tab. 16).

Die Gesamtporosität wurde aus dem Wassergehalt der wassergesättigten und der fasergesättigten Holzproben dargestellt. Im wassergesättigten Zustand sind alle Hohlräume im Holz flüssigkeitsgefüllt. Im fasergesättigten Zustand sind nur die Zellwände vollgesogen, während die Hohlräume im Holz weitgehend luftgefüllt sind. Zur Bestimmung der Gesamtporosität wurde das Frischgewicht der wassergesättigten Holzproben und das Trockengewicht nach Darrung bei 103 °C auf Gewichtskonstanz bestimmt. Daraus wurde das Gewicht des fasergesättigten Holzes abgeleitet. Als Fasersättigungspunkt des Eichenholzes wurde eine Holzfeuchte von 24 % angenommen (BOSSHARD, 1974).

	Anteil der apparenten Grobporen	
	am Gesamtvolumen	an der Gesamtporosität
Mittelwert*(%)	5,4 (1,2)	16,4 (3,9)
n_{geschätzt}	5,32	7,90

* die Werte in Klammern geben die Standardabweichungen der mittleren Porositäten an.

Tab. 16: Schätzung des Stichprobenumfangs zur Brettweisen Charakterisierung der Holzporosität

Die Proben dieser Voruntersuchung stammten von fertig gereiften Fassdauben. Die Stichprobenzahl wurde entsprechend Tab. 9 geschätzt.

2.2.1.3 Luftpermeabilität

Die Holzpermeabilität wurde an den gereiften Rohdauben vor ihrer Verarbeitung der Gaswechselrichtung im Fass entsprechend tangential gemessen. Zu diesem Zweck wurden den Dauben ca. 2 mm dicke, fehlerfreie Proben mit 56 mm Durchmesser entnommen. Weil eine Voruntersuchung gezeigt hatte, dass die Luftpermeabilität von der Holzfeuchte beeinflusst wird, wurden alle Proben vor der Analyse bei 103 °C auf Gewichtskonstanz getrocknet (Abb. 12).

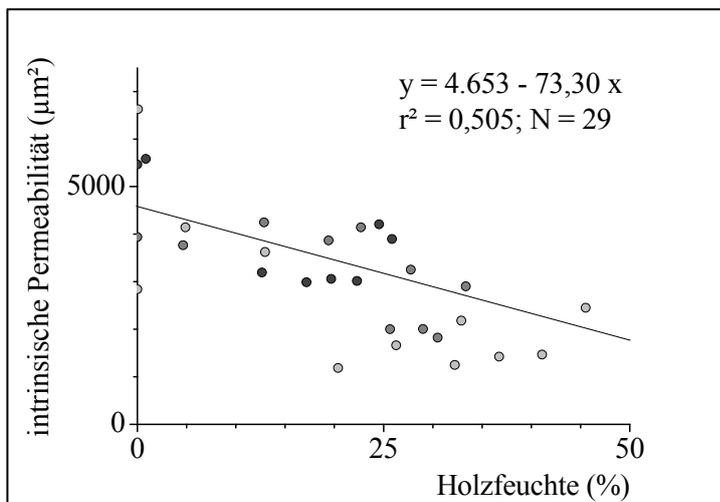


Abb. 12: Intrinsische Permeabilität von unterschiedlich feuchtem Eichenholz

Zur Bestimmung der Permeabilität wurden drei unabhängige Proben befeuchtet und anschließend sukzessive bei 103 °C auf Gewichtskonstanz getrocknet. Nach jedem Trocknungsschritt wurden die Proben vermessen, gewogen und auf ihre intrinsische Permeabilität hin analysiert. Die drei Proben sind jeweils durch gleiche Graustufen gekennzeichnet.

Die Permeabilität wurde auf einem Luftpermeameter (Typ 08.07; Eijkelkamp B. V., Giesbeek, Niederlande) anhand des materialspezifischen Gleichgewichts zwischen Rückdruck und Luftfluss durch die Probe als intrinsische Permeabilität in Anhalt an die Darcy-Gleichung nach Gleichung (3) bestimmt (EIJKELKAMP, 1983; SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 1979).

$$(3) \quad K_i = V * l/A * \eta/P * 170 (\mu\text{m}^2)$$

mit K_i = intrinsische Luftpermeabilität (cm^2), V = Luftfluss durch die Probe (cm^3 / min), l = Dicke (cm), A = Fläche (cm^2), η = dynamische Luftviskosität ($\text{Pa} * \text{sec}$, vgl. EIJKELKAMP, 1983) und P = Druck (cm Wassersäule, kPa).

Zu diesem Zweck wurde die Probe mit einem spezifischen Luftdruck beaufschlagt und der Luftdurchgang durch die Probe gemessen. Dabei wurde der Luftdruck so gewählt, dass die Luft langsam durch die Probe fließt, um eine laminare Strömung sicherzustellen. Andernfalls würden turbulente Strömungen die intrinsische Permeabilität zu gering erscheinen lassen (RÜTHER, 2011). Je Fassholzherkunft wurden zehn Dauben auf ihre Permeabilität hin analysiert. Jede Daube wurde in drei unabhängigen Parallelen untersucht und die Einzelwerte daubenweise gemittelt.

2.2.2 Holzchemie

2.2.2.1 Probenvorbereitung und Extraktion

Die Holzproben für die Charakterisierung der Holzchemie wurden aus Stammscheiben und/oder Fassdauben gewonnen. Die Stammscheiben wurden so aufgetrennt, dass die jüngsten zehn verkernten Jahrringe untersucht werden konnten. Das Holz für die Analysen wurde mit Hilfe von Beilen, Stechbeiteln und Gartenschere zu Würfelchen mit ca. 0,5 cm Kantenlänge zerkleinert. Die zerkleinerten Proben wurden in flüssigem Stickstoff eingefroren und bis zur Extraktion bei -70°C aufbewahrt.

Zur Extraktion wurde in etwa 1 g Holz in einem 7 ml Edelstahlbecher mit einer Wolfram-Carbid-Kugel von 1 cm Durchmesser in einem Mikro-Dismembrator S (sartorius sedim Biotech GmbH, Göttingen) bei 2.700 Hertz 2 min lang unter flüssigem Stickstoff pulverisiert. Das Pulver wurde 4 h lang bei Raumtemperatur mit 50 %igem Ethanol in einem Verhältnis von etwa 50 mg / ml in 1,5 ml PP-Reaktionsgefäßen extrahiert. Ethanol extrahiert Eichenholz

um ca. ein Viertel stärker als Methanol. Insbesondere 50 %iges Ethanol ergibt die höchsten Phenolgehalte im Extrakt (Abb. 13). Nach 4 h waren über 95 % der Gerbstoffe aus dem Holz in Lösung gegangen (Abb. 14). Während der Extraktion wurden die Proben permanent auf

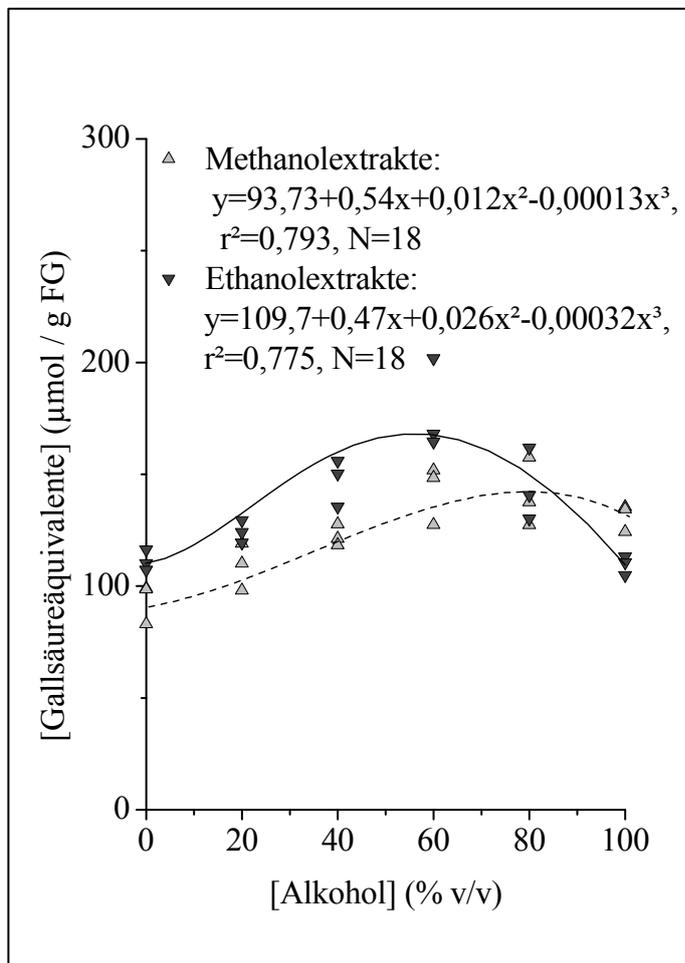


Abb. 13: Konzentration an Gallsäureäquivalenten in unterschiedlich extrahiertem Eichenholz

Das Eichenholz wurde mit unterschiedlichen Methanol- und Ethanolkonzentrationen 5 h extrahiert. Die Phenolgehalte wurden mittels Folin-Ciocalteu-Reagenz nach einer Stunde Reaktionszeit photometrisch bei $\lambda = 750 \text{ nm}$ quantifiziert (vgl. Kap. 2.2.2.2). Als Bezugsgröße der Phenole wurde die Gallsäure herangezogen.

einem KS200basic-Laborschüttler (ika Labortechnik GmbH, Staufen) parallel zur Längsachse der Reaktionsgefäße mit 500 Hertz geschüttelt. Nach 4 h wurden sie 15 min auf einer sigma 3K20-Zentrifuge (sigma Laborzentrifugen

GmbH, Osterode / Harz) bei $5 \text{ }^\circ\text{C}$ mit 10.000 upm zentrifugiert. Der Überstand wurde in ein anderes Reaktionsgefäß überführt und bis zur Analyse bei $4 \text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Wie die Wiederfindungsraten zeigten, ermöglichte es die Extraktionsmethode, Gesamtphenole und Ellagtanine weitgehend verlustfrei aus dem Holz herauszulösen (Tab. 17). Die Wiederfindungsraten wurden mittels interner Standards gemäß

$$(3) \quad \text{WF \%} = \frac{[\text{S}_{\text{miSt}}] - \left(\frac{[\text{S}_{\text{oiSt}}] * \text{FG}_{\text{miSt}}}{\text{FG}_{\text{oiSt}}} \right)}{[\text{S}_{\text{iSt}}]} * 100$$

mit WF % = Wiederfindungsrate in %, S = untersuchte Substanz (Gesamtphenol oder Ellagtanine), miST = mit internem Standard, oiSt = ohne internen Standard, iSt = interner Standard

berechnet. Zu diesem Zweck wurde jede Probe in jeweils drei Parallelen ohne und mit internem Standard im Extraktionsmittel extrahiert. Als interner Standard wurde Esskastanienholz wie oben beschrieben extrahiert und die Phenolgehalte entsprechend Kap. 2.2.2.2 auf Gallsäureäquivalente hin und die Ellagtingehalte entsprechend Kap. 2.2.2.3 auf Ellagsäureäquivalente hin kalibriert.

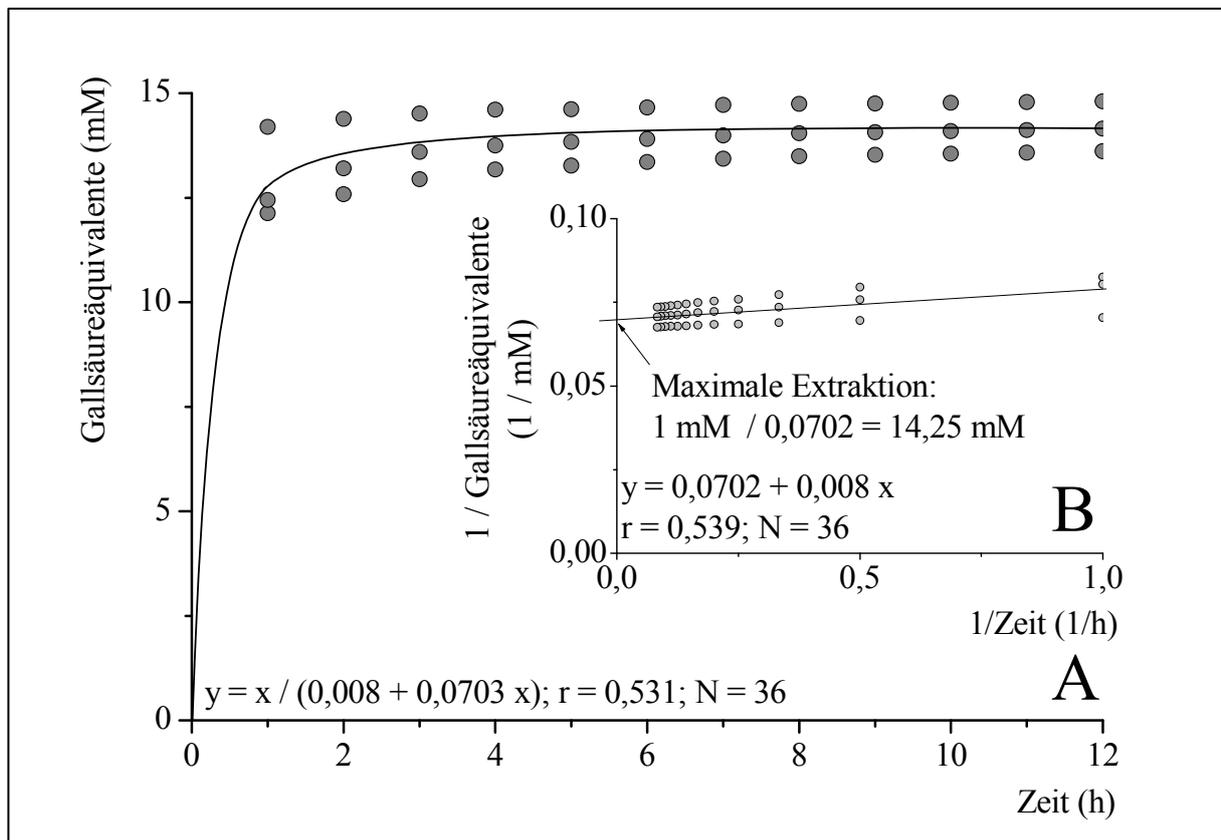


Abb. 14: Zeitreihe der Extraktion von Eichenholz (A) und Linearisierung der Daten durch doppelte Invertierung (B)

Das Eichenholz wurde insgesamt zwölf Stunden lang mit 50 %igem Ethanol extrahiert. Der Überstand wurde stündlich abgenommen und der Bodensatz mit neuem Extraktionsmittel versetzt. Die Phenolgehalte wurden mittels Folin-Ciocalteu-Reagenz nach einer Stunde Reaktionszeit photometrisch bei $\lambda = 750$ nm quantifiziert (vgl. Kap. 2.2.2.2). Die Ergebnisse wurden um die Lösungsmittelverschleppung von Extraktion zu Extraktion korrigiert. Die Linearisierung nach LINEWEAVER & BURK (1934) macht deutlich, dass sich maximal 14,25 mM Gallsäureäquivalente aus dem Eichenholz extrahieren lassen (B). Mit 13,84 mM Gallsäureäquivalenten ist bereits nach vier Stunden über 95 % davon in Lösung (A).

Die Menge an internem Standard wurde so gewählt, dass sie in etwa dem jeweiligen Substanzgehalt der Probe entsprach. Der Substanzgehalt wurde geschätzt, indem jede Probe zunächst in drei Parallelen ohne internen Standard extrahiert und auf ihre Gehalte an der jeweiligen Zielsubstanz hin untersucht wurde (Gesamtphenole: vgl. Kap. 2.2.2.2; Gesamtellagtanine vgl. Kap. 2.2.2.3).

Proben	Wiederfindungsraten* (%)	
	Gesamtphenol	Ellagtannine
Eichen-Dauerbeobachtungsflächen	105 (8)	90 (10)
Fassholz und Rohdauben	95 (6)	95 (7)

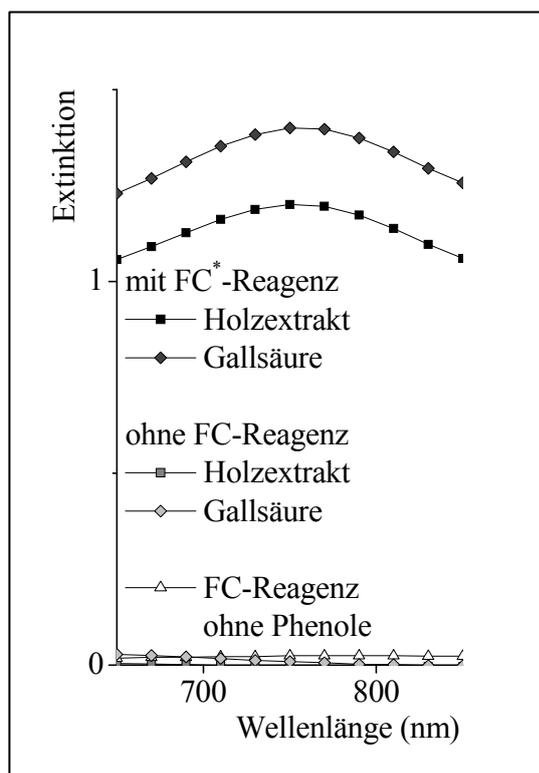
* Die Werte in Klammern geben die Standardabweichungen an.

Tab. 17: Gesamtphenol- und Ellagtannin-Wiederfindungsraten in den Proben der rheinland-pfälzischen Eichen-Dauerbeobachtungsflächen sowie der Fassholz- und Rohdaubenproben

Jede Probe der rheinland-pfälzischen Dauerbeobachtungsflächen sowie jede Fassholz- oder Rohdaubenprobe wurde entsprechend Kap. 2.2.2.1 in je drei Parallelen so ohne und mit internem Standard extrahiert, dass die Extraktgehalte an internem Standard in etwa den probenbürtigen Extraktgehalten an Gesamtphenol bzw. Ellagtanninen entsprachen.

2.2.2.2 Gesamtphenole

Die Gesamtphenole wurden mit dem Folin-Ciocalteu-Reagenz photometrisch quantifiziert.



Das Folin-Ciocalteu-Reagenz ist eine wässrige Lösung von Phosphormolybdat und Phosphorwolframat. Dieses Reagenz ergibt mit Phenol eine Färbung mit einem breiten Extinktionsmaximum im roten bis nahen IR-Bereich.

Abb. 15: Extinktionsmaxima von Gallensäure und Holzextrakten mit Folin-Ciocalteu-Reagenz

Das Holz wurde entsprechend Kap. 2.2.2.1 extrahiert. Die Extinktionen wurden in 0,085-0,425 %igen Ethanolösungen gemessen. Die Holzextrakte wurden zur Analyse 1:100 verdünnt und die Gallensäure wies eine Konzentration von 100 μ M auf. Holzextrakte und Gallensäure mit Folin-Ciocalteu-Reagenz wurden gegen ansonsten identische Versuchsansätze ohne die jeweilige Testsubstanz als Hintergrund geprüft. Die Testsubstanzen ohne Folin-Ciocalteu-Reagenz wurden gegen eine 146 mM Sodalösung als Hintergrund geprüft. * FC, Folin-Ciocalteu.

reich (MÖBIUS & GÖRTGES, 1974, Abb. 15). Zum Phenolnachweis wurden 50 µl der alkoholischen Holzextrakte in Halbmikroküvetten (Plastibrand, Carl Roth, Karlsruhe) mit deionisiertem Wasser auf 850 µl erweitert. Die Farbreaktion wurde durch Zugabe von 50 µl Folin-Ciocalteu-Reagenz (Merck, Darmstadt) gestartet. Nach drei Minuten wurde der Versuchsansatz mit 100 µl gesättigter Sodalösung versetzt (1,46 M NaCO₃, Merck, Darmstadt). Nach etwa einer Stunde lag die minütliche Extinktionszunahme unter 0,001 Extinktionseinheiten, so dass sich die Photometerbestimmung auf einem CADAS 100 Spektralphotometer (Dr. Lange, Berlin) im nahen IR-Bereich mit hinreichender Genauigkeit durchführen ließ (Abb. 16 A). Längere Wartezeiten schienen trotz der Extinktionszunahme unzuweckmäßig, weil die Linearisierung in Anhalt an LINEWEAVER & BURK (1934) darauf aufmerksam machte, dass die Initialreaktion nach dieser Zeit offenbar in andere farbgebende Umsetzungen einmündet (Abb. 16 B).

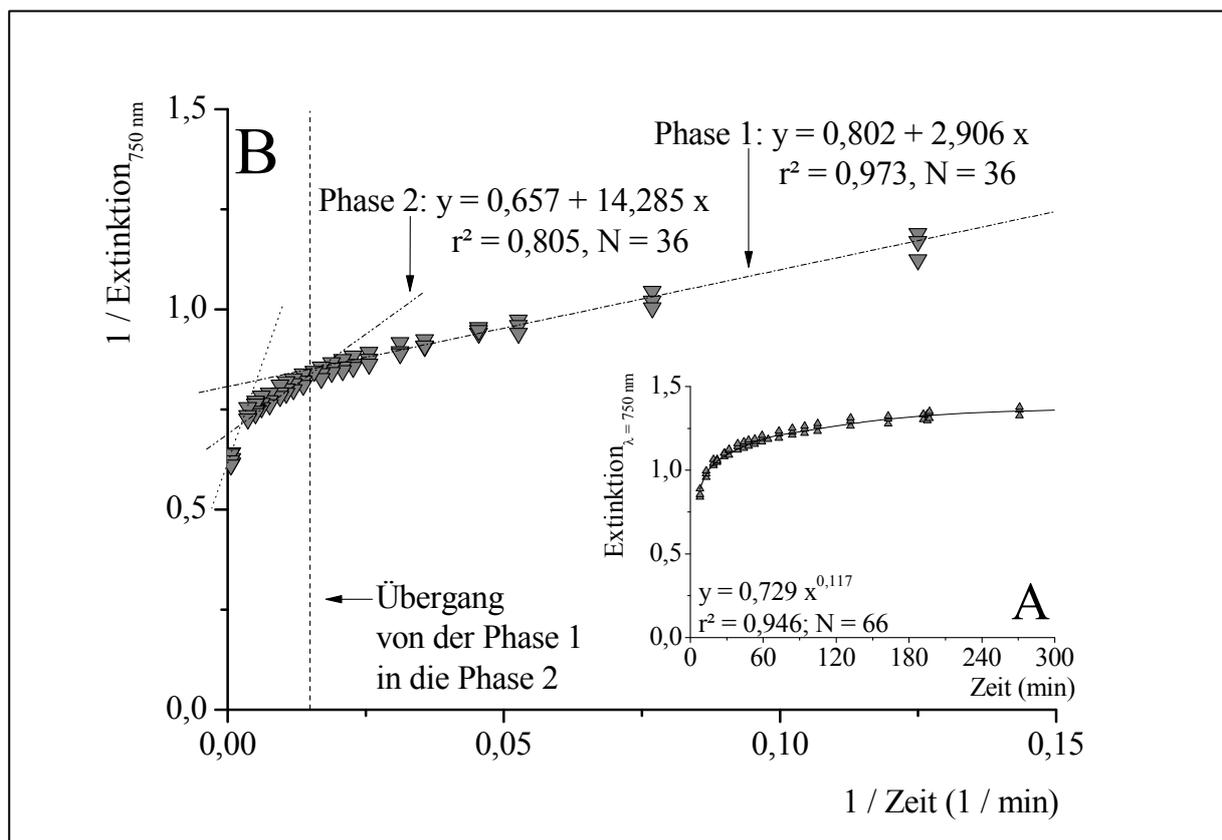


Abb. 16: Zeitreihe der Reaktion eines Eichenholzextrakts mit dem Folin-Ciocalteu-Reagenz (A) und Linearisierung der Zeitreihe durch doppelte Invertierung (B)

Die Zeitreihe wurde mit einem Eichenholzextrakt angefertigt. Das Eichenholz wurde entsprechend Kap. 2.2.2.1 extrahiert. Bei Wartezeiten zwischen zwei Messungen von mehr als 10 min wurden die Küvetten mit Parafilm abgedeckt, um die Verdunstung zu minimieren. Die Daten wurden in Anhalt an die Methode von LINEWEAVER & BURK (1934) linearisiert. Der Kehrwert der y-Achsenabschnitte gibt die maximale Extinktion der jeweiligen Reaktionsphase wieder (maximale Extinktion der Phase 1: $1 / 0,802 = 1,247$).

Die Extinktionsmaxima von Gallsäure (Sigma-Aldrich, Steinheim) und Holzextrakten lagen einheitlich bei $\lambda = 750 \text{ nm}$ (Abb. 15). Weder Folin-Ciocalteu-Reagenz noch Gallsäure oder Holzextrakt alleine extinktierten Licht dieser Wellenlänge in einem nennenswerten Umfang (Abb. 15). Als Referenzsubstanz der Phenolbestimmung in den Holzextrakten diente Gallsäure. Als Hintergrund wurde die Extinktion einer 1:20 verdünntes Folin-Ciocalteu-Reagenz mit $100 \mu\text{l} / \text{ml}$ gesättigter Sodalösung abgezogen.

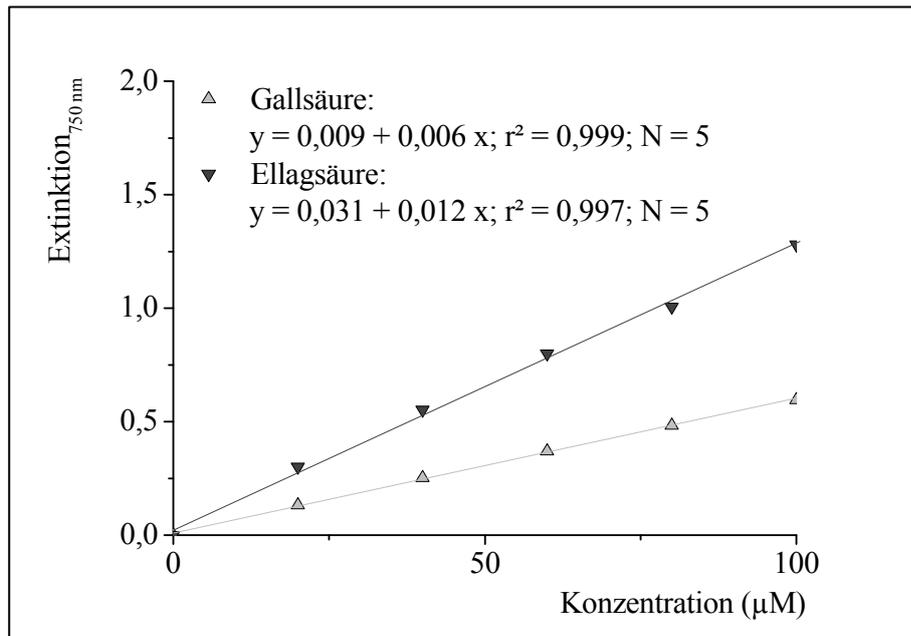


Abb. 17: Exemplarische Gallsäure- und Ellagsäure-Eichreihe zur Bestimmung der Gesamtphenolgehalte mit Folin-Ciocalteu-Reagenz

Die Methode erlaubte Phenolbestimmungen im Bereich von 20 bis $100 \mu\text{M}$ Gallsäure oder Ellagsäure (Abb. 17). Bei wesentlich geringeren Konzentrationen hob sich die Extinktion nicht mehr ausreichend vom Hintergrundrauschen ab, höhere Konzentrationen ergaben keine lineare Extinktionszunahme. Auf molarer Basis ist das FCR-Reagenz für Ellagsäure doppelt so empfindlich wie für Gallsäure (Abb. 17). Dies lässt sich darauf zurückführen, dass die Ellagsäure sich aus zwei Gallsäureresten zusammensetzt.

2.2.2.3 Gesamtellagtannine

Die Gesamtellagtannine wurden in Anhalt an die Methode von BATE-SMITH (1972) mittels Reichel-Schwab-Reaktion quantifiziert (REICHEL & SCHWAB, 1942). Die Methode misst die konzentrationsabhängige Extinktion orange-roter Ellagsäure(-rest)-Natriumnitrit (NaNO_2)-Komplexe. Für die Ellagtanninbestimmung wurden die 860 μl Probe mit 70 μl 6%iger Essigsäure (Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe) angesäuert. Weil die Farbreaktion sauerstoffempfindlich ist, wurden die angesäuerten Proben 15 min mit technischem Stickstoff (Drumm, Kaiserslautern) durchgast, um den Sauerstoff aus den Lösungen auszutreiben. Anschließend wurden die entgasten Proben mit 70 μl 60%igem Natriumnitrit (Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe) versetzt und weitere 60 min bei Raumtemperatur unter Stickstoffdurchgasung im Dunkeln inkubiert. Nach dem Reaktionsende wurde die Extinktion bei 590 nm photometrisch quantifiziert (CADAS 100 Spektralphotometer, Dr. Lange, Berlin).

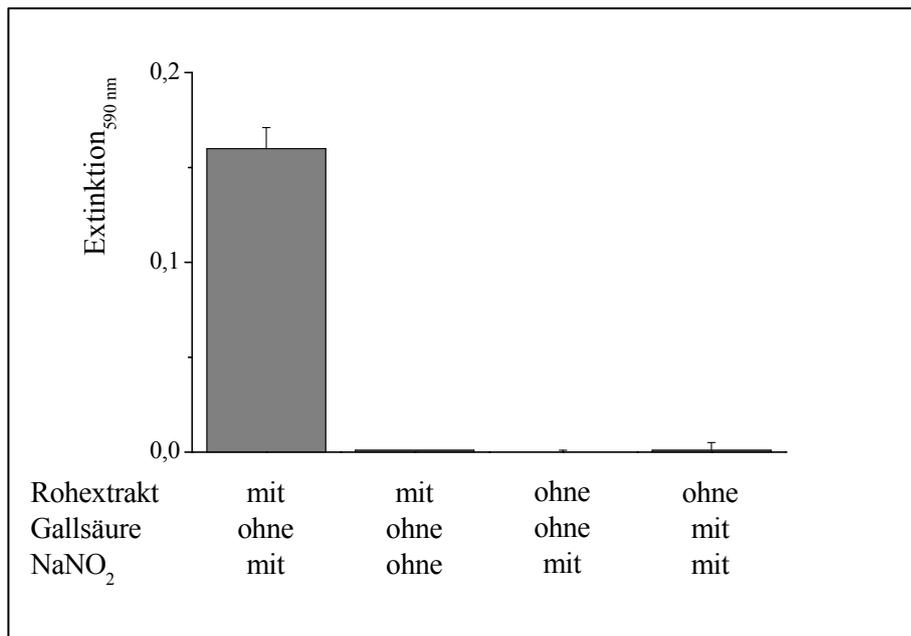


Abb. 18: Spezifität der REICHEL-SCHWAB-Reaktion für Ellagtannine

Das Rohextrakt wurde in zehnfacher Verdünnung und die Gallsäure 2,5 mM untersucht.

Weder Natriumnitritlösung noch Holzextrakt alleine extinktierten Licht dieser Wellenlänge in einem nennenswerten Umfang. Ebenso wenig sprach die REICHEL-SCHWAB-Reaktion auf Gallsäure an (Abb. 18). Als Referenzsubstanz zur Ellagtanninbestimmung in den Holzextrakten diente Ellagsäure. Die 2,5 mM Stammlösung wurde unmittelbar vor jeder Analyse in 50 % Methanol oder 50 % Ethanol und 1 % 1 N KOH frisch angesetzt, weil sie nur begrenzt

stabil war. Als Hintergrund wurde die Extinktion von probenidentisch angesäuertem Natriumnitritwasser abgezogen.

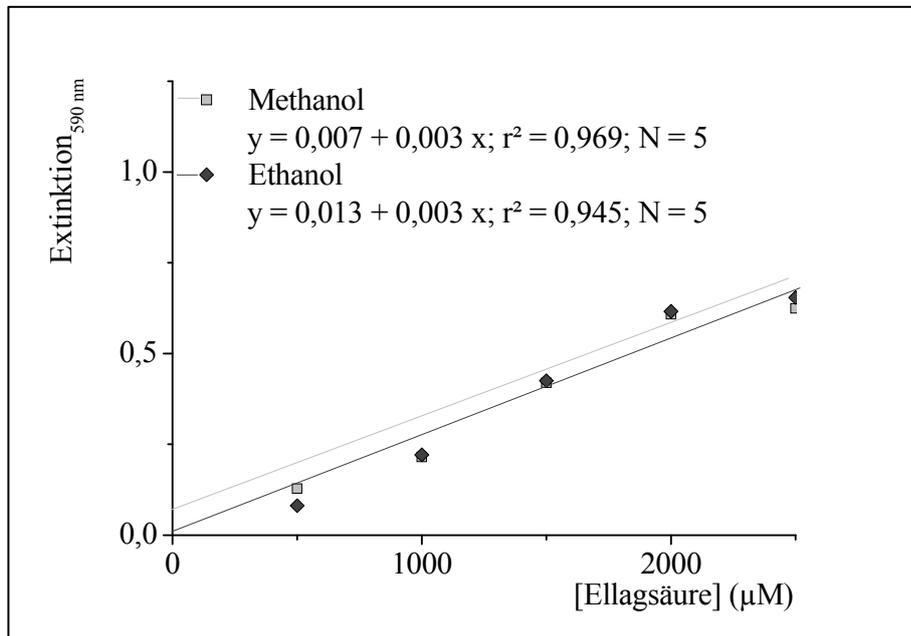


Abb. 19: Exemplarische Ellagsäureeichreihen zur Bestimmung der Gesamtellagantannine mit der Natriumnitritmethode in 50 % Methanol oder 50 % Ethanol als Lösungsmittel

Die Methode erlaubte Ellagantanninbestimmungen im Bereich von 500 bis 2500 µM Ellagsäure (Abb. 19). Bei wesentlich geringeren Konzentrationen hob sich die Extinktion nicht mehr ausreichend vom Hintergrundrauschen ab, höhere Konzentrationen ergaben keine lineare Extinktionszunahme. Die Proben waren in 50%igem Methanol oder 50%igem Ethanol gelöst. Das Lösungsmittel beeinflusste den Ellagantanninnachweis nicht merklich (Abb. 19).

2.2.2.4 Castalagin und Vescalagin

Die Eichenholzextrakte wurden mittels HPLC-UV auf ihre Vescalagin- und Castalagingehalte hin untersucht.

1) Verwendete Lösungen:

1a) Stammlösung Vescalagin 1mM in 50 % Methanol

- 1b) Stammlösung Castalagin 1mM in 50 % Methanol
- 1c) Kalib Mix 25 µM je Analyt in 50 % Methanol
- 1d) Kalib Mix 50 µM je Analyt in 50 % Methanol
- 1e) Kalib Mix 75 µM je Analyt in 50 % Methanol
- 1f) Kalib Mix 100 µM je Analyt in 50 % Methanol
- 1g) Kalib Mix 250 µM je Analyt in 50 % Methanol
- 1h) jeden Holzextrakt 1:10 mit 50 % Methanol, verdünnt
- 1i) Bu-4 1:10 25 µM je Analyt in 50 % Methanol
- 1j) Bu-4 1:10 50 µM je Analyt in 50 % Methanol
- 1k) Bu-4 1:10 75 µM je Analyt in 50 % Methanol
- 1l) Bu-4 1:10 100 µM je Analyt in 50 % Methanol
- 1m) Bu-4 1:10 250 µM je Analyt in 50 % Methanol

Bu-4 1:10 mit 50 % Methanol verdünnt und danach dotiert. Alle Lösungen wurden vor der Abfüllung in ein HPLC-Vial über einen 0.2 µm RC-Filter filtriert

2) Messmethode UHPLC-UV

Knauer PlatinBlue UHPLC-System

Säule: Blueorchid C18A (100 mm x 2 mm); 1.8 µm

Fliessmittel A: Wasser + 1 % Essigsäure

Fliessmittel B: 90 % Methanol, 10% Wasser

Injektionsvolumen: 2 µL

Fluss: 0.3 mL / min

Temperatur Autosampler: 15 °C

Temperatur Säulenofen: 20°C

Druckgradient UHPLC: 440 bar- 820 bar

Lösungsmittelgradient:	0 min	0 % B
	1 min	0 % B
	10 min	50 % B
	13 min	50 % B
	15 min	100 % B
	20 min	100 % B
	21 min	0 % B
	30 min	0 % B

UV Detektion: Wellenlänge 1: 240 nm, Sampling rate: 50 Hz

Die HPLC trennte Vescalagin und Castalagin zuverlässig auf. Die Retentionszeiten lagen einer Voruntersuchung an acht Proben aus Treis-Brodenbach zufolge für Vescalagin bei $3,24 \text{ min} \pm 0,004 \text{ min}$ und für Castalagin bei $4,22 \text{ min} \pm 0,01 \text{ min}$; Abb. 20 A, B). Die Kalibrierung

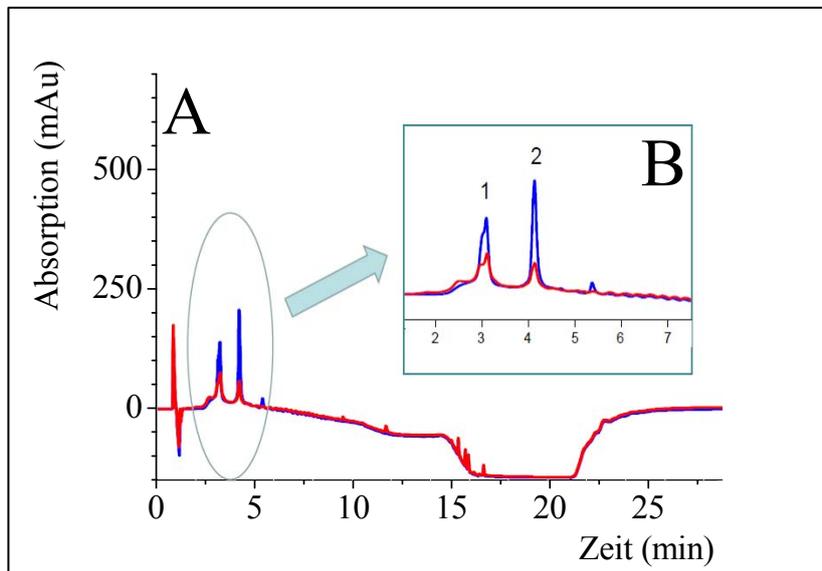


Abb. 20: UHPLC-UV

Chromatogramm einer Castalagin-Vescalagin-Standardmischung (blau) und eines Eichenextrakts (rot; A) und Ausschnitt der Substanzelution (B)

(B): 1, Vescalagin, 2, Castalagin. Das Eichenholz wurde ethanolisch extrahiert (vgl. Kap. 2.2.2.1). Die Substanzen wurden bei 240 nm detektiert.

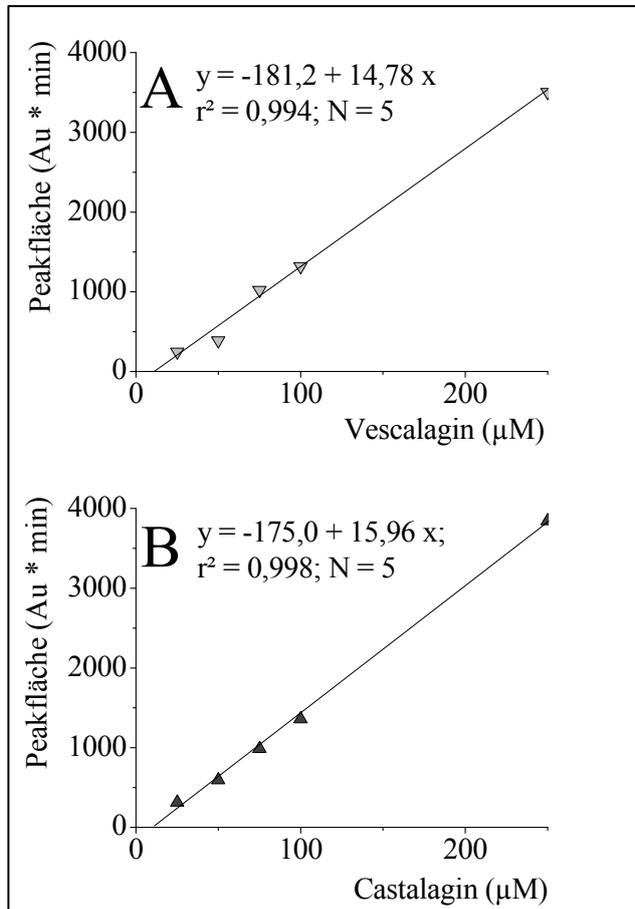


Abb. 21: Eichreihen zur Bestimmung von Vescalagin (A) und Castalagin (B) mittels UHPLC-UV

ergab für beide Substanzen lineare Eichungen im Bereich von 10 bis 500 pmol / Injektion (Abb. 21 A, B).

Die Wiederfindungsraten, berechnet durch Dotierung phenolfreier Buchenholzextrakte, lagen bei durchschnittlich 112 % (Tab. 18). Jede Probe wurde in drei unabhängigen Parallelen vermessen. Die Variationskoeffizienten zwischen den drei Parallelen lagen bei durchschnittlich 6,75 %.

Konzentration (μM)	Berechnete Konzentration (μM)	Wiederfindung (%)
25	34	135
50	57	115
75	69	92
100	111	111
250	269	107

Tab. 18: Wiederfindung von Vescalagin und Castalagin nach HPLC-Analyse

2.2.2.5 Whiskylactone

Probenmaterial

Die Holzproben wurden entsprechend Kap. 2.2.2.1 mit einem Mikro-Dismembrator unter flüssigem Stickstoff pulverisiert und bis zur Analyse bei ca. -25°C tiefgefroren. Zur Bestimmung wurden etwa 50-100 mg Probenmaterial in ein 20 mL Headspace-Probenglas eingewogen und mit 5 mL entionisiertem Wasser versetzt. Nach Verschließen der Probengefäße (Alu-Crimpkappen mit Silicon-Teflondichtung) wurde der interne Standard (d4-Whiskylacton) durch das Septum mittels einer Mikroliterspritze (5 μl ; SGE, Darmstadt, Deutschland) zudosiert.

Materialien und Chemikalien

Solid phase micro extraction (SPME) Fasern mit 65 μm Polydimethylsiloxan/Divinylbenzene Copolymer (PDMS/DVB)-Beschichtung (Sigma-Aldrich, 57310-U) und Whiskylactone (WL) waren von Sigma-Aldrich (Steinheim, Deutschland). Der interne Standard (d4-Whiskylacton) wurde im Haus synthetisiert. Wasser wurde mittels einer MilliQ-Anlage (Millipore, Eschborn, Deutschland) gereinigt. Die enantioselektive Trennsäule war eine Fused Silica Kapillare mit 30 m 0,25 mm i.D. und 0,25 μm Filmdicke mit einer Belegung von 6-TBDMS-2,3-Dimethyl-

β -CD (25%ig) in SE 52, die im eigenen Labor hergestellt wurde. Headspace Probengefäße, Deckel und Dichtscheiben waren von CZT (Kriftel, Deutschland).

Probenvorbereitung

Whiskylactone (WL) wurden mittels Dampfraumextraktion (HS-SPME) aus einer Dispersion von ca. 50-100 mg Eichenholzpulver in 5 mL Wasser extrahiert. Die HS-SPME wurde mittels eines TriPlus Probengebers (ThermoFisher Scientific, Dreieich, Deutschland) durchgeführt. Zur Ausstattung des Probengebers gehörten der SPME Faserhalter, eine Station zum Ausheizen der Faser (conditioning station), sowie ein Inkubationsofen mit Schüttelfunktion. Vor der Extraktion wurde die Lösung für 1 min bei 50 °C aufgeheizt. Die eigentliche Extraktion erfolgte mittels SPME-Faser während 10 min im Dampfraum (headspace; HS) der Probe bei 50°C. Vor jeder Analysenserie wurde die Faser bei 250 °C für 5 min ausgeheizt.

Quantifiziert wurde mittels der Methode des Stabilisotopenverdünnungsassays, basierend auf einer Zugabe von 3 μ L des internen Standards in Ethanol ($c=1 \mu\text{g}/\mu\text{L}$; Zugabe also 3 μg d4-WL/Einwaage) und einer Kalibrierung basierend auf den Flächen- zu Konzentrationsverhältnissen von deuteriertem und nicht-deuteriertem Standard.

HS-SPME-GC-MS

Die gaschromatographische Trennung erfolgte mittels eines ThermoFisher Scientific Trace GC Ultra 2.0 Systems, das mit einem "programmed temperature vaporizing" (PTV) Injektor ausgestattet war. Die massenspektrometrische Detektion erfolgte mittels eines ThermoFisher Scientific DSQ Quadrupole Massenspektrometers. Gerätesteuerung, Datenaufnahme und Auswertung erfolgte durch Xcalibur Software Version 1.4.1. Die Desorption der SPME Faser erfolgte bei 210 °C im Injektor mit einem 1 mm i.D. Liner im Splitlos Modus (BGB Analytik, Adliswil, Schweiz). Nach 1 min wurde das Splitventil geöffnet und ein Splitfluß von 12 mL min^{-1} eingestellt. Helium wurde mit 1.3 mL min^{-1} als Trägergas eingesetzt. Die Trennsäule bestand aus einer 30 m x 0.25 mm i.d. Fused Silica Kapillare, belegt mit 0.25 μm von 25% 6-TBDMS-2,3-DiMethyl- β -Cyclodextrin in SE 52. Die Ofentemperatur wurde wie folgt programmiert: 40 °C (1 min isothermal), mit 15 °C min^{-1} auf 120 °C (0,5 min isotherm), mit 3°C min^{-1} auf 155 °C und mit 50 °C min^{-1} auf 200 °C (3 min isothermal). Massenspektren wurden im Electron Impact Modus (EI+) mit 70 eV aufgenommen. Die Quellentemperatur betrug 220 °C und die Transferleitung war auf 200 °C gesetzt. Der Aufnahmemodus war alternierend im

total ion monitoring (TIC; $m/z= 29-250$) und selected ion monitoring (SIM), letzteres für die Ionen mit m/z 71, 73, 87, 90 (Qualifizierungsionen) bzw. m/z 99, 101 (Quantifizierungsionen) für das nicht deuterierte bzw. deuterierte Whiskylacton. Die Zuordnung der Elutionsreihenfolge (trans vor cis und der Enantiomerenreihenfolge) basierte auf früheren Untersuchungen (SCHMARR *et al.*, 2001) und dem Vergleich mit Literaturdaten (MOSANDL *et al.*, 1989; GUICHARD *et al.*, 1995).

2.3 Statistik

Die Jahrringbreiten, Porosität und Luftpermeabilität wurden ebenso wie die Gesamtgerbstoffe und Ellagttannine in dreifacher Wiederholung gemessen. Aus den drei Parallelen wurden jeweils Mittelwerte gebildet. Deren Variationskoeffizienten lagen regelmäßig unter 5 %. Castalagin, Vescalagin und Whiskylactone wurden nur je einfach gemessen. Lediglich bei offensichtlichen Messfehlern wurden Nachmessungen vorgenommen.

Die Stichproben wurden in Gruppenvergleichen sowie in Korrelations- und Regressionsanalysen auf unabhängige Variablen bezogen. Gruppenvergleiche wurden bei diskreten unabhängigen, mitunter auch lediglich nominal skalierten Variablen und Regressionsanalysen bei stetig verteilten, kardinal skalierten Variablen verwendet. Zur Testauswahl wurden die Stichproben mittels Kolmogorov-Smirnov-Test auf ihre Normalverteilung und mittels Häufigkeitsverteilung auf Eingipfligkeit geprüft. Parametrische Gruppenvergleiche wurden verwendet, wenn Stichproben mit weniger als 10 Elementen mindestens eingipflig verteilt waren oder größere Stichproben sich nicht signifikant von einer Normalverteilung unterschieden. Andernfalls wurden nichtparametrische Alternativen gewählt.

Als parametrische Tests wurden einfaktorielle Varianzanalysen mit post-hoc-Scheffés multiplen Vergleichen verwendet. Differenzen wurden mittels paarweisen t-Tests auf Signifikanz geprüft. Signifikanzniveau war eine Überschreitungswahrscheinlichkeit von $\alpha = 0,05$. Scheffés multiple Vergleiche dienen der Definition homogener Gruppen von Stichproben. Zur Veranschaulichung wurden alle mindestens eingipflig verteilten Stichproben anhand Mittelwert \pm Standardabweichung charakterisiert.

Mehrgipflig verteilte Stichproben mit weniger als 10 Stichprobenelementen bzw. größere Stichproben, deren Verteilung signifikant von einer Normalverteilung abwich, wurden mittels

Kruskal-Wallis-Tests auf signifikante Unterschiede hin geprüft. Differenzen zwischen solchen gepaarten Stichproben wurden mittels Wilcoxon-Test auf Signifikanz geprüft. Signifikanzniveau war ebenfalls $\alpha = 0,05$. Mit den nicht parametrischen Verfahren war es nicht möglich, post-hoc homogene Gruppen von Stichproben zu definieren. Alle Gruppenvergleiche wurden mit SPSS[®] statistics 20.0 berechnet (IBM[®] Corporation, New York (USA): Armonk).

Normalverteilte Stichproben wurde in Korrelations- und Regressionsanalysen auf stetig verteilte unabhängige Variablen bezogen. Die Korrelationen wurden nach Pearson berechnet. Die Korrelationskoeffizienten geben einen Einblick in die Proportionalitätsverhältnisse zwischen abhängiger und unabhängiger Variable. Korrelationskoeffizienten von über 0,71 zeigen an, dass eine abhängige Variable zu mehr als der Hälfte mit einer unabhängigen erklärbar ist. Zur Regressionsanalyse wurde die Anpassung der Stichproben an die unabhängigen Variablen mittels linearer und nicht linearer Regressionsgleichungen geprüft. Die Qualität der Anpassung wurde mit dem Bestimmtheitsmaß (r^2) beurteilt. Das Bestimmtheitsmaß gibt an, wie viel Prozent der Gesamtstreuung einer abhängigen Variable durch eine unabhängige Variable erklärbar ist. Bestimmtheitsmaße von über 0,5 wurden als aussagekräftig eingeschätzt. Die Regressionsanalysen wurden mittels stasy-500 V9.01/P2 (Gesellschaft für wissenschaftliche technische und kommerzielle Datenverarbeitung mbH, München) berechnet.

3 Ergebnisse

Die rheinland-pfälzischen Eichen wurden auf ihre anatomischen und holzchemischen Eigenschaften hin charakterisiert. Die Holzchemie wurde in Bezug auf ökophysiologische Fragen (vgl. Kap. 3.1 ff.) und mittels Fassholzproben (vgl. Kap. 3.2.2) untersucht.

3.1 Ökophysiologie der Gerbstoffe

Anhand der Proben aus dem Umgriff rheinland-pfälzischer Dauerbeobachtungsflächen wurden Hinweise zu ökophysiologischen Fragen der Holzchemie erarbeitet.

3.1.1 Regionale Charakterisierung

Durchschnittlich fand sich 344,09 μmol Gallsäureäquivalente (GSÄ) / g TS im Holz der rheinland-pfälzischen Eichen. Die höchsten Gesamtphenolgehalte wiesen mit 401,46 μmol GSÄ / g TS * die Eichen aus Entenpfuhl auf und die geringsten die Eichen aus Merzalben mit 250,51 μmol GSÄ / g TS (Tab. 19). Etwas mehr als die Hälfte davon war alleine in den beiden Ellagtanninen Vescalagin und Castalagin gebunden, wobei sich im Eichenholz in der Regel etwas mehr Vescalagin als Castalagin fand (Tab. 20). In der Summe hatten sich die beiden Tannine am stärksten im Holz der Eichen aus Entenpfuhl und am geringsten in dem aus Merzalben akkumuliert (Tab. 20).

Im Eichenholz fanden sich landesweit durchschnittlich 266,01 μmol Ellagsäureäquivalente (ESÄ) / g TS. Die Entenpfuhler Eichen wiesen mit 325,45 μmol ESÄ / g TS die höchsten und die Eichen aus Merzalben mit durchschnittlich 198,63 μmol ESÄ / g TS die niedrigsten Ellagtanningehalte auf (Tab. 19). Alleine Vescalagin und Castalagin machten in etwa ein Drittel davon aus (Tab. 20).

Die Einzelbaumgehalte an phenolischen Substanzen variierten im Landesmittel um $\pm 112,97$ μmol GSÄ / g TS und die Ellagtannine um $\pm 84,44$ μmol ESÄ / g TS (Tab. 19). Die höchsten bestandesweisen Variationskoeffizienten der Gesamtphenole und Ellagtannine fanden sich

mit 44 % bzw. 42 % in Klink und die niedrigsten mit 18 % bzw. 19 % in Entenpfuhl (Tab. 19).

Bestand	Gesamtphenol* ($\mu\text{mol GS}\ddot{\text{A}}$ / g TS)	Ellagtannine* ($\mu\text{mol ES}\ddot{\text{A}}$ / g TS)
Treis-Brodenbach	394,98 ^{a,b} (109,97)	257,68 ^{A,B} (64,14)
Entenpfuhl	401,46 ^b (71,78)	325,45 ^B (62,84)
Klink	320,92 ^{a,b} (141,60)	257,76 ^{A,B} (109,44)
Waldmohr	352,57 ^{a,b} (82,54)	290,56 ^{A,B} (72,40)
Merzalben	250,51 ^a (91,84)	198,63 ^A (61,24)
Mittelwert	344,09 (112,97)	266,01 (84,44)

* Die Werte in Klammern geben die Standardabweichungen an.

Tab. 19: Gesamtphenole (GSÄ) und Ellagtannine (ESÄ) im Eichenholz aus dem Umgriff von fünf rheinland-pfälzischen Eichendauerbeobachtungsflächen

In jedem Bestand wurden 10 Eichen beprobt (vgl. Kap. 2.1.2). Die Proben wurden entsprechend Kap. 2.2.2 untersucht. Die Proben waren überall normalverteilt, so dass sie mittels einfaktorieller Varianzanalyse und Scheffés multipler Kontraste analysiert werden konnten. Einheitliche Indizes kennzeichnen homogene Gruppen mit einer Überschreitungswahrscheinlichkeit von $\alpha = 0,05$. GSÄ, Gallsäureäquivalente, ESÄ, Ellagsäureäquivalente.

Trotz der teilweise erheblichen baumweisen Phenol- und Ellagtanningehaltsunterschiede innerhalb der einzelnen Bestände unterschieden sich die Waldstücke deutlich in diesen Charakteristika voneinander. Die Differenzen der Bäume aus Entenpfuhl und Merzalben waren hinsichtlich der Gesamtphenol- und Ellagtanninkonzentrationen ebenso wie hinsichtlich der Gehalte an Vescalagin und Castalagin signifikant. Sie erreichten einen Faktor von 1,5. Die anderen Bestände waren jeweils intermediär und bildeten mit den Extrembeständen homogene Gruppen (Tab. 19, 20).

In den meisten Holzproben aus dem Umgriff der fünf rheinland-pfälzischen Eichen-Dauerbeobachtungsflächen ließ sich Whiskylacton nachweisen. Allerdings traten nicht alle denkbaren Enantiomere im Holz auf. Unter den beiden denkbaren Trans-Enantiomeren wurde nur das 3S,4R- und unter den Cis-Enantiomeren das 3S,4S-Whiskylacton beobachtet. Im Durchschnitt

waren 17,54 µg Whiskylactone / g TS in den Holzproben (Tab. 21). Allerdings variierten die Lactongehalte des Holzes bei Standardabweichungen von 16,85 µg / g TS zwischen und bis zu 17,98 µg / g TS innerhalb der Bestände beträchtlich. Das meiste Whiskylacton wurde mit durchschnittlich 21,60 µg / g TS in Entenpfuhl nachgewiesen, wo mit 60,67 µg / g TS auch der höchste Einzelwert gemessen wurde (Tab. 21). Auf der anderen Seite ließ sich im Holz der Merzalber Eichen überhaupt kein Whiskylacton nachweisen. Die Unterschiede zwischen den Beständen waren signifikant (Tab. 22).

Bestand	Vescalagin + Castalagin (µmol / g TS)	Vescalaginanteil[#] an der Summe %
Treis-Brodenbach	38,19 ^{a,b} (13,51)*	60,0 (2,9)
Entenpfuhl	53,93 ^b (13,13)	50,7 (3,7)
Klink	36,37 ^{a,b} (7,71)	54,6 (2,6)
Waldmohr	39,46 ^{a,b} (9,13)	56,6 (4,0)
Merzalben	22,05 ^a (4,16)	57,3 (4,1)
Mittelwert	38,00 (11,32)⁺	55,9 (3,5)

Tab. 20: Vescalagin und Castalagin im Eichenholz aus dem Umgriff von fünf rheinland-pfälzischen Eichendauerbeobachtungsflächen

In Treis-Brodenbach wurden zehn und in allen anderen Beständen jeweils 4 Eichen beprobt (vgl. Kap. 2.1.2). Die Proben wurden so ausgewählt, dass sie treffgenaue Standortcharakterisierungen erlaubten (vgl. Kap. 2.1.2, Tab. 9). Die Proben wurden entsprechend Kap. 2.2.2 untersucht. Alle Stichproben waren normalverteilt, so dass sie mittels einfaktorieller Varianzanalyse und Scheffés multipler Kontraste analysiert werden konnten. Einheitliche Indizes kennzeichnen homogene Gruppen mit einer Überschreitungswahrscheinlichkeit von $\alpha = 0,05$. * Die Werte der Bestandeszeilen in Klammern geben die Standardabweichungen innerhalb der Bestände wider. ⁺ Die Werte der Mittelwertszeile in Klammern geben die Standardabweichungen zwischen den Beständen wider. [#] Der Castalaginanteil ergibt sich aus der Differenz zwischen dem Vescalaginanteil und 100 %.

Wie die Gesamtgehalte an Whiskylacton variierten auch die Anteil an Cis-Whiskylacton zwischen 39,9 % in Treis-Brodenbach und 83,3 % in Entenpfuhl beträchtlich (Tab. 21). Die Unterschiede zwischen den Beständen waren auch hinsichtlich der Cis-Whiskylactonanteile signifikant (Tab. 22). Die Standardabweichung zwischen den Beständen umgab den mittleren Cis-Whiskylactonanteil aller vier Waldstücke, in deren Holz sich Whiskylacton nachweisen

ließ, von 62,3 % um $\pm 30,6$ %. Am einheitlichsten waren die Cis-Whiskylactonanteile mit lediglich 7,1 % Standardabweichung in Entenpfuhl und am stärksten schwankten sie mit einer Standardabweichung von 32,6 % in Klink (Tab. 21).

Bestand	Gesamt-Whiskylacton* ($\mu\text{g} / \text{g TG}$)	Cis-Whiskylactonanteil* (%)
Treis-Brodenbach	0,522 (1,207)	39,9 (23,4)
Entenpfuhl	21,603 (17,983)	83,3 (7,1)
Klink	20,474 (12,370)	57,3 (32,6)
Waldmohr	17,691 (11,290)	78,4 (27,5)
Merzalben	n. n. [#]	n. b. [§]
Mittelwert⁺	17,540 (16,845)[§]	62,3 (30,6)[§]

Tab. 21: Whiskylactone in den Holzproben aus dem Umgriff von fünf rheinland-pfälzischen Eichendauerbeobachtungsflächen

In jedem Bestand wurden 10 Eichen beprobt (vgl. Kap. 2.1.2). Die Proben wurden entsprechend Kap. 2.2.2 untersucht. * Die Werte in Klammern geben die bestandesweisen Standardabweichungen an. ⁺ Die Werte dieser Zeile in Klammern geben die Standardabweichungen zwischen den Beständen an. [#] n. n., nicht nachweisbar. [§] n. b., nicht berechenbar. [§] Mittelwert und Standardabweichung ohne Merzalben.

Kennwert	χ^2	Freiheitsgrade	asymptotische Signifikanz
Gesamt-Whiskylacton	40,108	4	0,000
Anteil Cis-Whiskylacton	15,627	3	0,001

Tab. 22: Kruskal-Wallis-Tests der Gesamt-Whiskylactone und des Cis-Whiskylactons auf signifikante Bestandesunterschiede

Die Messwerte der Gesamtwhiskylactone und des Cis-Whiskylactons in Treis-Brodenbach verteilten sich nicht normal, so dass die bestandesweisen Gehaltsunterschiede nicht parametrisch mittels Kruskal-Wallis-Tests untersucht wurden. Als signifikant gelten die Unterschiede bei asymptotischen Signifikanz von unter 0,05.

3.1.2 Gerbstoff im Eichenholz – ernährungs- und klimaphysiologische Hinweise auf Bestandesebene

Zwischen den bestandestypischen Gesamtphenolgehalten im Eichenholz und den Blattspiegeln an Phosphor, Stickstoff oder Schwefel ließen sich keine nennenswerten Zusammenhänge beobachten (Tab. 23). In der Regel waren für durchschnittlich ernährte Standorte niedrige und für gering oder kräftig ernährte Standorte hohe Gesamtphenolkonzentrationen charakteristisch.

	Phosphor	Stickstoff	Schwefel
Korrelation	0,215	-0,079	0,096
Signifikanz	0,728	0,899	0,878

Tab. 23: Korrelation zwischen den Blattspiegeln an Phosphor, Stickstoff und Schwefel und den Bestandesmittelwerten der Holzgehalte an Gesamtphenolen auf Trockengewichtsbasis

Die Korrelationen wurden mit den Bestandesmittelwerten berechnet. Die Proben wurden entsprechend Kap. 2.2.2 untersucht. Der Ernährungszustand wurde anhand der Blattspiegel beurteilt (vgl. Kap. 2.1.1). Alle Gruppen waren normalverteilt, so dass die Korrelationskoeffizienten nach Pearson berechnet werden konnten. Die Signifikanzen sind 2-seitig.

Demgegenüber könnte das Standortklima die Phenolakkumulation im Eichenholz beeinflusst haben. So waren die standortstypischen Gesamtphenolkonzentrationen umso höher, je niederschlagsärmer ein Standort im Sommer war (Abb. 22 A). Aber auch hohe Sommertemperaturen begünstigten die Phenolanreicherung im Holz (Abb. 22 B). Dementsprechend war auf ariden Standorten mehr Phenol im Eichenholz als auf humiden (Abb. 22 C). Dies spiegelte sich auch in den Gehalten an Vescalagin und Castalagin wider. Mit ihnen korrelierte der Sommerniederschlag deutlich negativ ($r = -0,759$, Korrelation nach Pearson). Eine vergleichbare Korrelation zu den Sommertemperaturen bestand jedoch nicht ($r = 0,481$). Die Eichen reicherten vor allem bei Sommertrocknis Castalagin und Vescalagin im Holz an, während die Temperatur weniger Einfluss darauf hatte (Abb. 23 A, B). Dementsprechend trug die Sommeraridität über den Sommerniederschlag hinaus nicht merklich zur Erklärung der Castalagin- und Vescalaginkonzentrationen im Eichenholz bei (Abb. 23 C).

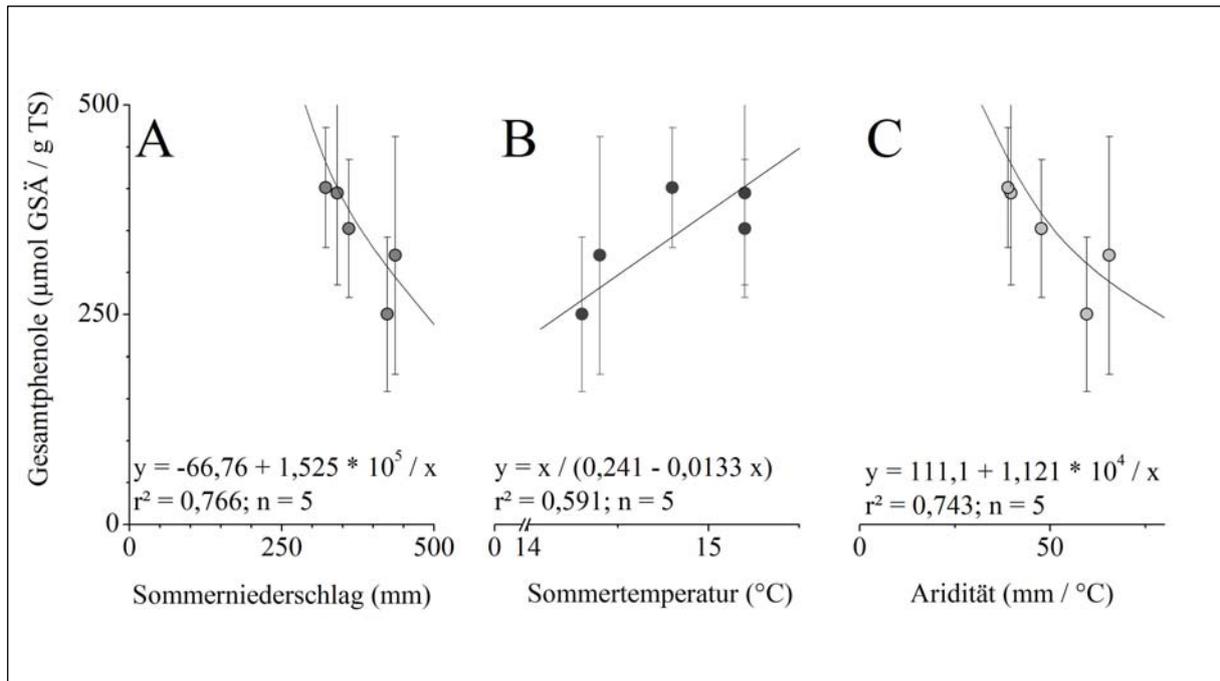


Abb. 22: Gesamtphenolgehalte auf Trockengewichtsbasis bei unterschiedlichen Sommerniederschlägen (A) bzw. –temperaturen (B) sowie auf unterschiedlich ariden Standorten (C)

Die Regressionen wurden mit den Mittelwerten der fünf Untersuchungsbestände berechnet. Die einzelbaumweisen Standardabweichungen sind lediglich nachrichtlich aufgeführt. Die Proben wurden entsprechend Kap. 2.2.2 untersucht. Die Klimadaten stammen von den Dauerbeobachtungsflächen (vgl. Kap. 2.1.1). Die Aridität wurde entsprechend Kap. 2.1.1 hergeleitet.

Die bestandesweisen Mittelwerte der Holzgehalte an Ellagttanninen standen mit dem Kupfer-Ernährungszustand der Eichen, wie er sich in den Blattspiegeln niederschlägt, in einer merklichen Verbindung: In Beständen reichlicher Kupferversorgung fanden sich weniger Ellagttannine im Holz als in solchen geringer (Abb. 24 A). Dies ließ sich darauf zurückführen, dass Vescalagin und Castalagin, die beiden häufigsten Ellagttannine, negativ mit den Kupfer-Blattspiegeln korrelierten (Korrelationskoeffizient nach Pearson $r = -0,848$). Dementsprechend war im Eichenholz umso weniger Vescalagin und Castalagin, je reichlicher die Blätter mit Kupfer versorgt waren (Abb. 24 B). Allerdings sei hier angemerkt, dass die Kupfer-Blattspiegel mit dem Sommerniederschlag eng positiv korrelierten ($r = 0,852$). Je feuchter die Sommer waren, umso mehr Kupfer fand sich in den Eichenblättern.

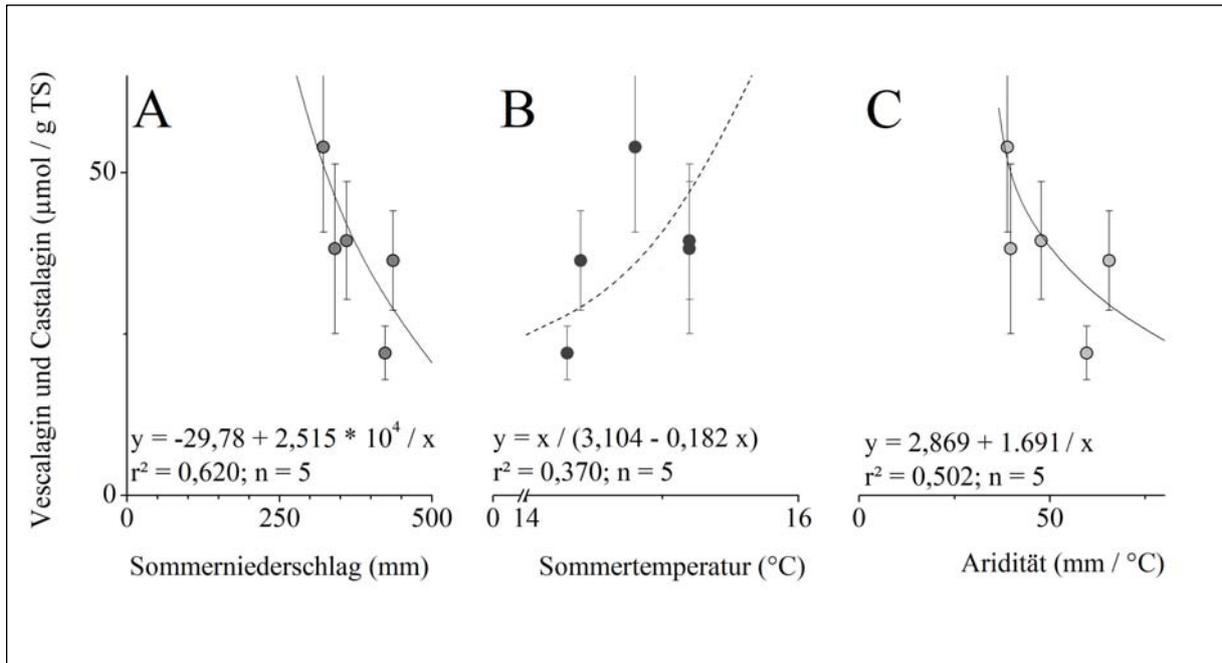


Abb. 23 (oben): Gehalte an Vescalagin und Castalagin auf Trockengewichtsbasis bei unterschiedlichen Sommerniederschlägen (A) bzw. -temperaturen (B) sowie auf unterschiedlich ariden Standorten (C)

Wegen der Erläuterungen vgl. Abb. 21.

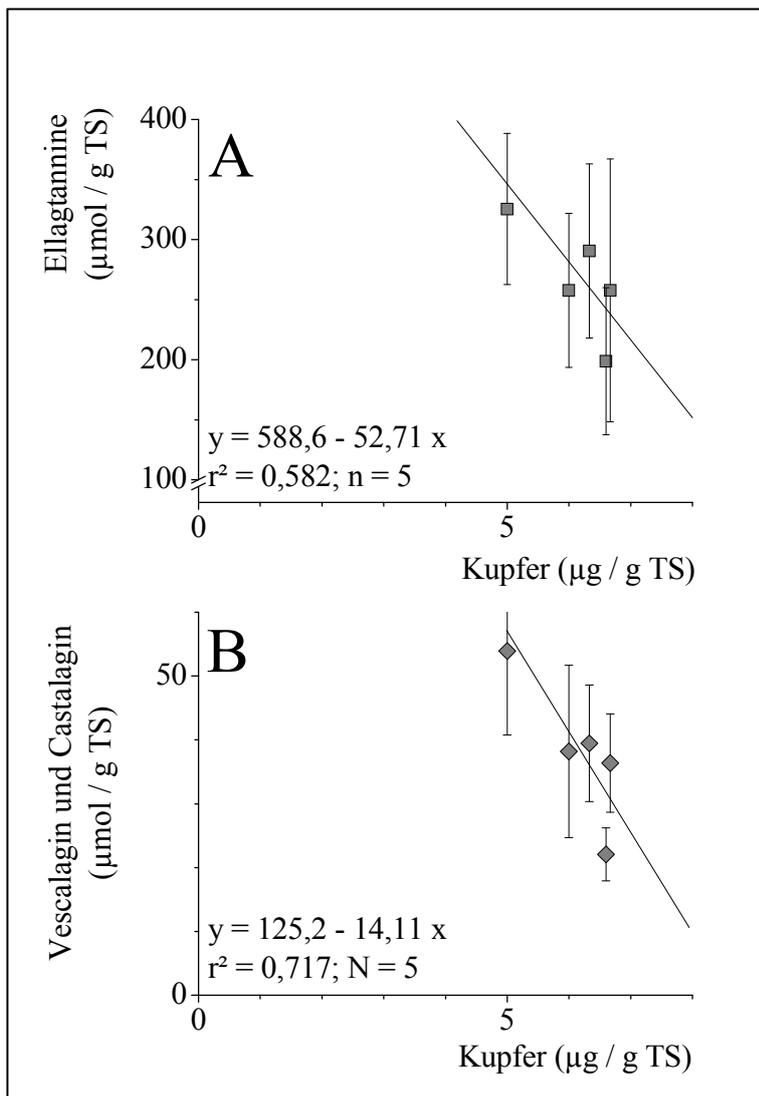


Abb. 24 (links): Holzgehalte an Ellagittanninen (A) und der Summe von Vescalagin und Castalagin (B) auf Trockengewichtsbasis bei verschiedenen Kupfer-Blattspiegeln

Die Regression wurden mit den Mittelwerten der fünf Untersuchungsbestände berechnet. Die einzelbaumweisen Standardabweichungen sind lediglich nachrichtlich aufgeführt. Die Proben wurden entsprechend Kap. 2.2.2 untersucht. Die Kupfer-Blattspiegel stammen von den Dauerbeobachtungsflächen (vgl. Kap. 2.1.1).

3.1.3 Whiskylactone im Eichenholz – Ernährungs- und klimaphysiologische Hinweise auf Bestandesebene

Trotz der deutlichen bestandesweisen Unterschiede korrelierten die Gesamt-Whiskylactongehalte im Holz allenfalls schwach mit den Bestandeskennwerten der Baumernährung, der Aridität und des Gesamtphenols im Holz (Tab. 24). Höchstens zu den Schwefel-Blattspiegeln und zur Standortsaridität zeigten sich geringe, aber signifikante Korrelationen der Gesamt Whiskylactongehalte (Tab. 24). Der Zusammenhang zu den Blattspiegeln an Schwefel lässt sich nicht weiter erschließen (Abb. 25 A). Aber möglicherweise war im Eichenholz der humideren Standorte etwas mehr Whiskylacton als bei ariden Bedingungen (Abb. 25 B). Wegen der geringen Zahl der untersuchten Standorte und der großen Streuung innerhalb der Bestände darf dieser Hinweis aber nicht überbewertet werden. Zumindest das Cis-Whiskylacton schien außerdem in einem gewissen positiven Zusammenhang mit den Ellagtanninen zu stehen (Tab. 24).

Unabhängige Variable	Gesamt-Whisky-Lakton		% - Anteil Cis-Whisky-Lakton	
	Korrelation	Signifikanz	Korrelation	Signifikanz
Phosphor	-0,215	0,172	-0,153	0,335
Stickstoff	-0,129	0,417	-0,291	0,062
Schwefel	-0,305	0,049	-0,384	0,012
Aridität	0,476	0,002	-0,017	0,914
Gesamtphenol	-0,277	0,083	0,142	0,383
Ellagtannine	-0,085	0,602	0,348	0,028

Tab. 24: Korrelationen zwischen der Baumernährung, dem Klima bzw. den phenolischen Holzsubstanzen und den Whiskylaktonen im Holz

Die Korrelationen wurden mit den Bestandesmittelwerten von vier rheinland-pfälzischen Dauerbeobachtungsflächen berechnet. Für eine Fläche (Merzalben) lagen keine Whiskylactonergebnisse vor (vgl. Tab. 21). Die Proben wurden entsprechend Kap. 2.2.2 untersucht. Der Ernährungszustand wurde anhand der Blattspiegel beurteilt (vgl. Kap. 2.1.1). Alle Gruppen waren normalverteilt, so dass die Korrelationskoeffizienten nach Pearson berechnet werden konnten. Die Signifikanzen sind 2-seitig. Signifikante Korrelationen sind schwarz hervorgehoben.

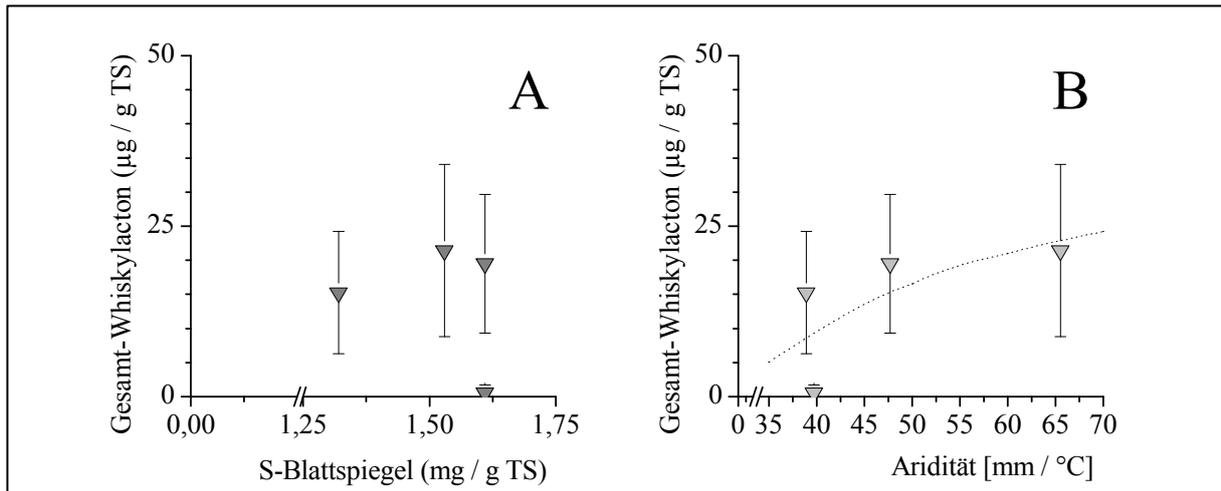


Abb. 25: Gesamtwiskylactongehalte im Holz bei unterschiedlichen Schwefel-Blattspiegeln (A) bzw. Standortsariditäten (B)

Die Lactone wurden entsprechend Kap. 2.2.2.5 analysiert. Die Schwefel-Blattspiegel und die Ariditäten stammen von den Messergebnissen der rheinland-pfälzischen Eichen-Dauerbeobachtungsflächen (LANDESFORSTEN RHEINLAND-PFALZ, 2011). Für die Dauerbeobachtungsfläche Merzalben lagen keine Lactonwerte vor (vgl. Tab. 21). Die gestrichelte Linie deutet eine allenfalls annehmbare Regression mit einem Bestimmtheitsmaß von allerdings nur $r^2 = 0,468$ an. Sie erklärt weniger als die Hälfte der beobachteten Streuung und basiert auf lediglich vier untersuchten Standorten.

3.2 Fassholz

3.2.1 Holzanatomische Betrachtung

Im Mittel waren die Jahrringe aller untersuchten Rohdauben 1,67 mm breit. Zwischen den Herkünften schwankten die Jahrringbreiten um 0,61 mm (Tab. 25). Die engsten Jahrringe hatten mit durchschnittlich 0,77 mm die Fassauben der Traubeneichen aus dem Pfälzerwald. Mit durchschnittlich 2,55 mm waren die Jahrringe der Edelkastaniendauben aus derselben Region signifikant breiter (Tab. 25). Die beiden Gruppen unterschieden sich auch hinsichtlich der Gleichmäßigkeit des Jahrringbaus am stärksten voneinander. So schwankten die Jahrringbreiten bei den Traubeneichendauben aus dem Pfälzerwald um lediglich 0,09 mm um den Mittelwert. Bei den Edelkastaniendauben lag der gleiche Kennwert mit 0,46 mm um den Faktor fünf höher (Tab. 25). Weder die Jahrringbreite noch ihre Gleichmäßigkeit machte zwischen rheinland-pfälzischen und französischen Fassholzherkünften einen signifikanten Unterschied.

Das Frühholz machte durchschnittlich 44,6 % der Jahrringe aus (Tab. 25). Die unterschiedlichen Herkünfte unterschieden sich um 7,5 % in diesem Kennwert voneinander (Tab. 25). Den höchsten Frühholzanteil wies mit 57,4 % das Holz der Traubeneichen aus dem Pfälzerwald auf, während die Dauben aus dem Burgunder Holz mit durchschnittlich 34,6 % am wenigsten Frühholz hatten (Tab. 25). Von Daube zu Daube gleichmäßige Frühholzanteile zeigten mit einer Standardabweichung von 3 % die Stichproben aus Paris und den Lothringer Nordvogesen, während die Edelkastanien in dieser Hinsicht mit Standardabweichungen von 8,6 % ein unruhigeres Holz stellten (Tab. 25). Die rheinland-pfälzischen und französischen Fassholzherkünfte unterschieden sich mit Frühholzanteilen von jeweils 44 bis 45 % nicht voneinander.

Herkunft	Jahrringbreite (mm)		Frühholzanteil (%)	
	Mittel	Standardabweichung ⁺	Mittel	Standardabweichung ⁺
Ober rheingraben	1,50 ^{b,c}	0,44 ^B	44,3 ^β	5,8
Pfälzerwald (Traubeneiche)	0,77 ^a	0,09 ^A	57,4 ^χ	6,1
Pfälzerwald (Edelkastanie)	2,55 ^e	0,46 ^C	35,0 ^α	8,6
Lothringische Nordvogesen	1,43 ^b	0,17 ^{A,B}	46,0 ^β	3,0
Rheinisches und Saarbergland	1,46 ^{b,c}	0,14 ^{A,B}	43,0 ^β	4,0
Burgund	2,43 ^{d,e}	0,29 ^{B,C}	34,6 ^α	3,4
Champagne	2,00 ^{c,d}	0,39 ^{B,C}	46,0 ^β	3,0
Paris	1,20 ^{a,b}	0,31 ^{A,B}	50,3 ^{β,χ}	4,6
Mittelwert*	1,67 (0,61)	0,29	44,6 (7,5)	4,8

Tab. 25: Jahrringbreiten und Frühholzanteile von Rohdauben aus Fassholz unterschiedlicher Herkünfte

Das Fassholz wurde entsprechend Kap. 2.1.3 beschafft und entsprechend Kap. 2.1.4 zu Rohdauben verarbeitet. Von jeder Herkunft wurden zehn Rohdauben auf ihre Jahrringe hin untersucht. Alle Stichproben waren normalverteilt und wurden dementsprechend mittels einfaktorierter Varianzanalyse mit post-hoc Scheffés multiplen Kontrasten homogenen Gruppen zugeordnet. Unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede mit einer Überschreitungswahrscheinlichkeit von $\alpha \leq 0,05$. ⁺ Standardabweichungen zwischen den Dauben einer Herkunft. * Die Werte in Klammern geben die Standardabweichungen zwischen den Herkünften an.

Der Frühholzanteil der Dauben hängt zu fast 70 % von der Jahrringbreite ab. Er nimmt mit abnehmender Jahrringbreite exponentiell zu (Abb. 26). So kann bei Jahrringbreiten unter 1 mm durchaus mit Frühholzanteilen von über 50 % gerechnet werden. Andererseits sinkt der Frühholzanteil selbst bei sehr breiten Jahrringen kaum einmal unter 30 % (Abb. 26).

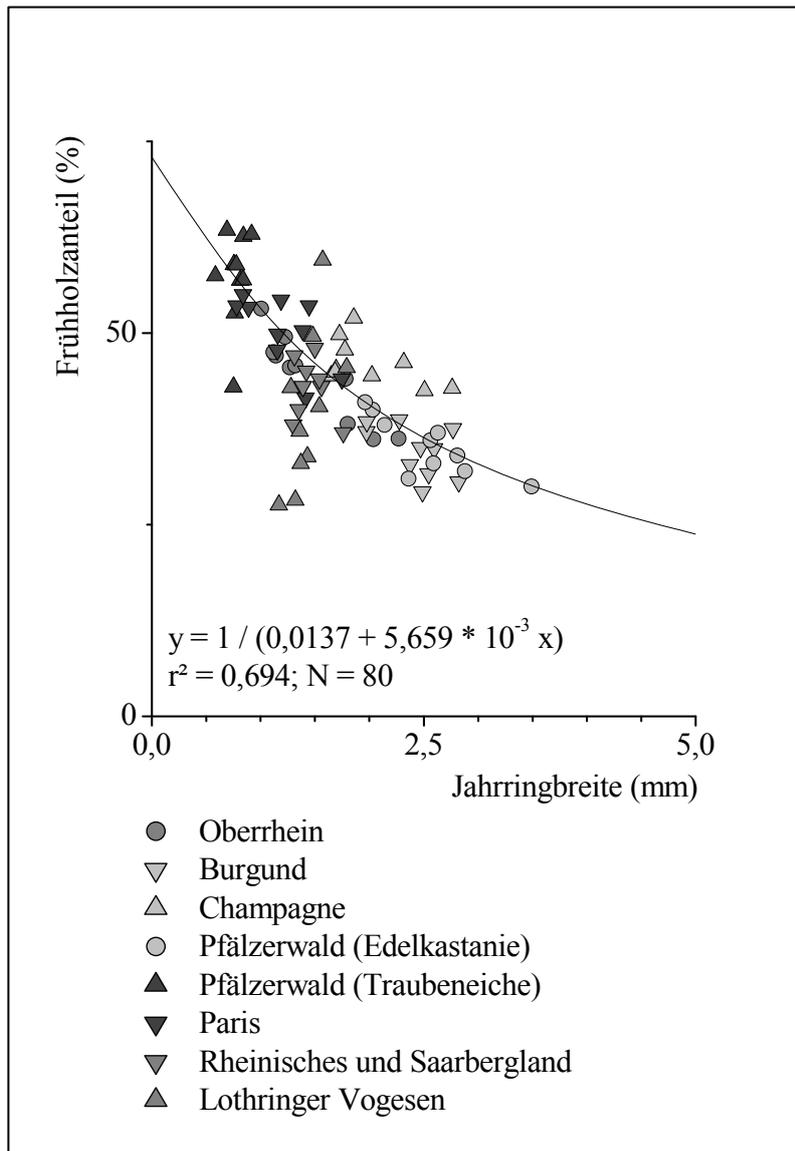


Abb. 26: Frühholzanteile von Rohdauben unterschiedlicher Jahrringbreiten

Wegen der Probennahme und Jahrringanalyse vgl. Anmerkungen zu Tab. 25.

Im Mittel aller untersuchten Herkünfte lag der apparente Grobporenanteil am Holzvolumen der ausgereiften Rohdauben bei 3,85 %. Den größten Grobporenanteil hatten die Traubeneichendauben aus dem Pfälzerwald mit 5,91 % und den geringsten die Pariser Rohdauben mit 2,01 % (Tab. 26). Zwischen diesen beiden Grenzen reichten sich die anderen Herkünfte ein

und bildeten teils mit den Traubeneichen aus dem Pfälzerwald, teils mit den Stieleichen aus dem Pariser Becken homogene Gruppen, ohne dass sich ein bestimmtes Muster nach Land oder Baumart erkennen ließ (Tab. 26). Den Ergebnissen zufolge hing der apparente Grobporenanteil nicht direkt vom Frühholzanteil ab.

Die intrinsische Permeabilität in tangentialer Richtung betrug im Mittel aller Herkünfte 3.486 μm^2 . Die Schwankung der Permeabilität zwischen den Herkünften war mit 218 μm^2 gering

(Tab. 26). Das permeabelste Holz kam aus Burgund ($3.756 \mu\text{m}^2$) und das undurchlässigste aus dem Oberrheingraben ($3.161 \mu\text{m}^2$, Tab. 26). Aufgrund der großen Streuung der Werte innerhalb der Herkünfte und den geringen Unterschieden zwischen den Herkünften stellten sich alle Fassdauben hinsichtlich ihrer tangentialen Permeabilität als gleichartig dar (Tab. 26). Zwischen den holzanatomischen Kennwerten ließen sich keine weiteren Beziehungen beobachten. Weder beeinflusste die Porosität die Permeabilität, noch die Jahrringbreite die Porosität oder die Permeabilität (Abb. 27 a-c).

Herkunft	Apparente Porosität⁺ (Vol.-%)	Intrinsische Permeabilität⁺ (μm^2)
Oberrheingraben	4,41 ^{b,c,d} (0,84)	3.161 (804)
Pfälzerwald (Traubeneiche)	5,91 ^d (1,75)	3.747 (827)
Pfälzerwald (Edelkastanie)	3,50 ^{a,b,c} (1,17)	3.465 (594)
Lothringische Nordvogesen	4,30 ^{b,c,d} (0,72)	3.323 (655)
Rheinisches und Saarbergland	2,64 ^{a,b} (0,70)	3.278 (557)
Burgund	2,88 ^{a,b} (0,89)	3.756 (773)
Champagne	5,16 ^{c,d} (2,20)	3.568 (786)
Paris	2,01 ^a (0,55)	3.587 (773)
Mittelwert*	3,85 (1,33)	3.486 (218)

Tab. 26: Apparente Porosität und intrinsische Permeabilität von Rohdauben aus Faszholz unterschiedlicher Herkünfte

Das Faszholz wurde entsprechend Kap. 2.1.3 beschafft und entsprechend Kap. 2.1.4 zu Rohdauben verarbeitet. Von jeder Herkunft wurden zehn Rohdauben auf ihre apparente Porosität und intrinsische Permeabilität hin untersucht (vgl. Kap. 2.2.1.2, 2.2.1.3). Alle Stichproben waren normalverteilt und wurden dementsprechend mittels einfaktorieller Varianzanalyse mit post-hoc Scheffés multiplen Kontrasten homogenen Gruppen zugeordnet. Unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede mit einer Überschreitungswahrscheinlichkeit von $\alpha \leq 0,05$. Die intrinsischen Permeabilitäten der acht Faszholzherkünfte unterschieden sich nicht signifikant voneinander, so dass sich die Gruppenkennzeichnung mit Indizes erübrigte. ⁺ Standardabweichungen zwischen den Dauben einer Herkunft. * Die Werte in Klammern geben die Standardabweichungen zwischen den Herkünften an.

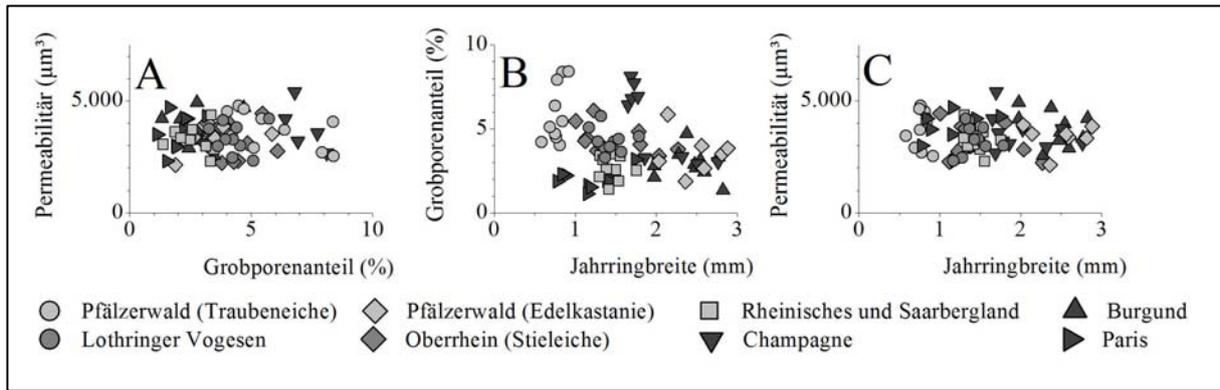


Abb. 27: Permeabilität von Fassholz unterschiedlicher Porosität (A) sowie Grobporenanteil (B) und Permeabilität (C) von Fassholz unterschiedlicher Jahrringbreiten

Wegen der Probennahme und Porositäts- bzw. Permeabilitätsmessungen vgl. Anmerkungen zu Tab. 26.

3.2.2 Holzchemische Hinweise

In allen Rohdauben ließen sich auch zum Ende der Reifezeit hin in erheblichem Ausmaß Gerbstoffe nachweisen. So schwankten die Gesamtphenolgehalte zwischen 223,19 µmol GSÄ / g TS in den Traubeneichendauben aus Johanniskreuz im Pfälzerwald und 711,14 µmol GSÄ / g TS in den Edelkastaniendauben aus Edenkoben in derselben Region (Abb. 28 A). Im Mittel lagen die Gesamtphenolgehalte der Dauben bei 329,46 µmol GSÄ / g TS. Das Ellagtantin im Holz wurde mit Werten zwischen 145,75 µmol ESÄ / g TS in den Johanniskreuzer Traubeneichendauben und 439,60 µmol ESÄ / g TS in den Edenkobener Edelkastaniendauben charakterisiert (Abb. 28 B). Im Mittel fanden 207,02 µmol ESÄ / g TS im Holz. Der Anteil der Ellagtantine am Gesamtphenol fluktuierte zwischen 55,6 % (Rheinisches und Saarbergland) und 68,6 % (Lothringer Vogesen) um den Mittelwert von 63,1 % (Tab. 27). Für das Gesamtphenol und die Ellagtantine war es unerheblich, ob das Holz aus Frankreich oder Rheinland-Pfalz stammte.

Die Dauben aus Stieleichenholz unterschieden sich mit Gesamtphenolgehalten von durchschnittlich 280,57 µmol GSÄ / g TS von den Traubeneichendauben mit 270,70 µmol GSÄ / g TS in dieser Hinsicht nicht signifikant. Beide Eichenarten bildeten in diesem Kennwert eine homogene Gruppe, der gegenüber die Edelkastaniendauben mit 711,14 µmol GSÄ / g TS in etwa dreifach erhöhte Gesamtphenolkonzentrationen aufwiesen (Abb. 28 A). Vergleichbares ließ sich bei den Ellagtantinen beobachten, wo die Stieleichendauben (174,39 µmol ESÄ / g

TS) und die Traubeneichendauben (173,33 $\mu\text{mol ES}\ddot{\text{A}}$ / g TS) gegenüber den Edelkastanien-
 dauben (439,60 $\mu\text{mol ES}\ddot{\text{A}}$ / g TS) ebenfalls eine homogene Gruppe bildeten (Abb. 28 B).
 Demgegenüber variierten die Ellagttanninanteile am Gesamtphenol mit Werten zwischen 62,5
 % (Stieleichen), 63,6 % (Traubeneichen) und 62,7 % (Edelkastanien) nur wenig, so dass sich
 die Dauben aus den verschiedenen Baumarten in dieser Hinsicht nicht voneinander abhoben
 (Tab. 27).

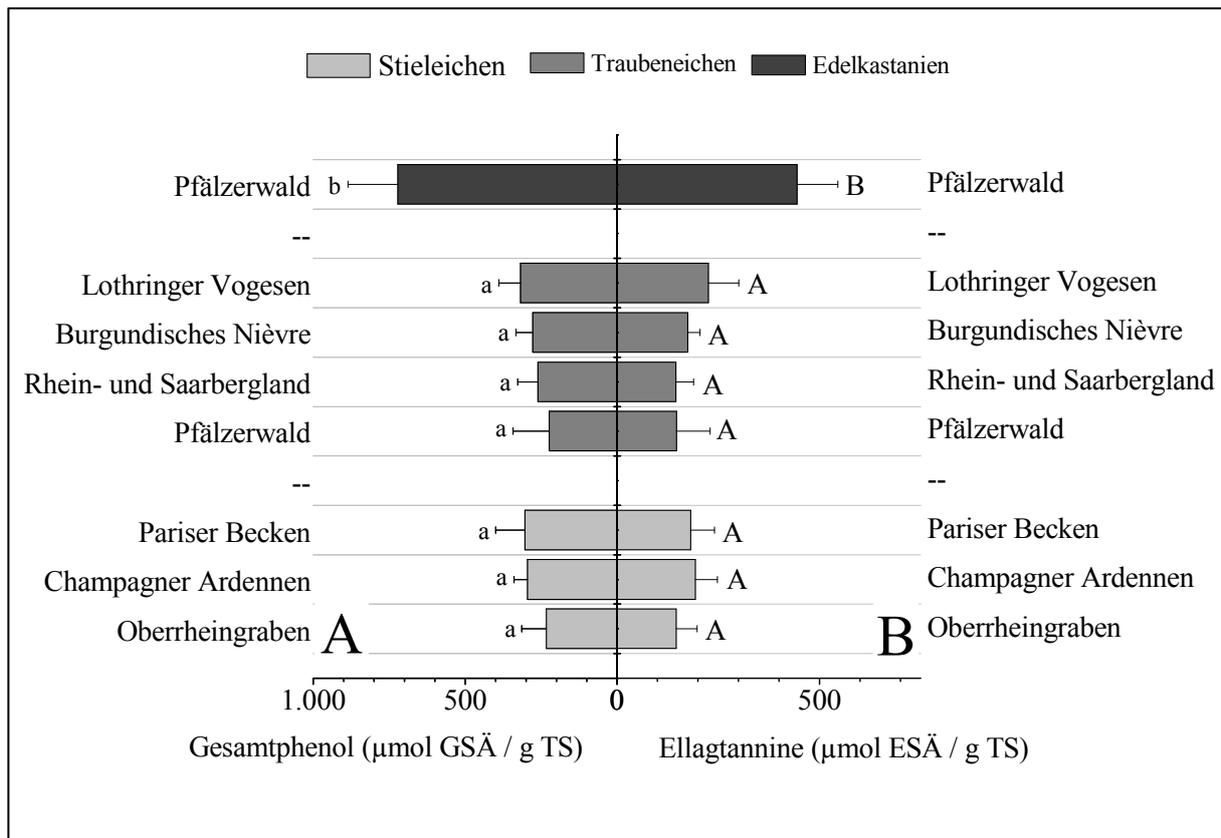


Abb. 28: Gesamtphenol- (A) und Ellagttanningehalte (B) in zwei Jahre gereiften Rohdauben aus Stieleichen-, Traubeneichen- und Edelkastanienholz unterschiedlicher Herkünfte

Das Faszholz wurde entsprechend Kap. 2.1.3 beschafft und entsprechend Kap. 2.1.4 zu Rohdauben bearbeitet und zwei Jahre gereift. Die Holzproben wurden entsprechend Kap. 2.2.2.1 gewonnen und extrahiert. Die Gesamtphenole in den Extrakten wurden entsprechend Kap. 2.2.2.2 und die Ellagttannine entsprechend Kap. 2.2.2.3 bestimmt. Je Herkunft wurden zehn Dauben in je drei Wiederholungen untersucht. Alle Proben waren normalverteilt, so dass sie mit einer einfaktoriellen Varianzanalyse und post-hoc Scheffé-Prozedur auf ihre signifikanten Unterschiede bzw. homogenen Gruppen hin untersucht werden konnten. Unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede zwischen den Herkünften bzw. Baumarten. Die beiden Herkünfte Pfälzerwald bezeichnen zum einen die Traubeneichen (mittelgraue Balken) und zum anderen die Edelkastanien (dunkelgraue Balken) aus dem südwestdeutschen Mittelgebirge.

Die geringsten Gehalte an den beiden wichtigsten Ellagttanninen wiesen unter allen Eichenherkünften die Rohdauben aus dem Pfälzerwald mit 2,684 $\mu\text{mol Castalagin}$ / g TS bzw. 0,677 $\mu\text{mol Vescalagin}$ / g TS auf, so dass die Summe der beiden Tannine in diesem Holz mit 3,075

$\mu\text{mol} / \text{g TS}$ ebenfalls am geringsten ausfiel (Tab. 28). Auf der anderen Seite ließen sich in den Rohdauben aus den Lothringer Vogesen mit $9,578 \mu\text{mol Castalagin} / \text{g TS}$, $11,420 \mu\text{mol Vescalagin} / \text{g TS}$ und einer Summe beider Gerbstoffe von $20,998 \mu\text{mol} / \text{g TS}$ die höchsten Konzentrationen im Eichenholz nachweisen (Tab. 28).

Herkunft	Ellagtanninanteile am Gesamtphenol* (%)		Baumart
Oberrheingraben	62,8 (10,8)		Stieleiche
Champagner Ardennen	65,2 (13,2)	62,5 (10,7)	
Pariser Becken	56,9 (7,6)		
Pfälzerwald	64,9 (6,2)		Traubeneiche
Rhein- und Saarbergland	55,6 (5,3)	63,6 (9,3)	
Burgundisches Nièvre	65,3 (10,7)		
Lothringer Vogesen	68,6 (9,3)		
Pälzerwald	62,7 (12,5)	62,7 (12,5)	Edelkastanie
Gesamtmittel	63,1 (10,1)		

* Die Werte in Klammern geben die Standardabweichungen an.

Tab. 27: Ellagtanninanteile der ausgereiften Rohdauben

Wegen der Erläuterungen zur Fassdaubenherstellung und –untersuchung sowie zur statistischen Auswertung vgl. Abb. 24. Die Ellagtanninanteile am Gesamtphenol unterschieden sich weder nach Herkünften noch nach Baumarten signifikant voneinander..

Das Edelkastanienholz überbot das Eichenholz mit Gehalten an Castalagin von $15,237 \mu\text{mol} / \text{g TS}$, Vescalagin von $27,728 \mu\text{mol} / \text{g TS}$ bzw. der Summe beider Stoffe von $42,966 \mu\text{mol} / \text{g TS}$ signifikant an Tanningehalt (Tab. 28, Abb. 29 A-C). Auch hinsichtlich der relativen Anteile beider Gerbstoffe unterschieden sich Eichen- und Edelkastanienrohdauben signifikant voneinander: Herrschte im Eichenholz das Castalagin gegenüber dem Vescalagin vor, so kam dem Vescalagin im Edelkastanienholz die größere mengenmäßige Bedeutung zu (Abb. 29 D). Auf der Basis der Ellagsäureäquivalente machten Castalagin und Vescalagin rein rechnerisch

zusammen etwa ein Viertel aller Ellagtannine im Eichenholz und etwa die Hälfte aller Ellagtannine im Edelkastanienholz aus.

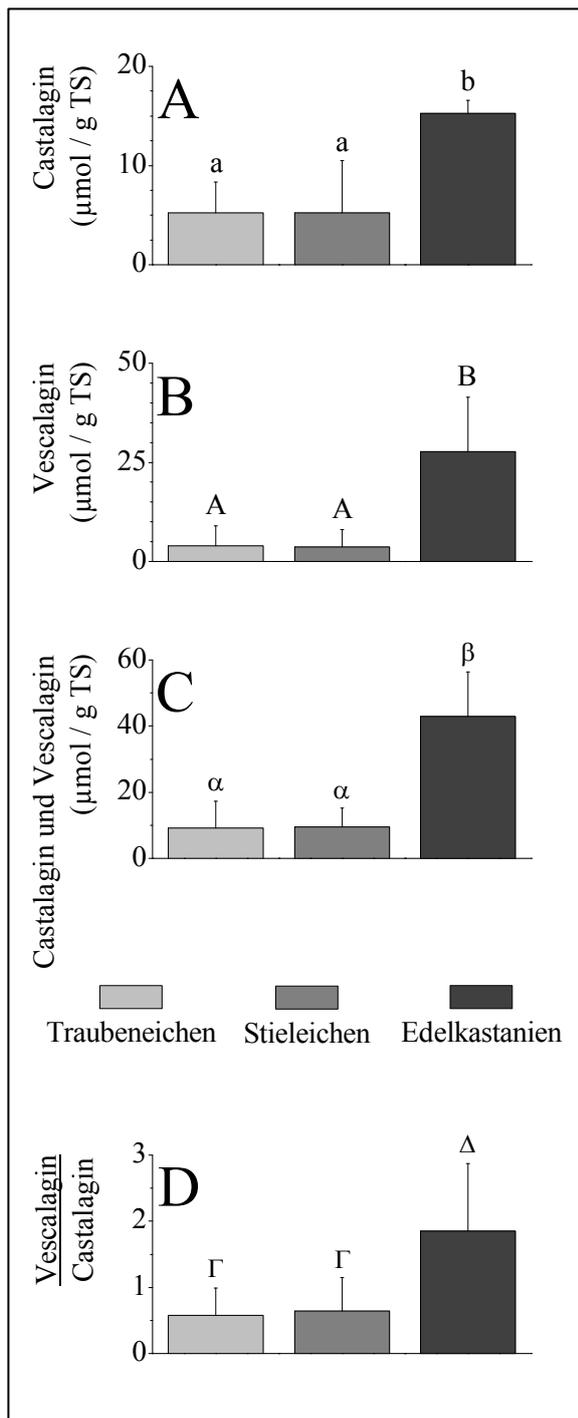
Herkunft	Castalagin* ($\mu\text{mol} / \text{g}$ TS)	Vescalagin* ($\mu\text{mol} / \text{g}$ TS)	Summe* ($\mu\text{mol} / \text{g}$ TS)	Baumart
Oberrheingraben	5,10 ^{a,b} (0,52)	0,89 ^A (0,78)	5,98 ^{α,β} (1,16)	Stieleiche
Champagner Ardennen	6,99 ^{b,c} (0,73)	9,01 ^A (1,17)	16,01 ^{α,β} (1,89)	
Pariser Becken	4,46 ^{a,b} (0,72)	2,10 ^A (0,68)	6,56 ^{α,β} (1,36)	
Pfälzerwald	2,68 ^a (0,40)	0,68 ^A (0,39)	3,08 ^{α} (0,41)	Traubeneiche
Rhein-, Saarbergland	5,40 ^{a,b} (1,76)	2,44 ^A (1,03)	7,85 ^{α,β} (2,74)	
Burgund Nièvre	3,23 ^a (0,68)	1,61 ^A (0,44)	4,84 ^{α,β} (1,07)	
Lothringer Vogesen	9,58 ^c (0,63)	11,42 ^{A,B} (1,59)	20,00 ^{β} (2,22)	
Pfälzerwald	15,24 ^d (1,33)	27,73 ^B (13,75)	42,97 ^{γ} (13,33)	Edelkastanie

* Die Werte in Klammern geben die Standardabweichungen an.

Tab. 28: Castalagin- und Vescalagingehalte ausgereifter Rohdauben unterschiedlicher Herkünfte

Wegen der Erläuterungen zur Fassdaubenherstellung und zur statistischen Auswertung vgl. Abb. 26. Die Holzproben wurden entsprechend Kap. 2.2.2.1 extrahiert und die Rohextrakte entsprechend Kap. 2.2.2.4 mittels UH-PLC-UV analysiert. Unterschiedliche Indices kennzeichnen signifikante Unterschiede zwischen den Herkünften.

Im Durchschnitt der beiden Eichenarten und der Esskastanie fanden sich in den ausgereiften Rohdauben 43,5 μg Whiskylactone /g TS. Allerdings gab es in den Esskastanien überhaupt kein Whiskylacton, so dass dieser Mittelwert nicht aussagekräftig ist. Die Traubeneichen waren mit 64,9 $\mu\text{g} / \text{g}$ TS in etwa doppelt so reich an diesen Verbindungen wie die Stieleichen mit 32,7 $\mu\text{g} / \text{g}$ TS (Abb. 30 A; Tab. 29). Dem Ergebnis einer Varianzanalyse zufolge unterschieden sich Stiel- und Traubeneichen in dieser Hinsicht signifikant voneinander (Abb. 30 A; Tab. 29).



Unter den Whiskylacton-Isomeren traten im Eichenholz nur solche mit linksdrehendem Methylrest am dritten Kohlenstoffatom auf (Tab. 29). Unter diesen überwogen bei den Traubeneichen mit $34,7 \mu\text{g} / \text{g TS}$ die Cis-Isoformen gegenüber den Transisomeren mit $13,6 \mu\text{g} / \text{g TS}$. Eine vergleichbare Akkumulation von Cis-Isomeren fand sich bei den Stieleichen nicht (Tab. 29). Dementsprechend waren die Traubeneichen-Rohdauben vor allem hinsichtlich ihrer Cis-Whiskylactone mit durchschnittlich $40,44 \mu\text{g} / \text{g TS}$ den Stieleichen signifikant um den Faktor 5 bis 6 überlegen (Abb. 30 B).

Abb. 29: Gehalte an Castalagin (A), Vescalagin (B), der Summe beider Gerbstoffe (C) und ihr relatives Verhältnis (D)

Wegen der Erläuterungen zur Fassdaubenherstellung und zur statistischen Auswertung vgl. Abb. 27. Die Holzproben wurden entsprechend Kap. 2.2.2.1 extrahiert und die Rohextrakte entsprechend Kap. 2.2.2.3 mittels UHPLC-UV analysiert. Unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede zwischen den Herkünften.

Die einzelnen Eichenherkünfte unterschieden sich signifikant in ihren Whiskylactongehalten: Waren die Eichen aus dem Oberrheingraben weitgehend frei von diesem Aroma, so hoben sich vor allem die Pfälzerwaldeichen mit deutlich über $100 \mu\text{g Whiskylactonen} / \text{g TS}$ signifikant davon ab. Die anderen Eichenherkünfte nahmen mit Gehalten zwischen 10 und $50 \mu\text{g Whiskylactonen} / \text{g TS}$ eine Mittelstellung zwischen diesen Extremen ein (Abb. 31 A). Wie bei der Summe aller Whiskylactone hoben sich die Rohdauben aus den Pfälzerwaldeichen auch mit ihren Gehalten an Cis-Whiskylacton von durchschnittlich $100 \mu\text{g} / \text{g TS} \pm 27 \mu\text{g} / \text{g TS}$ signifikant von allen anderen Herkünften ab (Abb. 31 B). Die anderen Holzherkünfte hat-

ten mit höchstens 32 μg Cis-Whiskylacton / g TS (Vogesen) deutlich weniger oder sogar überhaupt kein Cis-Whiskylacton (Oberrheingraben, Abb. 31 B). Soweit sich die Cis-Whiskylactonanteile an den Gesamtgehalten berechnen ließen, unterschieden auch sie sich signifikant voneinander. Die höchstens Anteile des sensorisch aktiven Lactonisomers hatten mit fast 90 % die Rohdauben aus den Pfälzerwald- und den Burgundereichen. Die geringsten Anteile fanden sich mit lediglich etwa einem Drittel in dem Material aus dem rheinischen und Saarbergland (Tab. 30). Obwohl die Varianzanalyse auf signifikante Unterschiede zwischen den Herkünften hinwies, ließen sich keine homogenen Gruppen nach Scheffé beobachten.

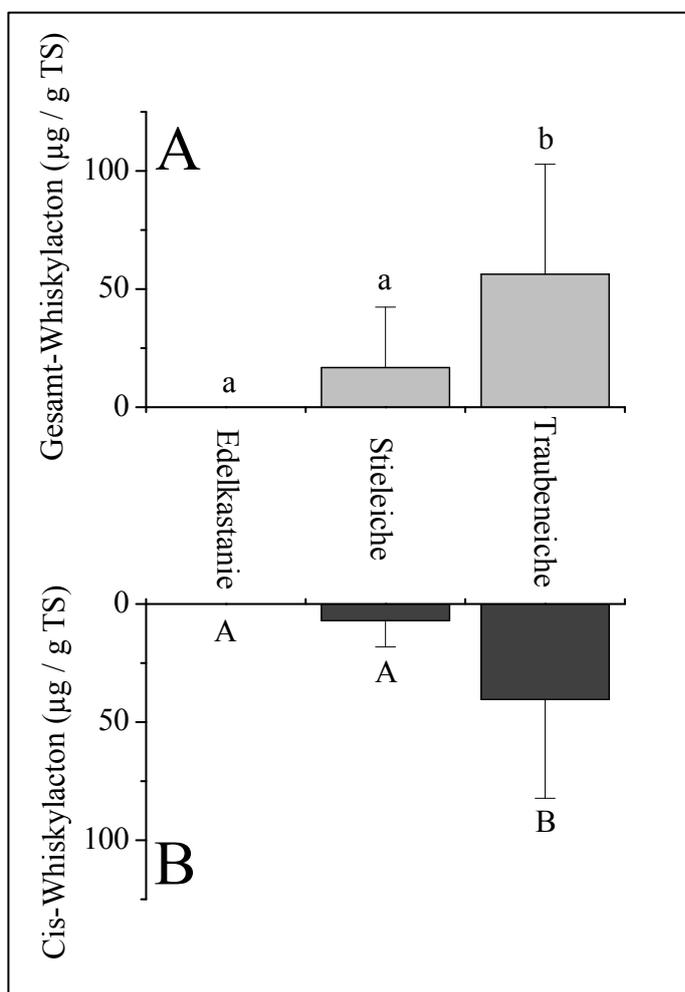


Abb. 30: Gehalte an Whiskylactonen insgesamt (A) und an Cis-Whiskylacton (B) in ausgereiften Rohdauben aus unterschiedlichen Holzarten

Wegen der Erläuterungen zur Fassdaubenherstellung und zur statistischen Auswertung vgl. Abb. 27. Die Holzproben wurden entsprechend Kap. 2.2.2.2 extrahiert und mittels GC-MS analysiert (vgl. Kap. 2.2.2.5). Die Stichproben waren normal- oder mindestens eingipflig verteilt und wurden mittels Varianzanalyse und post-hoc Scheffés multiplen Kontrasten auf signifikante Unterschiede und homogene Gruppen hin untersucht. Unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede zwischen den Herkünften.

Erläuterungen zu **Tab. 29** (Seite 68): * Die Werte in Klammern geben die Standardabweichungen an. + Die Unterschiede zwischen den zeilenweisen Summen der Trans- und Cis-Whiskylactone und der jeweiligen Gesamt-Whiskylactongehalte rühren daher, dass die Gesamtgehalten aus den Werten der einzelnen

Dauben gemittelt wurden. Wegen der Erläuterungen zur Fassdaubenherstellung vgl. Abb. 26. Die Holzproben wurden entsprechend Kap. 2.2.2.2 extrahiert und mittels GC-MS analysiert (vgl. Kap. 2.2.2.5). Die Stichproben waren alle wenigstens eingipflig verteilt und wurden mit Varianzanalysen und post-hoc Scheffés Tests untersucht. Unterschiedliche Indizes kennzeichnen signifikante Unterschiede zwischen den Whiskylactongehalten der drei Baumarten. § Den Ergebnissen der Varianzanalyse zufolge unterschieden sich die drei Baumarten signifikant in ihren Gesamt-lactongehalten. Allerdings verhinderten die nicht normalverteilten Stichproben die Definition homogener Gruppen nach Scheffé.

Lactonisomer*		Baumart		
		Stieleiche	Traubeneiche	Edelkastanie
Trans	3S,4R	9,61 ^{a,b} (17,36)	13,60 ^b (18,35)	0,00 ^a (0,00)
	3R,4S	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)
Cis	3S,4S	8,16 ^{A,B} (14,89)	34,66 ^B (36,10)	0,00 ^A (0,00)
	3R,4R	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)
Gesamt-Eichenlacton^{+,§}		32,69^α (46,14)	64,94^α (47,24)	0,00^B (0,00)
Stichprobenumfang		27	40	10

Tab. 29: Whiskylacton-Isomere in den ausgereiften Rohdauben unterschiedlicher Herkünfte bzw. Baumarten (Erläuterungen siehe Seite 67 unten)

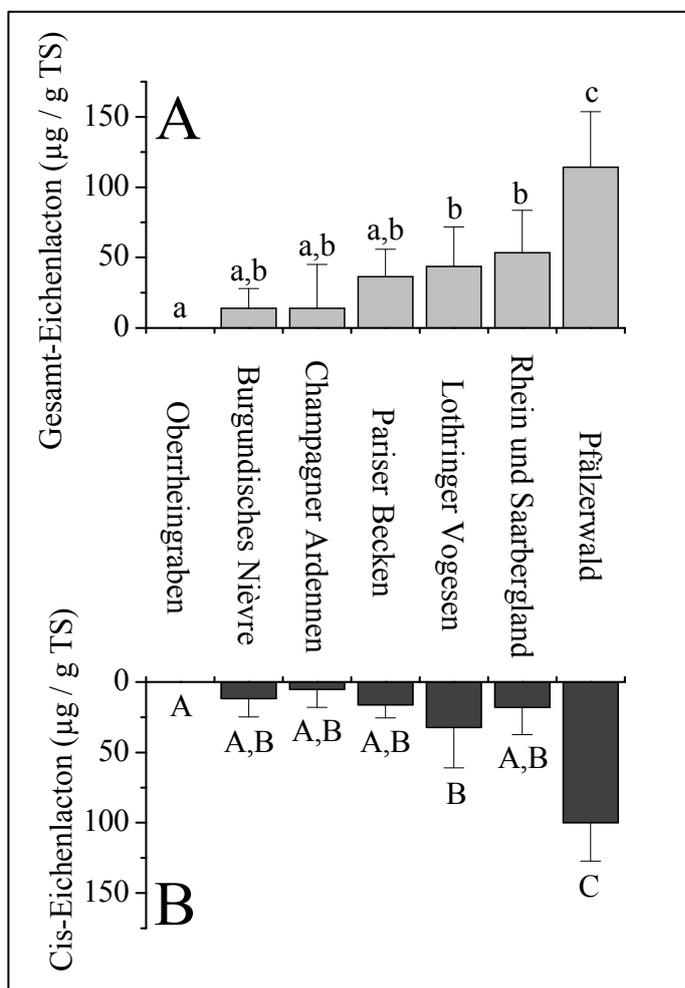


Abb. 31: Gehalte an Whiskylacton insgesamt (A) und an Cis-Whiskylacton (B) im Holz ausgereifter Rohdauben von sieben rheinland-pfälzischen und französischen Eichenherkünften

Wegen der Erläuterungen vgl. Abb. 30.

Herkunft	Cis-Whiskylactonanteil (%)	Baumart	Cis-Whiskylactonanteil (%)
Oberrheingraben	n. b.		
Champagner Ardennen	50,8 (56,4)	Stieleiche	48,6 ^a (26,0)
Pariser Becken	48,1 (21,1)		
Pfälzerwald	89,2 (6,5)		
Rhein-, Saarbergland	36,5 (30,4)	Traubeneiche	68,8 ^a (32,1)
Burgundisches Nièvre	82,3 (25,5)		
Lothringer Vogesen	69,4 (32,1)		

Tab. 30: Cis-Whiskylactonanteile an den Gesamtgehalten an Whiskylactonen in ausgereiften Rohdauben von Eichen- bzw. Edelkastanienholz unterschiedlicher Herkünfte

Wegen der Erläuterungen zur Fassdaubenherstellung vgl. Abb. 26. Die Holzproben wurden entsprechend Kap. 2.2.2.2 extrahiert und mittels GC-MS analysiert (vgl. Kap. 2.2.2.5). Die Stichproben waren normal- oder mindestens eingipflig verteilt und wurden mittels Varianzanalyse und post-hoc Scheffés multiplen Kontrasten auf signifikante Unterschiede und homogene Gruppen hin untersucht. Obwohl die Varianzanalyse auf signifikante Unterschiede zwischen den Herkünften hinwies, ließen sich mittel Scheffés multiplen Kontrasten keine homogenen Gruppen unterscheiden.

4 Diskussion

4.1 Eigenschaften von rheinland-pfälzischem Fassholz

4.1.1 Jahrringbreite – ein Weiser für die Holzpermeabilität?

In der Käferei werden die Jahrringbreiten im Allgemeinen als Qualitätsmerkmal für Fassholz gewertet (SWAN, 1993). Gefordert wird sogenanntes „mildes“ Holz (VIVAS, 1997). Solches Holz sollte eigentlich Jahrringbreiten unter 1 mm aufweisen. Demgegenüber wies das Fassholz der vorliegenden Untersuchung Jahrringbreiten von durchschnittlich 1,67 mm auf, so dass das Holz dieser Untersuchung als „hart“ bezeichnet werden müsste. (vgl. Tab. 25; SACHSSE, 1984). Dennoch entspricht es der Anforderung an die Fassholz-Jahrringbreite, die bei maximal 3 bis 4 mm liegt (VIVAS, 1997; RATHING, 2008, schriftliche Mitteilung). Offensichtlich definiert die Käferei den Begriff der „Milde“ etwas weiter als in der Sortierung von Eichenholz ansonsten üblich. Dementsprechend eignete sich das Holz dieser Studie in dieser Hinsicht uneingeschränkt für die Käferei.

Die engsten Jahrringe wies das Traubeneichenholz aus Johanniskreuz im Pfälzerwald mit 0,77 mm auf (vgl. Tab. 25). Damit entsprach das Holz in seinem Jahrringbau dem Eichenholz aus Elmstein im Pfälzerwald und hat die Jahrringbreiten von 1,2 bis 1,5 mm im benachbarten Waldleiningen noch unterboten (MAYER, 1958; VIVAS *et al.*, 2000). Anscheinend zeichnen sich die Eichen aus dem südwestdeutschen Mittelgebirge im Allgemeinen durch besonders enge Jahrringe aus. Im Gegensatz dazu wiesen Eichen aus dem Allier oder aus den französischen Vogesen mit 1,2 mm bzw. 2,6 mm mitunter deutlich breitere Jahrringe auf (VIVAS *et al.*, 2000).

Die breitesten Jahrringe hatten das Eichenholz aus Burgund mit 2,43 mm und das Edelkastanienholz aus Edenkoben (Pfälzerwald) mit 2,55 mm (vgl. Tab. 25). Diese Jahrringbreiten entsprachen denen von Stieleichen aus den französischen Vogesen (VIVAS *et al.*, 2000). Solches Holz ist bei ringporigen Baumarten im Allgemeinen dichter als engringiges Holz (MAYER-WEGELIN, 1952; KELLER, 1999). Dies lässt sich darauf zurückführen, dass der Anteil weitlumiger Frühholzgefäße umso geringer ist, je breiter die Jahrringe sind (BURGER, 1947). Solches Holz könnte den Gasaustausch behindern, der über die Weinreifung im Holzfass mitentscheidet (VIVAS, 1997).

Die Frühholzanteile schwankten auch den vorliegenden Befunden zufolge zwischen 60 % bei Jahrringbreiten von unter 1 mm und 30 % bei solchen über 2,5 mm (vgl. Abb. 26). Dies entsprach den Frühholzanteilen im Holz bayrischer Eichen von 40 % und im Holz aus dem spanischen Baskenland von bis zu über 50 % (WELLENHOFER, 1948; VIVAS, 1997). Im Holz anerkannter französischer Stiel- und Traubeneichenherkünfte dagegen lag der Frühholzanteil mit durchschnittlich 25 % merklich niedriger (VIVAS, 1997). Offensichtlich bringen auch die spanischen und deutschen Eichenherkünfte gute Voraussetzungen für die Mikrooxidation von Wein in Holzfässern mit.

Der Frühholzanteil ist ein wichtiges Holzmerkmal für die Küfer (Swan, 1993). Er wird als Weiser für die Porosität des Holzes angesehen, weil er ausdrückt, wie das Holz durch die weitlumigen Frühholzgefäße geprägt wird (MAGA, 1989). In der vorliegenden Studie lag der Grobporenanteil als apparente Porosität bei unter 4 % und machte lediglich ca. 16 % der Gesamtporosität aus (vgl. Tab. 26). Dies führt zu einer rechnerischen Gesamtporosität von etwa 25 %. Diese Werte liegen deutlich niedriger als bei französischen Stiel- und Traubeneichen bisher berichtet. Dort fanden sich Grobporenanteile von 7-18 % und Gesamtporositäten von 50-70 % (FEUILLAT *et al.*, 1993; VIVAS, 1997). Andererseits wird bei verschiedenen europäischen Eichenherkünften von Porositäten zwischen 5 und 18 % berichtet, die mit den vorliegenden Ergebnissen gut übereinstimmen (VIVAS *et al.*, 2000). 70 bis 93 % der Gefäße im Eichenkernholz sind normalerweise verthyllt (FEUILLAT *et al.*, 1993; VIVAS *et al.*, 2000). Dies kann die unterschiedlichen Einschätzungen der Gesamtporosität erklären, bezieht sich doch auch die apparente Porosität der vorliegenden Ergebnisse ausschließlich auf die unverthyllten Gefäße.

Die Porosität bedingt der bisherigen Anschauung zufolge die Permeabilität des Eichenholzes, die für den Gasaustausch bei der Weinreifung im Holzfass ausschlaggebend ist (MAGA, 1989, KELLER, 1999; BINDER, 2008 B). In der vorliegenden Studie wurde erstmals die Permeabilität von Eichenholz direkt bestimmt. Sie liegt als innerer Materialkennwert gemessen bei durchschnittlich ca. 3.500 μm^2 (vgl. Tab. 26). Die Permeabilität hing in dieser Studie weder vom Frühholzanteil noch von der Porosität des Eichenholzes ab (vgl. Abb. 27). Im Gegensatz dazu war langsam gewachsenes amerikanisches Eichenholz mit hohem Frühholzanteil anscheinend durchlässiger als schnell gewachsenes ist (SINGLETON, 1974; erwähnt in MAGA, 1989). Dieser Widerspruch lässt sich darauf zurückführen, dass im Kernholz amerikanischer Weißeichen weniger Gefäße als in dem europäischer Eichen verthyllt sind (FEUILLAT *et al.*, 1993). Der Grad der Verthyllung bestimmt weitgehend die Permeabilität von Holz (LEHMANN, 1988). So stellt die Gefäßverthyllung übrigens auch eine unverzichtbare Voraussetzung für die Herstel-

lung dichter Weinbehälter dar (MOSEDALE, 1995; FLAK *et al.*, 2006). Dementsprechend bestimmt die Gasdiffusion durch die Zellwände und nicht entlang womöglich luftgefüllter Holzgefäße den Gasaustausch im Eichenholz. Vor diesem Hintergrund scheint die Praxis fragwürdig, Fasholz anhand der Jarringbreite auf seine Tauglichkeit für die Küferei hin zu beurteilen. Die Jahrringbreite kann höchstens über die Verarbeitbarkeit des Holzes Auskunft geben. Engringiges Traubeneichenholz beispielsweise lässt sich zwar leichter spalten, bricht aber beim Biegen auch leichter als weitringiges (FESSEL, 1951). An dieser Stelle sei erwähnt, dass praktischen Erfahrungen zufolge selbst weitringiges Edelkastanienholz beim Biegen leicht bricht. Dies erhöht den Ausschuss und trägt zur Unbeliebtheit der Edelkastanie in der Küferei bei (GIES, 2013, mündliche Mitteilung).

Neben der Jahrringbreite gilt in der Küferei auch ein gleichmäßiger Jahrringbau als Qualitätsmerkmal für Fasholz, sind doch gleichmäßige Jahrringe für dauerhaft dichte Weinbehälter sehr wichtig (VIVAS, 1997). Den vorliegenden Ergebnissen zufolge variierten die Jahrringbreiten der Traubeneichen aus dem Pfälzerwald, aus dem Rheinischen und Saarbergland und aus den Lothringer Nordvogesen signifikant weniger als diejenigen der Stieleichen oder Edelkastanien (vgl. Tab. 25). Damit übereinstimmend ist bekannt, dass Stieleichen stärker mit zusätzlichem Zuwachs auf Durchforstungen reagieren als Traubeneichen (VIVAS, 1997). Jahrringsprünge sind aber bei allen Eichen als Reaktion auf Durchforstungen zu erwarten, weil der Zuwachs auch bei dieser Baumart von der Kronenschirmfläche bestimmt wird (MAYER, 1958). So wurde beispielsweise im Pfälzerwald früher auch deshalb nur sehr zurückhaltend in die Eichenbestände eingegriffen, um solche Unregelmäßigkeiten zu minimieren (STAATSMINISTERIUM DER FINANZEN, MINISTERIAL-FORSTABTEILUNG, 1925). Aber selbst auf stärkste Freistellungen reagieren die Traubeneichen in dem südwestdeutschen Mittelgebirge kaum mit Jahrringbreiten über 2,4 mm (PHAN HOANG *et al.*, 2007). Eine so geringe Wuchsbeschleunigung verringert das mögliche Ausmaß von Jahrringsprüngen. Dementsprechend liefern die Traubeneichen im Allgemeinen wohl die in dieser Hinsicht höheren Fasholzqualitäten.

4.1.2 Unterschiedliche Herkünfte – unterschiedliche Inhaltsstoffe?

Im Fasholz der vorliegenden Untersuchung fanden sich mit durchschnittlich 200 bis 300 $\mu\text{mol GSÄ} / \text{g TS}$ in erheblichem Maße phenolische Verbindungen (vgl. Abb. 28). Dies ent-

spricht rein rechnerisch in etwa 35 bis 55 mg / g TS. Andernorts wurden demgegenüber auch schon höhere Gesamtgerbstoffgehalte von ca. 130 mg / g TS im Holz von Trauben- und Stieleichen beobachtet (SCALBERT, 1992). Einer anderen Studie zufolge liegen die Gesamtphenolgehalte französischer Eichen mit durchschnittlich $32,2 \pm 13,5$ mg / g in einem vergleichbaren Rahmen wie die Ergebnisse dieser Studie (FEUILLAT *et al.*, 2003). Dementsprechend dürften sie typisch für Fasholz mitteleuropäischer Herkünfte sein.

Zu zwei Drittel gehören die phenolischen Substanzen im Eichenholz dieser Studie zu der Gruppe der Ellagtannine (vgl. Tab. 27). Die Ellagtannine werden bei der Weinreifung im Barrique durch Wasser und Alkohol aus dem Fasholz ausgelaugt und finden sich im Wein wieder (BINDER, 2008 B; JOURDES *et al.*, 2011). Dort regulieren sie ebenso wie andere Gerbstoffe die Weinoxidation und vertiefen den Farbton beim Rotwein, schmecken aber insbesondere nach thermischem Abbau beim Toasten nicht so bitter und fühlen sich nicht so adstringierend wie Galltannine an (CHATONNET *et al.*, 1994 A; GLABASNIA & HOFMANN, 2010). Aber auch Ellagtannine können den Wein bitter machen, wenn sie im Übermaß vorkommen (REDL, 2002). Deshalb ist es wichtig, Wein und Holz aufeinander abzustimmen.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen dieser Studie machen diese Ellagtannine nur 5 bis 15 % des Gesamtphenols im Holz spanischer Eichen aus (FERNÁNDEZ-GARCÍA *et al.*, 1996). Dennoch wird im Allgemeinen die Dominanz der Ellagtannine unter den Gerbstoffen als typisch für Eichen und Edelkastanien angesehen und unterscheidet sie von anderen Baumarten, wengleich diese Substanzen auch schon im Holz verschiedener Ahornarten beobachtet wurden (HART & HILLIS, 1972; BATE-SMITH, 1977; VIVAS, 1997). Die Ellagtannine stellen wohl den Hauptbestandteil von alkoholisch-wässrigen Eichenholzextrakten dar (GOUGEON *et al.*, 2009). Rein rechnerisch entspricht der Ellagtanninanteil an den Gesamtphenolen in dieser Untersuchung ca. 20 bis 30 mg / g TS. Identische Ellagtanningehalte finden sich auch im Holz französischer Traubeneichen aus dem Wald von Bercé südwestlich von Paris (MASSON & PUECH, 2000). Etwas höhere Ellagtanninkonzentrationen ließen sich im Holz von Traubeneichen aus Elmstein (36 mg / g TS), den Lothringer Vogesen (71 mg / g TS) und dem zentralfranzösischen Alliers (42 mg / g TS) nachweisen (VIVAS *et al.*, 2000). Für Stieleichenholz wurde ein Konzentrationsrahmen von 35 bis 87 mg / g TS beobachtet (SCALBERT *et al.*, 1988). Doch auch diese Werte unterschieden sich nicht wesentlich von den typischen Ellagtanningehalten zwischen 20 und 60 mg / g TS, so dass das Eichen-Fasholz dieser Studie auch in dieser Hinsicht als normal angesehen werden kann (MASSON *et al.*, 1994).

Castalagin und Vescalagin gelten als die mengenmäßig wichtigsten Eichengerbstoffe (FERNÁNDEZ DE SIMÓN *et al.*, 1989, 1999). Sie machen beispielsweise im Traubeneichenholz etwa 40 % aller Gerbstoffe aus (MAYER *et al.*, 1967). Deshalb wurden sie auch im Rahmen der vorliegenden Studie eingehend betrachtet. Im Mittel aller untersuchten Eichen-Fasshölzer ließen sich in etwa 5 µmol Castalagin und 4 µmol Vescalagin / g TS nachweisen (vgl. Tab. 28). Dies entspricht mit 3,7 mg / g TS (Castalagin) und 5 mg / g TS (Vescalagin) einem Gehalt von etwa 1 % (m/m). Geringere Gehalte wurden auch schon einmal im Stieleichenholz mit 1 mg Castalagin und 3 mg Vescalagin je g TS gemessen (SCALBERT *et al.*, 1990). Im Holz spanischer Eichen fanden sich jedoch mit durchschnittlich 3 bis 10 mg / g TS und im Traubeneichenholz aus dem Wald von Tronçais mit 3 bis 5 mg / g TS zur vorliegenden Untersuchung vergleichbare Gehalte an Castalagin und Vescalagin (MOSEDALE *et al.*, 1996 A; FERNÁNDEZ DE SIMÓN *et al.*, 1999). Stieleichenholz aus dem Limousin dagegen war etwa doppelt bis dreimal so reich an Castalagin und Vescalagin (MOSEDALE *et al.*, 1996 A). Offensichtlich entsprachen die Castalagin- und Vescalagingehalte des Eichen-Fassholzes dieser Untersuchung dem für europäische Eichen üblichen.

Die ausgereiften Rohdauben der sieben untersuchten Fasseichenherkünfte aus Frankreich und Rheinland-Pfalz unterschieden sich nicht signifikant in ihren Gesamtphenol- und Ellagtanningehalten, die bei durchschnittlich etwa 275 µmol GSÄ / g TS bzw. 175 µmol ESÄ / g TS lagen (vgl. Abb. 28). Damit übereinstimmend glichen sich auch die Gesamtphenolgehalte im Traubeneichen-Fassholz aus fünf französischen Regionen (SNAKKERS *et al.*, 2000). Im Gegensatz dazu gab es zwischen Stieleichen aus der spanischen Provinz Alava und dem Limousin Konzentrationsunterschiede der Gesamtphenole um den Faktor vier und der Ellagtannine um den Faktor zwei (FERNANDEZ DE SIMÓN *et al.*, 1998). Darüber hinaus wurden europaweit Differenzen in den Ellagtannin-Holzkonzentrationen zwischen unterschiedlichsten Eichenherkünften um einen Faktor von etwa zwei beobachtet (VIVAS *et al.*, 2000). Ein solcher Unterschied war beispielsweise zwischen zwei portugiesischen Pyrenäeneichenherkünften oder zwei amerikanischen Weißeichenherkünften mit Herkunftsdifferenzen von etwa einem Drittel bzw. einem Fünftel zwar gering aber dennoch signifikant (MILLER *et al.*, 1992; JORDÃO *et al.*, 2007). Wie ein Herkunftsversuch gezeigt hat, kommt es bei solchen Herkunftsunterschieden offensichtlich aber nicht nur darauf an, woher das Saat- oder Pflanzgut stammt, sondern auch, wo es angebaut wird (MOSEDALE & SAVILL, 1996). Weitere Einflüsse werden darüber hinaus dem Standort und der Bestandesbehandlung nachgesagt (MOSEDALE, 1995). Beispielsweise waren die Tanningehalte französischer Traubeneichen aus Hochwäldern signifikant geringer als aus Mittelwäldern (SNAKKERS, *et al.*, 2000). Dies relativiert die Bedeutung der Herkunft

für die gerbstoffbedingte Qualität von Eichen-Fassholz und lenkt den Blick auf die waldbauliche Behandlung der Bestände.

Die tendenziell geringsten Gehalte an Gesamtphenolen und Ellagttanninen wiesen die ausgereiften Dauben aus Pfälzerwaldeichen mit ca. 225 $\mu\text{mol GSÄ} / \text{g TS}$ bzw. 150 $\mu\text{mol ESÄ} / \text{g TS}$ auf (vgl. Abb. 28). Damit übereinstimmend war das Holz aus dem südwestdeutschen Gebirge auch hinsichtlich Castalagin und Vescalagin besonders zurückhaltend (vgl. Tab. 28). Im Vergleich zu anderen Herkünften geringe Gesamtphenolgehalte und Ellagttanninkonzentrationen wurden in dieser Region anscheinend wiederholt beobachtet (MOSEDALE & SAVILL, 1996, VIVAS *et al.*, 2000). Noch ärmer an Ellagttanninen war lediglich einmal Eichenholz aus Kempehorn (Niedersachsen) und Czama (Polen) (VIVAS *et al.*, 2000). Die geringen Gesamtphenolgehalte der Pfälzerwaldeichen sind den Ergebnissen eines Vergleichsanbaus zufolge eher genetisch als physiologisch bedingt (MOSEDALE & SAVILL, 1996).

Im Vergleich zu Eichen aus dem Limousin, Zentralfrankreich und Burgund haben sich die Vogeseiche bisher nicht immer als besonders gerbstoffreich erwiesen (CHATONNET, 1999 A). Dennoch hatten die Eichen aus den südlich an die pfälzischen Nordvogesen (Pfälzerwald)¹ anschließenden Lothringer Wäldern der vorliegenden Untersuchung zufolge mit knapp 320 $\mu\text{mol GSÄ} / \text{g TS}$ bzw. ca. 240 $\mu\text{mol ESÄ} / \text{g TS}$ die höchsten Holzkonzentrationen dieser Substanzen unter allen Eichen (vgl. Abb. 28). Dieser Beobachtung entsprechend scheint es plausibel, dass die ausgereiften Rohdauben aus den Lothringer Nordvogesen auch besonders reich an Castalagin und Vescalagin waren (vgl. Tab. 28). Vergleichbar dazu wurden auch andernorts in Vogeseichen mit 71 mg / g in etwa doppelt soviel Ellagttannine wie in Elmsteiner Eichen aus dem Pfälzerwald nachgewiesen (VIVAS *et al.*, 2000). Unbeantwortet blieb bisher die Frage, wie es innerhalb einer Region mit vergleichbarer klimatischer und geologischer Ausstattung zu solchen Unterschieden kommt. Allein schon angesichts der großen geografischen Distanz erscheint demgegenüber weniger verwunderlich, dass das Holz von bulgarischen, tschechischen und russischen Eichen mitunter noch ellagttanninreicher als das aus den Vogesen war (VIVAS *et al.*, 2000).

Den vorliegenden Ergebnissen zufolge waren in den ausgereiften Rohdauben aus Kastanienholz signifikant mehr Gesamtphenole und Ellagttannine als in denen aus Eichenholz (vgl. Abb.

¹ Die Vogesen sind ein einheitlicher Mittelgebirgsraum zwischen der Börrstadter Senke im Norden und der Burgundischen Pforte im Süden. Dementsprechend schließen sich die französischen Nordvogesen ohne morphologische Trennung südlich an den Pfälzerwald an. Insbesondere auch die Lothringer Gebiete um Bitsch entsprechen naturräumlich dem Pfälzerwald. Der Begriff „Vogesen“ wurde erst zu Beginn des 20. Jahrhunderts auf den elsässischen Teil des Gebirgsraums eingeeengt. Demgegenüber gibt es seit einigen Jahren die Tendenz, den Gebirgsraum wieder als geografische Einheit zu betrachten (WIKIPEDIA, 2013).

28). Das gleiche galt für die beiden wichtigsten Ellagtannine, das Castalagin und Vescalagin (vgl. Abb. 29). Dies bestätigt frühere Erkenntnisse, wonach im Kastanienholz etwa doppelt soviel Castalagin und Vescalagin wie im Eichenholz ist (VIRIOT *et al.*, 1994). Die Anteile dieser beiden Gerbstoffe an den Gesamtgerbstoffen sind bei den Edelkastanien in etwa doppelt so hoch wie bei den Eichen (MAYER *et al.*, 1967). Offensichtlich sind die Artunterschiede hinsichtlich der Phenole bedeutender als der geografische Ursprung des Holzes (GARCIA *et al.*, 2012). Im Gegensatz dazu fanden sich bei einem Vergleich mehrerer Holzarten in den Edelkastanien nicht mehr Ellagtannine als in den Stieleichen (SCALBERT, 1992). Vielmehr akkumulierten Edelkastanien, Stieleichen und Traubeneichen vergleichbare Gesamtphenol- und Ellagtanninkonzentrationen (SCALBERT *et al.*, 1989; PENG *et al.*, 1991). Demgegenüber unterstützt es die Ergebnisse der vorliegenden Studie, dass sich die Gesamtphenole im Rotwein nach fast einem Jahr Reifung im Eichen-Barrique nicht merklich verändert haben, während sie im Edelkastanien-Barrique um etwa 10 % zugenommen haben (CASTELLARI *et al.*, 2001). Dennoch wurde festgestellt, dass zumindest die Qualität von Weinbrand aus Edelkastanienfässern sehr ansprechend sei. Solcher Weinbrand sei ausgeglichener als vergleichbare Weinbrände aus Eichenfässern (CANAS *et al.*, 1999).

Die ausgereiften Rohdauben aus Stiel- bzw. Traubeneichenholz unterschieden sich in der vorliegenden Untersuchung nicht signifikant in ihrer Gerbstoffstruktur voneinander. Beide Baumarten hatten in etwa gleiche Gesamtphenol- und Ellagtanningehalte und wiesen ähnliche Castalagin- und Vescalaginkonzentrationen auf (vgl. Abb. 28, Tab. 28). Damit übereinstimmend hatten auch spanische Stiel- und Traubeneichen ähnliche Gehalte an Ellagtanninen, insbesondere an Castalagin und Vescalagin (FERNANDEZ DE SIMÓN *et al.*, 1998). Auch räumlich getrennte Stiel- und Traubeneichenvorkommen wie beispielsweise im Limousin und im Wald von Tronçais unterschieden sich nicht signifikant in ihren Gerbstoffgehalten (MASSON *et al.*, 1995 A). Demgegenüber ließen sich Holzproben aus einem Stieleichenwald anhand ihrer Ellagtannine von denen aus einem Traubeneichenwald unterscheiden (GOUGEON *et al.*, 2009). Einer europaweiten Untersuchung zufolge waren die Stieleichen hinsichtlich ihrer Ellagtannine milder als die Traubeneichen (VIVAS *et al.*, 2000). Im Gegensatz dazu und zur Untersuchung von MASSON *et al.* (1995 A; vgl. oben) wurde im Stieleichenholz aus dem Limousin signifikant mehr Gerbstoff, insbesondere auch Castalagin und Vescalagin, nachgewiesen als im Traubeneichenholz aus dem Wald von Tronçais (MOSEDALE *et al.*, 1996 A). Auch in der Schweiz scheinen Stieleichen gerbstoffreicher als Traubeneichen zu sein (AUER *et al.*, 2007). Damit übereinstimmend unterschieden sich die Ellagtanningehalte im Kernholz junger Stiel- und Traubeneichen bei einheitlichem Standort wie im niedersächsischen Berkel, so dass

mitunter auf eine genetische Prägung der Ellagttanninakkumulation im Holz geschlossen wurde (MOSEDALE *et al.*, 1996 B). Andererseits wurde bei einem vergleichbaren Ergebnis aus einem gemischten Stiel- und Traubeneichenbestand nicht beachtet, dass die Bäume entlang eines edaphischen Gradienten artenweise geklumpt waren. Vielmehr schlossen die Autoren einen Geländeeinfluss aus (PRIDA *et al.*, 2006). Der könnte jedoch ebenfalls die Tanninstruktur im Eichenholz beeinflusst haben, sind doch beispielsweise die Gerbstoffgehalte auch im Edelkastanienholz klima- und bodenabhängig (KRISPER *et al.*, 1992). Damit übereinstimmend gab es im Weißeichen- und Stieleichenholz auf wärmeren Standorten mehr Gesamtphenole als auf kühleren (MILLER *et al.*, 1992). Ebenso korrelierten in der vorliegenden Untersuchung Tannine und Standortsaridität in rheinland-pfälzischen Eichenbeständen (vgl. Kap. 3.1.2; 4.2.2). Offensichtlich dürfte es zur Einschätzung der Tanninstruktur von Eichenholz eher hilfreich sein, sich auch mit den Standorten der Wälder auseinanderzusetzen, als lediglich auf die Herkunft und/oder die Baumart zu blicken.

Die Whiskylactongehalte in den ausgereiften Dauben aus Edelkastanien- und Eichenholz variierten stark: War dieses Aroma im Edelkastanienholz überhaupt nicht nachweisbar, so kam es im Stieleichenholz mit durchschnittlich 33 µg / g TS und im Traubeneichenholz mit durchschnittlich 65 µg / g TS vor (vgl. Tab. 29). Mit einer Spannweite von 0,5 bis 77 µg Whiskylacton / g TS im Stieleichen- und Traubeneichenholz bzw. bis zu über 100 µg / g TS im Traubeneichenholz wurden auch früher schon zu den vorliegenden Ergebnissen vergleichbare Lactonkonzentrationen festgestellt (MASSON *et al.*, 1995 B; MASSON *et al.*, 2001). Eine europaweite Untersuchung verschiedener Eichenherkünfte brachte für die Stieleichen mit durchschnittlich 33 µg Whiskylacton / g TS ein zu den vorliegenden Erkenntnissen vergleichbares Ergebnis, während sie die Überlegenheit der Traubeneichen in dieser Hinsicht nicht bestätigte (VIVAS *et al.*, 2000). Andererseits waren die Gehalte dieses Aromas in einer anderen Untersuchung auch schon einmal um den Faktor 6 bis 50 geringer. Aber auch dort fanden sich die Lactone vor allem im Traubeneichenholz (PRIDA *et al.*, 2007). Dementsprechend wies auch ein Eichen-Herkunftsversuch darauf hin, dass Traubeneichen reicher an Whiskylactonen als Stieleichen sind (MOSEDALE & SAVILL, 1996). Diese Erkenntnis lässt sich anscheinend für den Vergleich von Trauben- und Stieleichenholz verallgemeinern (MOSEDALE, 1995). Ein Grund hierfür könnte sein, dass 3-Methyl-4- α -D-Glucopyranolyloktansäure, ein Vorläufer des Whiskylactons, nur im Holz der Traubeneichen vorkommt (GOUGEON *et al.*, 2009). Relativ zum Stieleichenholz sind aber auch im Holz der Amerikanischen Weißeiche (*Quercus alba*), der Japanischen Eiche (*Quercus mongolica*), der Gesägten Eiche (*Quercus serrata*) und der Japanischen Kaiser-Eiche (*Quercus dentata*) erhöhte Whiskylactonkonzentrationen festzu-

stellen (TSUKASA, 1988; GARDE-CERDÁN & ANCÍN-AZPILICUETA, 2006). Sensorisch drücken sich beispielsweise beim Traubeneichenholz die höheren Whiskylactonkonzentrationen in einem signifikant kräftigeren Kokos- und Vanillearoma aus (SAUVAGEOT *et al.*, 2002). Damit übereinstimmend reicherte sich dieses Aroma auch eher im Wein aus neuen Traubeneichenfässern als im Wein aus neuen Stieleichenfässern an (ARFELLI *et al.*, 2007). Noch höhere Lactongehalte finden sich im Wein, wenn er in Fässern aus amerikanischer Weißeiche gereift wurde (WATERHOUSE & TOWEY, 1994). Voraussetzung für diesen Zusammenhang ist die Beobachtung, dass die Whiskylactongehalte im Rohholz und im holzfassgereiften Wein korrespondieren (SPILLMAN *et al.*, 2004). Merkwürdigerweise waren die Verhältnisse in dieser Hinsicht bei Wein aus neuen Edelkastanienfässern nicht so eindeutig (ARFELLI *et al.*, 2007). Vielleicht hat das damit zu tun, dass Weine aus Edelkastanien-Barriques fruchtiger als solche aus Eichenbarriques schmecken (CASTELLARI *et al.*, 2001).

Aber nicht nur zwischen den Holzarten, auch zwischen den Herkünften der Eichen wurden immer wieder deutliche Aromaunterschiede beobachtet, die sich zumindest teilweise auf die Whiskylactongehalte zurückführen lassen (SAUVAGEOT *et al.*, 2002). So variierten die Whiskylactongehalte im Holz verschiedener europäischer Traubeneichenherkünfte zwischen 1,2 und 102 $\mu\text{g} / \text{g TS}$ um fast den Faktor 100 (VIVAS *et al.*, 2000). Gegenüber anderen französischen Herkünften fanden sich im Traubeneichenholz aus Zentralfrankreich oder den Vogesen zwei- bis vierfach erhöhte Whiskylactongehalte (CHATONNET, 1999 A). Solche Regionalunterschiede wurden jedoch nicht immer bestätigt (SNAKKERS *et al.*, 2000). So hat ein Herkunftsversuch gezeigt, dass die Whiskylactone möglicherweise eher vom Anbauort als von der Saatgutherkunft beeinflusst werden (MOSEDALE & SAVILL, 1996). In der vorliegenden Untersuchung jedoch fanden sich mit weit über 100 $\mu\text{g} / \text{g TS}$ in den Stichproben aus Johanniskreuz im Pfälzerwald die mit Abstand höchsten Whiskylacton-Gesamtgehalte (vgl. Abb. 31). Damit übereinstimmend machten frühere Untersuchungen deutlich, dass im Holz von Pfälzerwaldeichen aus Elmstein mit 102 $\mu\text{g Whiskylacton} / \text{g TS}$ gegenüber anderen europäischen Traubeneichenherkünften deutlich erhöhte bzw. gegenüber anderen deutschen Traubeneichenherkünften zweieinhalbfach erhöhte Whiskylactongehalte feststellbar sind (VIVAS *et al.*, 2000; FEHLOW, 2008). Dies erklärt, warum sich in einem Wein, der auf Chips aus Pfälzereiche gereift ist, gegenüber anderen Traubeneichenherkünften die weitaus höchsten Gehalte an Whiskylactonen nachweisen ließen (BINDER, 2008 B).

Von den vier denkbaren Whiskylacton-Enantiomeren wurden in den Fasshölzern der vorliegenden Untersuchung nur solche mit linksdrehendem Methylrest am dritten Kohlenstoffatom nachgewiesen (vgl. Tab. 29). Dies stimmt mit den Ergebnissen früherer Arbeiten überein

(GÜNTHER & MOSANDL, 1987; GUICHARD *et al.*, 1995; MASSON *et al.*, 1995 B). Im Holz aus dem Pfälzerwald war der Anteil der Cis-Isomere mit fast 90 % am höchsten (vgl. Tab. 30). Die Cis-Whiskylactone gehören zu den wichtigsten Aromastoffen des Eichenholzes und verströmen ein wesentlich intensiveres Aroma als die Trans-Isomere (CHATONNET *et al.*, 1994 B; GARDE-CERDÁN & ANCÍN-AZPILICUETA, 2006). Die Dominanz der Cis-Isomere wurde auch früher schon im Eichenholz beobachtet (GÜNTHER & MOSANDL, 1987). Eine solche Akkumulation von Cis-Isomeren bestätigten die Traubeneichenherkünfte eines Vergleichsanbaus jedoch nicht (MOSEDALE & SAVILL, 1995). Darüber hinaus scheinen so hohe Cis-Isomeranteile eher für amerikanische Eichen typisch zu sein (WATERHOUSE & TOWEY, 1994). Insofern scheint die Herkunft der Traubeneichen aus dem Pfälzerwald für Europa doch eher ein Sonderfall zu sein, der sich besonders vorteilhaft auf Weinreifung im Holzfass auswirkt.

4.2 Ökophysiologische Hinweise

4.2.1 Whiskylactone – eine unbeantwortete Frage

Bisherige Auffassung war, dass Einzelbaumunterschiede der Whiskylactongehalte im Eichenholz innerhalb der Bestände nicht kleinstandörtlich begründet werden können (PRIDA *et al.*, 2007). Andererseits gab es den vorliegenden Ergebnissen zufolge dennoch signifikante Differenzen zwischen den Konzentrationen dieses Aromas in den verschiedenen rheinland-pfälzischen Eichenbeständen (vgl. Tab. 20). Damit übereinstimmend wurde auch früher schon ein Standorteinfluss auf die Lactone beobachtet (SPILLMAN *et al.*, 2004). Allerdings wurden die Gründe hierfür bisher noch nicht geklärt. Denkbar wären Zusammenhänge mit dem Klima und/oder der Ernährung der Wälder.

Die Vorläufer der Whiskylactone werden von der Glucose oder Galloylglucose getragen (FUDGE *et al.*, 2008). Solche Trägermoleküle stammen direkt oder indirekt aus der Assimilation. Bestimmend hierfür ist die Ribulosebisphosphatcarboxylase, die die wichtigste Stickstoffsenke in den Pflanzen darstellt (RICHTER, 1988). Dies könnte bedeuten, dass die Stickstoffverfügbarkeit die Lactonbildung über die Bereitstellung von Assimilaten als Trägermoleküle bestimmt. Allerdings ließ sich in der vorliegenden Untersuchung kein solcher Zusammenhang beobachten (vgl. Tab. 23). Vielmehr muss man davon ausgehen, dass die Konzentrationen an

Whiskylactonen von kaum über 100 µg / g TS so gering sind, dass die mengenmäßige Assimilatverfügbarkeit ihre Synthese nicht merklich limitiert.

Mit dieser Annahme übereinstimmend hat sich gezeigt, dass es in Rheinland-Pfalz allenfalls eine Korrelation zwischen den Whiskylactonen und der Standortsaridität geben könnte (vgl. Abb. 25). Möglicherweise waren die Lactongehalte im Holz umso höher, je weniger arid der Standort war. Dies widerspricht der Hypothese, dass sich die Lactone im sauren Milieu durch Abspaltung der ringoffenen Octansäure von Glucose oder Galloylglucose bilden und durch eine Trockenheitsbedingte Standortsversauerung begünstigt werden (FUDGE *et al.*, 2008; WEIS, 2004). Vielmehr unterstreicht die Lactonanreicherung bei besserer Wasserversorgung die Beobachtung, dass die Eichen aus dem Pfälzerwald unter allen Fassholzherkünften die höchsten Lactongehalte aufweisen, wird das Klima des südwestdeutschen Mittelgebirges doch hinsichtlich seiner Sommerniederschläge als ziemlich feucht eingestuft (vgl. Abb. 31, Tab. 2). Über diese ersten Befunde hinaus macht die vorliegende Studie jedoch deutlich, dass weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet geboten erscheinen, gehören doch die Whiskylactone zu den ausschlaggebenden Wertkriterien für Eichen-(Fass-)Holz.

4.2.2 Ein neuer Blick auf die Gerbstoffe

Die Holzgehalte von Eichen aus dem Umgriff der fünf rheinland-pfälzischen Eichen-Dauerbeobachtungsflächen unterschieden sich signifikant hinsichtlich der Gesamtphenole, der Ellagatannine und in der Summe ihrer Castalagin- und Vescalagingehalte (vgl. Tab. 19, 20). Demgegenüber glichen sich Holzproben aus verschiedenen französischen Regionen in ihren Phenolgehalten (SNAKKERS, *et al.*, 2000). Davon abgesehen wurde aber meist beobachtet, dass räumlich getrennte Eichenbestände differenzierte Gerbstoffcharakteristiken aufweisen. So lagen beispielsweise die Ellagatanninkonzentrationen im Holz von Pyrenäeneichen (*Quercus pyrenaica*) aus den portugiesischen Wäldern von Gerês und Guada ebenso signifikant auseinander wie im Holz von Limousin- bzw. Tronçais-Eichen (MOSEDALE *et al.*, 1996; JORDÃO *et al.*, 2007). In einer europaweiten Untersuchung von Eichenherkünften schwankten die Ellagatanninkonzentrationen im Holz von Region zu Region um den Faktor zwei bis drei (VIVAS *et al.*, 2000). In Nordamerika angebaute Stiel- und Weißeichen hatten ebenfalls je nach Standort deutlich differenzierte Gesamtphenolgehalte (MILLER *et al.*, 1992). Anscheinend hängen die Gerbstoffe im Eichenholz vom Standort ab, wenngleich die Lage innerhalb

eines Bestandes (Geländeform und Exposition) wohl keinen merklichen Einfluss auf die Ellagatannine, insbesondere das Castalagin und Vescalagin ausübt (REDL, 2002; PRIDA *et al.*, 2006).

Die Lage gehört zu den drei Bestimmungsgründen des forstlichen Standorts im Gelände. Die beiden anderen sind der Boden und das Klima (ARBEITSKREIS STANDORTSKARTIERUNG IN DER ARBEITSGEMEINSCHAFT FORSTEINRICHTUNG, 1996). So könnten die Baumernährung und/oder das Klima mögliche Standortseinflüsse auf die Gerbstoffakkumulation im Eichenholz darstellen. Übereinstimmend damit heißt es beispielsweise auch, die Tanningehalte im Edelkastanienholz seien klima- und bodenabhängig (KRISPER *et al.*, 1992).

Allerdings gab es zwischen den Blattspiegeln an Phosphor, Stickstoff oder Schwefel und den Gesamtphenolgehalten im Eichenholz keine nennenswerte Korrelation (vgl. Tab. 23). Offensichtlich beeinflusst der Ernährungsstatus mit den genannten Elementen die Phenole im Holz zumindest nicht direkt. Dies widerspricht der Ressourcenverfügbarkeitshypothese, nach der Pflanzen Phenole als biotische Abwehrstoffe insbesondere dann anreichern, wenn sie aufgrund beschränkter Nährstoffverfügbarkeit nicht so schnell wachsen können (DUDET & SHURE, 1994).

Offensichtlich beeinflusst die Phosphor-Verfügbarkeit die Phenolsynthese nicht, obwohl phosphorylierte Assimilate Ausgangsstoffe für die Phenolsynthese im Shikimatzyklus sind (RICHTER, 1988). Auch steuert die Stickstoffverfügbarkeit für die Ribulosebisphosphatcarboxylase die Gerbstoffsynthese über die Verfügbarkeit der Kohlenstoffgerüste anscheinend nicht, obgleich die Produkte der Phenolsynthese, die Gerbstoffe, mit bis zu 10 % der Holztrockensubstanz eine bedeutende Assimilatsenke der Eichen darstellen (RICHTER, 1988). Die Gerbstoffsynthese auf gut mit Schwefel versorgten Standorten war nicht geringer als auf den anderen, obwohl schwefelreiche Substanzen die Galloyltransferase hemmen (SCHMIDT *et al.*, 1987). Die Ergebnisse deuten für keines der drei Makronährelemente auf eine Regulierung der Gerbstoffsynthese auf ernährungsphysiologischer Ebene hin.

Castalagin und Vescalagin bilden sich durch die enzymatische Oxidation der Pentagalloylglucose. Das beteiligte Enzym ist eine Laccase (Niemetz & Gross, 2005). Laccasen sind Enzyme, die Kupfer für ihre Aktivität brauchen (BLIGNY & DOUCE, 1983). Dementsprechend sollten Gerbstoffgehalte im Eichenholz und Blattspiegel an Kupfer miteinander korrelieren, wenn die Ellagatanninoxidation einen begrenzenden Schritt in der Gerbstoffsynthese der Eichen darstellt. Den vorliegenden Ergebnissen zufolge hingen die beiden Kennwerte tatsächlich zusammen. Allerdings korrelierten sie negativ. Entgegen der Hypothese häuften sich umso mehr

Gerbstoffe im Holz an, je geringer die Kupferausstattung der Blätter war (vgl. Abb. 24). Offensichtlich lässt sich die Annahme nicht aufrecht erhalten, dass die Gerbstoffakkumulation im Holz ernährungsphysiologisch vom Kupfer direkt beeinflusst wäre. Vielmehr beruhen die vorliegenden Ergebnisse wohl auf der negativen Korrelation von Kupfer und Aridität. Unter Trockenheit nimmt die Kupferverfügbarkeit im Boden ab und findet sich weniger in den Blättern (BERGMANN, 1988). Eine solche Korrelation ließ sich in der vorliegenden Untersuchung bestätigen (vgl. Kap. 3.1.2). Dies wirft die Frage auf, in welchem Zusammenhang Aridität und Phenole im Eichenholz stehen.

Die Gehalte des Eichenholzes an Gesamtphenol, Castalagin und Vescalagin hingen mit den Sommerniederschlägen, der Sommertemperatur und der Sommeraridität der Bestände zusammen. Je trockenwärmer ein Standort war, umso mehr Gerbstoffe fanden sich im Holz (vgl. Abb. 22, 22). Damit übereinstimmend waren im Holz von Weißeichen und Stieleichen in Wisconsin (USA) auf einem trockenwarmen Standort mehr Gesamtphenole als auf einem kühlfeuchten (MILLER *et al.*, 1992). Ein Hintergrund dieses Zusammenhangs könnte sein, dass die Galloyltransferase, die für die Synthese von Pentagalloylglucose wichtig ist, mit 30 °C ein hohes Temperaturoptimum seiner Aktivität aufweist (SCHMIDT *et al.*, 1987).

Die Aridität sagt zwar noch nichts über den Trockenstress von Lebewesen aus, gibt aber einen Hinweis auf seine Wahrscheinlichkeit an einem Standort (ARBEITSKREIS STANDORTSKARTIERUNG IN DER ARBEITSGEMEINSCHAFT FORSTEINRICHTUNG, 1996). So dürften umso mehr Gerbstoffe im Eichenholz gewesen sein, je größer das Trockenstressrisiko der Bäume war. Dies legt die Vermutung nahe, die Gerbstoffe der Eiche könnten mit dem antioxidativen System der Bäume in Verbindung stehen. Das antioxidative System entgiftet oxidierende Substanzen in den Zellen, die sich unter Wassermangel vermehrt bilden (POLLE *et al.*, 2006). Auch wenn die Gerbstoffe bisher nicht zu diesem System gezählt wurden, so ist doch bekannt, dass auch sie Antioxidantien sind (HAGERMAN, 2011). So könnte es sein,

- a) dass auch im lebenden Holz des äußeren Kerns bei Trockenheit oxidativer Stress auftritt und/oder,
- b) dass die Gerbstoffe im Holz den oxidativen Stress der Blätter abbilden.

Zu a): Auch für das Holz der Eichen sind lebende Gewebe typisch. Sie treten als Holzstrahlen, axiale Parenchyme und paratracheale Kontaktparenchyme in Erscheinung (BRAUN, 1982). Alleine die breiten Holzstrahlen machen bis zu 10 % des Holzes aus (FEUILLAT *et al.*, 1993). Im Übergang zum Kern leben die Holzstrahlen mitunter noch lange, nachdem das Hydrosystem erloschen ist. Dort würden dann die Gerbstoffe synthetisiert (BRAUN, 1982). Dementspre-

chend wurde in den Holzstrahlen unter allen Geweben im Stiel- und Traubeneichenholz am meisten Ellagatannin nachgewiesen. Die Gehalte an Gerbstoffen scheinen mit der Biosynthese- und Stoffwechselaktivität der Gewebe zusammenzuhängen (MASSON *et al.*, 1994).

Im Gegensatz zur Hypothese der vorliegenden Untersuchung wurde bisher eher angenommen, dass die Gerbstoffe der Abwehr von Insekten, Pilzen und anderen Lebewesen im Kernholz dienen (BRAUN, 1982). Beispielsweise waren die Ellagatannine die einzigen fungitoxischen Substanzen, die sich im Holz der Weißeichen nachweisen ließen (HART & HILLIS, 1972). Allerdings gelang es in der Vergangenheit nicht, Holz mit Quercetin, einem Flavonoid-Gerbstoff der Färbereiche, außer gegen die Schmetterlingstramete merklich zu schützen (SCHEFFER & COWLING, 1966). Darüber hinaus korrelierte Insektenfraß an den Blättern des Blütenhartriegel (*Cornus florida*) nur schwach und an den Blättern des Tulpenbaums (*Liriodendron tulipifera*) überhaupt nicht mit den Gerbstoffgehalten (DUDT & SHURE, 1994). Anscheinend reicht der Verweis auf die bioziden Eigenschaften der Gerbstoffe nicht in jedem Fall aus, um die Akkumulation dieser Substanzen im Holz zu erklären.

Zu b): Unter Trockenstress schließen die Pflanzen ihre Stomata, um Austrocknung zu vermeiden. Der CO₂-Vorrat im substomatären Raum ist bald assimiliert und der Photosyntheseapparat überträgt bei weiterer Beleuchtung die Elektronen unter Bildung reaktiver Sauerstoffspezies auf molekularen Sauerstoff (Mehler-Reaktion; RENNENBERG *et al.*, 2006). Daneben wird in der jüngeren Vergangenheit der Photorespiration mit peroxisomaler Wasserstoffperoxidbildung gegenüber der Mehlerreaktion eine dominierende Rolle für den oxidativen Stress zugesprochen (POLLE *et al.*, 2006). Die Pflanzen beseitigen diese Giftstoffe mit ihrem antioxidativen System aus einer Kaskade von Enzymen und Antioxidantien (POLLE *et al.*, 2006). Antioxidative Substanzen müssten deshalb vor allem in den Blättern nachweisbar sein. Diese Voraussetzung erfüllen die Gerbstoffe der Eichen: Sie finden sich nicht nur im Holz, sondern in vergleichbarer Menge auch in den Blättern der Bäume (SCALBERT *et al.*, 1988). Dort tragen sie jüngsten Untersuchungen der Forschungsanstalt für Waldökologie und Forstwirtschaft zufolge zu etwa zwei Dritteln zur gesamten antioxidativen Kapazität bei (RUCKTESCHLER, 2013). Vergleichbar dazu wurde beobachtet, dass die Gerbstoffe beispielsweise auch die antioxidativen Kapazitäten von Himbeeren und kriechender Mahonie substanziell erhöhen (DEIGHTON *et al.*, 2000; GRACE & LOGAN, 2000).

In den Blättern akkumulieren die Tannine allerdings wohl vor allem in der Zentralvakuole (GRACE & LOGAN, 2000). Demgegenüber sollten sich die Antioxidantien eigentlich dort finden, wo oxidativer Stress schaden kann, nämlich in den Chloroplasten und im Cytosol (POLLE *et al.*, 2006). Das Wasserstoffperoxid der peroxisomalen Photorespiration diffundiert jedoch

wohl nicht nur ins Cytosol, sondern auch in die Zentralvakuole, wo es von einer vakuolären Gujacoloxidase mit Gerbstoffen als Substrat entgiftet wird (GRACE & LOGAN, 2000).

Unbekannt ist in diesem Zusammenhang bisher,

- inwieweit die Gerbstoffgehalte in den Blättern und im Holz der Eichen korrespondieren,
- ob unter Wassermangel Gerbstoffe in den Eichen akkumulieren und
- ob die Gerbstoffe physiologisch auf ihre Umwelt reagieren oder genetisch geprägt sind.

Die Beantwortung dieser Fragen wird dazu beitragen, den Wert des Eichenholzes für die Kieferei auf einfache Weise einzuschätzen und den Anbau der Eichen unter den Bedingungen des Klimawandels abzusichern. Die Kieferei gehört zu den wichtigsten Abnehmern für wertvolles Eichenholz (RATHING, 2008, schriftliche Mitteilung). Mit wertbestimmend für das Eichenstammholz sind seine Gerbstoffgehalte (MAGA, 1989). Wäre es möglich, die Holzgehalte an Gerbstoffen im Vorhinein anhand der Blattgehalte einzuschätzen, so dürfte dies der Forstwirtschaft helfen, gezielt wertvolles Eichenholz zu produzieren.

Im Gegensatz zu anderen Baumarten dürften sich auch weiterhin große Teile von Rheinland-Pfalz trotz Klimawandels zumindest für die Traubeneiche gut eignen (VASCONCELOS *et al.*, 2013). Darüber hinaus können sich dem Eichenanbau im submontanen Bereich weitere Areale erschließen. Dementsprechend „dürften die Stiel- und Traubeneichen zu den Gewinnern des Klimawandels zählen“ (VON TEUFFEL, 2010). Dennoch wird derzeit empfohlen, beim Anbau von Eichen Herkünfte trocken-warmer Standorte gegenüber den autochthonen Bäumen zu forcieren (LÖSCHMANN, Email vom 15.02.2013). Die Kenntnis der Gerbstoffe im antioxidativen System der Eichen dürfte helfen, diese Praxis fundiert einzuschätzen.

Deshalb ist es geboten, den „neuen Blick auf die Gerbstoffe“ der Eichen zu vertiefen. Besonders für Rheinland-Pfalz als wichtigstem deutschen Eichenland ist dies eine wichtige Aufgabe der forstlichen Forschung.

5 Zusammenfassung

Für Rheinland-Pfalz haben die Eichenwälder eine besondere Bedeutung. Unter anderem liefern sie wertvolles Eichen-Stammholz, das in den vergangenen Jahren vor allem an die Küferei abgesetzt wurde. Die meisten Kunden kamen aus Frankreich, doch hat sich auch in Rheinland-Pfalz eine stetig wachsende Kundenwertkette zur Weinreifung in Barriques und Lagerfässern etabliert. Die Küfereien greifen vor allem auf das Eichenholz aus dem Pfälzerwald zurück, doch sind auch Produkte aus Hunsrück und Eifel und aus dem Bienwald beliebt. Auch wenn bisher noch kaum praktiziert, so wäre darüber hinaus denkbar, Fässer aus pfälzischen Edelkastanien zu bauen, ist diese Herkunft doch die mengenmäßig bedeutendste in Deutschland.

Allerdings liegen bisher noch keine systematischen Hinweise auf Herkunftsunterschiede der rheinland-pfälzischen Fasshölzer vor. Deshalb ist es ein Ziel der vorgelegten Studie, die Holzanatomie und –chemie der unterschiedlichen Fassholzherkünfte im Land vergleichend zu französischem Holz zu charakterisieren. Berichtet wurde immer wieder von signifikanten Regional- und Baumartenunterschieden hinsichtlich der Gerbstoffe und Whiskylactone. Die Gerbstoffe beeinflussen die Farbe und Haltbarkeit von Wein und die Whiskylactone sind die wichtigsten holzbürtigen Aromastoffe, die dem Wein einen Geschmack nach frischem Eichenholz/Vanille/Kokos verleihen. Über die Gründe solcher Regionaldifferenzen ist bisher noch wenig bekannt. Deshalb war es ein weiteres Ziel der Arbeit, einen Beitrag zur Ernährungs- und Klimaphysiologie der Gerbstoffe und Whiskylactone zu leisten.

Um die Arbeitsziele zu erreichen, wurde Fassholz aus dem Bienwald, dem Pfälzerwald, von der Mosel, aus den Lothringer Vogesen, aus Burgund, der Champagne und dem Pariser Becken beschafft. Das Holz wurde praxisüblich zu Rohdauben gespalten und zwei Jahre gereift. Die Reifung wurde mittels Holzfeuchte, Gesamtphenolen und Whiskylactonen untersucht. Die Stiel- und Traubeneichendauben waren nach zwei Jahren ausgereift, die Edelkastanien-dauben hätten auch noch längere Lagerperioden vertragen. Darüber hinaus wurden Holzproben aus dem Umgriff der rheinland-pfälzischen Eichen-Dauerbeobachtungsflächen gewonnen und zu ernährungs- und klimaphysiologischen Kennwerten in Beziehung gesetzt. Die ausgereiften Dauben und die Proben der Dauerbeobachtungsflächen wurden auf ihre Holzanatomie, sowie auf ihre Gehalte an Gerbstoffen und Whiskylactonen hin untersucht.

Unter allen Fassholzherkünften hatten die Eichen aus dem Pfälzerwald die engsten Jahrringe mit dem höchsten Frühholzanteil und die Edelkastanien eben dorthin die breitesten mit dem

geringsten Frühholzanteil. Obwohl sich die Fashölzer in dieser Hinsicht signifikant unterschieden, lagen sie in ihren apparenten Porositäten, das sind die unverthyllten Poren, nur tendenziell auseinander und glichen sich weitgehend in ihren Permeabilitäten. Offensichtlich beeinflusst der Jahrringbau die Mikrooxidation entgegen der bisherigen Anschauung kaum, so dass es überflüssig sein dürfte, die Jahrringbreite von Fassholz aus diesem Grunde zu beschränken.

Die verschiedenen Fasseichenherkünfte unterschieden sich in ihren Gehalten an Gesamtphenol, Ellagatanninen, darunter vor allem Castalagin und Vescalagin, weder hinsichtlich der Herkünfte noch hinsichtlich der Eichenarten signifikant voneinander. Im Gegensatz dazu waren die Edelkastaniendauben ca. doppelt so reich an Gerbstoffen wie die Eichendauben.

Auch wenn es zwischen den Herkünften keine systematischen Gerbstoffunterschiede gab, so ließen sich doch klimaphysiologische Hinweise zu den Gerbstoffen der Eichen gewinnen. Anders als zur Baumernährung zeigte sich eine merkliche Beziehung der Gerbstoffgehalte im Holz zur Standortsaridität. Anscheinend tragen die Eichengerbstoffe zur Baumabwehr von Trockenstress bei. Bekannt war bisher eher ihre Aufgabe als Biozid gegen Insekten und Pilze, während ihre antioxidative Kapazität kaum beachtet wurde.

In den Edelkastaniendauben ließ sich kein Whiskylacton nachweisen. Dieses Aroma gab es nur in den Eichendauben. Zwischen deutschen und französischen Eichenherkünften gab es in dieser Hinsicht keinen signifikanten Unterschied. Die Stieleichendauben waren in diesem Aroma etwa halb so kräftig wie die Traubeneichendauben. Zwischen den verschiedenen Herkünften gab es regionenweise Unterschiede. Einen Sonderfall stellen die Traubeneichen aus dem Pfälzerwald dar, die mit Gehalten, die eher denen amerikanischer Weißeichen gleichen, etwa doppelt so intensive Vanille- und/oder Kokosaromen aufweisen wie die aromareichsten anderen Herkünfte. Dies erklärt neben der räumlichen Nähe die Beliebtheit der Pfälzerwald Eichen bei französischen Küfereien. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung deutet sich an, dass die Anreicherung von Whiskylacton im Holz etwas mit der Standortshumidität zu tun haben könnte, während die Lactone wohl kaum auf die Baumernährung reagiert haben.

Die Untersuchung kommt zu dem Schluss, dass es nicht reicht, sich bei der Beschaffung von Fassholz mit der Baumart, Herkunft oder Jahrringbreite zu befassen. Vielmehr wird empfohlen, sich auch mit den Standorten zu befassen, von denen der Rohstoff stammt, will man jeweils dem Wein angepasste Fässer bauen. Erst dies gewährleistet, dass die Holznote aus Eichentanninen und –aromen den Wein individuell ergänzt.

6 Literatur

ABTEILUNG FÜR FORSTLICHE BIOMETRIE (Hrsg.) (1987): *Einführung in die forstliche Biometrie*. Freiburg: Universität. 95 S.

ARBEITSKREIS STANDORTSKARTIERUNG IN DER ARBEITSGEMEINSCHAFT FORSTEINRICHTUNG (Hrsg.) (1985): *Forstliche Wuchsgebiete und Wuchsbezirke in der Bundesrepublik Deutschland*. Münster-Hiltrup: Landwirtschaftsverlag. 170 S.

ARBEITSKREIS STANDORTSKARTIERUNG IN DER ARBEITSGEMEINSCHAFT FORSTEINRICHTUNG (Hrsg.) (1996): *Forstliche Standortsaufnahme*. Eching: IHW-Verlag & Verlagsbuchhandlung. 352 S.

ARFELLI, G., SARTINI, E., CORZANI, C., FABIANI, A. & NATALI, N. (2007): Impact of wooden barrel storage on volatile composition and sensorial profile of red wine. *Food Science and Technology International* **13**: S: 293-299.

AUER, J., RAWYHLER, A., DUMONT-BEBOUX, N., & HORISBERGER, D. (2007): Schweizer Barrique mit Ursprungsgarantie „Terroir Chêne“. *Schweizerische Zeitschrift für Obst- und Weinbau* **3/07**: S. 6-9.

BATE-SMITH, E. (1972): Detection and determination of ellagitannins. *Phytochemistry* **11**: S. 1153-1156.

BATE-SMITH, E. (1977): Astringent tannins of *Acer* species. *Phytochemistry* **16**: S. 1421-1426.

BAYERISCHE LANDESANSTALT FÜR WALD UND FORSTWIRTSCHAFT (Hrsg.) (2004): *Bayerische Waldklimastationen – Jahrbuch 2001*. Freising: Bayerische Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft. 131 S. + 1 CD.

BERGMANN, W. (1988): *Ernährungsstörungen bei Kulturpflanzen*. Stuttgart: Gustav Fischer Verlag. 761 S.

BINDER, G. (2008 A): *Barriqueweinherstellung Pfalz und Rheinland-Pfalz 2006*. Neustadt an der Weinstraße: Dienstleistungszentrum ländlicher Raum. 2 S.

BINDER, G. (2008 B): Stilmittel Holz in deutschen Weinen. *Deutsches Weinbau-Jahrbuch* **59**: S. 194-202.

BLIGNY, R. & DOUCE, R. (1983): Excretion of laccase by sycamore (*Acer pseudoplatanus* L.) cells. *Biochemical Journal* **209**: S: 489-496.

- BOSSHARD, H. (1974): *Holzkunde Band 2*. Basel und Stuttgart: Birkhäuser Verlag. 312 S.
- BRAUN, H. (1982): *Lehrbuch der Forstbotanik*. Stuttgart: Gustav Fischer Verlag. 257 S.
- BUBLINEC, E. (1992): The content of biogenic elements in forest tree species. *Lesnický časopis – Forestry Journal* **38**: S. 365-375.
- BÜCKING, M., JOCHUM, M., SCHUH, W. & VOGT, W. (2011): *3. Regionaler Waldbericht Rheinland-Pfalz*. Trippstadt: Forschungsanstalt für Waldökologie und Forstwirtschaft Rheinland-Pfalz. 161 S.
- BUNDESMINISTERIUM FÜR ERNÄHRUNG, LANDWIRTSCHAFT UND FORSTEN (Hrsg.) (1997): *Dauerbeobachtungsflächen zur Umweltkontrolle im Wald Level II*. Bonn: Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten. 148 S.
- BURGER, H. (1947): Holz, Blattmenge und Zuwachs. Die Eiche. *Mitteilungen der Schweizerischen Anstalt für das Forstliche Versuchswesen* **25**: S. 211-279.
- BURSCHEL, P. & HUSS, J. (1987): *Grundriss des Waldbaus*. Hamburg und Berlin: Verlag Paul Parey. 352 S.
- CANAS, S., LEANDRO, M., SPRANGER, M. & BELCHIOR, A. (1999): Low molecular weight organic compounds of Chestnut wood (*Castanea sativa* L.) and corresponding aged brandies. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* **47**: S. 5023-5030.
- CASTELLARI, M., PIERMATTEI, B., ARFELLI, G. & AMATI, A. (2001): Influence of aging conditions on the quality of red Sangiovese wine. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* **49**: S. 3672-3676.
- CHATONNET, P. (1999 A): Origines et Traitements des Bois en Tonnellerie. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin* **33**: S. 39-49.
- CHATONNET, P. (1999 B): Les Composés Aromatiques du Bois de Chêne Cédés aux Vins. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin* **33**: S. 81-91.
- CHATONNET, P., BOIDRON, J.-N., DUBOURDIEU, D. & PONS, M. (1994 A): Évolution des composés polyphénoliques du bois de chêne au cours de son séchage premiers résultats. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin* **28**: S. 337-354.
- CHATONNET, P., BOIDRON, J.-N., DUBOURDIEU, D. & PONS, M. (1994 B): Évolution de certains composés volatils du bois de chêne au cours de son séchage premiers résultats. *Journal International des Sciences de la vigne et du vin* **28**: S. S. 359-380.

- DEIGHTON, N., BRENNAN, R., FINN, C. & DAVIES, H. (2000): Antioxidant properties of domesticated and wild *Rubus* species. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **80**: S. 1307-1303.
- DUDT, J. & SHURE, D. (1994): The influence of light and nutrients on foliar phenolics and insect herbivory. *Ecology* **75**: S. 86-98.
- EIJKELKAMP (Hrsg.) (1983): *The air permeameter, for determining the air permeability of undisturbed soil samples*. Giesbeek, Niederlande: Eijkelkamp B. V. 11 S.
- ELLENBERG, H. (1986): *Vegetation Mitteleuropas mit den Alpen*. Stuttgart: Verlag E. Ulmer. 989 S.
- ENTWICKLUNGSGEMEINSCHAFT HOLZBAU (EGH) IN DER DGFH E. V. (Hrsg.) (1998): *Informationsdienst Holz Einheimische Nutzhölzer und ihre Verwendung*. München: Entwicklungsgemeinschaft Holzbau in der Deutschen Gesellschaft für Holzforschung. 51 S.
- FEHLOW, C. (2008): *Waldstandort – Eichenholz – Weinbereitung in Barriquefässern*. Geisenheim: Forschungsanstalt. <http://www.sigihiss.co/files/eno/Waldstandort%20-%20Eichenholz.pdf>. 5 S.
- FERNÁNDEZ-GARCÍA, B., CADAHÍA, E., CONDE, E. & GARCÍA-VALLEJO, M. (1996): Low molecular weight compounds in Spanish oak woods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **44**: S. 1507-1511.
- FERNÁNDEZ DE SIMÓN, B., CADAHÍA, E., CONDE, E. & GARCÍA-VALLEJO, M. (1998): Les ellagitannins dans les bois de chênes espagnols. *Journal scientifique de Techniques de la Tonnerie* **4**: S. 83-90.
- FERNÁNDEZ DE SIMÓN, B., CADAHÍA, E., CONDE, E. & GARCÍA-VALLEJO, M. (1999): Evolution of phenolic compounds of Spanish oak wood during natural seasoning. First results. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **47**: S. 1687-1694.
- FESSEL, F. (1951): Probleme beim Holzbiegen. *Holz als Roh- und Werkstoff* **9**: S. 56-62.
- FEUILLAT, F., HUBER, F. & KELLER, R. (1993): La porosité du bois de chene (*Quercus robur* L.; *Quercus petraea* Liebl.) utilisé en tonnellerie. Relation avec la variabilité de quelques caractéristiques physiques et anatomiques du bois. *Revue Française d'Œnologie* **142** Cahier scientifique: S. 5-19.
- FEUILLAT, F., BAKOUR, R., KELLER, R., HUBER, F., LEAUTE, B. & PUECH, J.-L. (2003): La variabilité du bois de murrain: Subir ou agir? *Revue des Œnologues* **109** novembre: S. 19-22.

- FLAK, W., SCHEIBLHOFER, H., SCHUSSER, M., SCHWANNINGER, M. & STINGL, R. (2006): Die Welt des Barrique – Herstellung und Ausbau. *Barrique – vom Baum zum Wein. Lignovisionen* 7: S. 9-43.
- FUDGE, A., ELSEY, G., HAYASAKA, Y. & WILKINSON, K. (2008): Quantitative analysis of β -D-glucopyranoside of 3-methyl-4-hydroxyoctanoic acid, a potential precursor to *cis*-oak lactone, in oak extracts using liquid chromatography-tandem mass spectrometry based stable isotope dilution analysis. *Journal of Chromatography A* **1215**: S. 51-56.
- GARCIA, R., SOARES, B., BARROCAS DIAS, C., COSTA FREITAS, A. & JOÃO CABRITA, M. (2012): Phenolic and furanic compounds of Portuguese chestnut and French, American and Portuguese oak wood chips. *European Journal for Food Research and Technology* **235**: S. 457-467.
- GARDE-CERDÁN, T. & ANCÍN-AZPILICUETA, C. (2006): Review of quality factors on wine ageing in oak barrels. *Trends in Food Science & Technology* **17**: S. 438-447.
- GAUER, J. & ALDINGER, E. (Hrsg.) (2005): Waldökologische Naturräume Deutschlands. *Mitteilungen des Vereins für Forstliche Standortskunde und Forstpflanzenzüchtung* **43**. 324 S.
- GLABASNIA, A. & HOFMANN, T. (2010): Structures and sensory activity of mouth-coating taste compounds formed by ellagitannin transformation during oak wood toasting used in barrel manufacturing. In: BLANK, I., WÜST, M. & YERETZIAN, C. (Hrsg.): *Expression of Multidisciplinary Flavour Science. Proceedings of the 12th Weurman Symposium*. Zürich: Institut für Chemie und Biologische Chemie. 623 S.: S. 280-283.
- GOUGEON, R., LUZIO, M., DE BOEL, A., FROMMBERGER, M., HERTKORN, N., PEYRON, D., CHASSAGNE, D., FEULLAT, F., CAYOT, P., VOILLEY, A., GEBEFÜGI, I. & SCHMITT-KOPPLIN, P. (2009): Expressing forest origins in the chemical composition of cooperage oak woods and corresponding wines by using FTICR-MS. *Chemistry A European Journal* **15**: S.600-611.
- GRACE, S. & LOGAN, B. (2000): Energy dissipation and radical scavenging by the plant phenyl propanoid pathway. *Philosophical Transactions of the Royal Society London B* **355**: S. 1499-1510.
- GUICHARD, E., FOURNIER, N, MASSON, G. & PUECH, J. (1995): Stereoisomers of β -methyl- γ -octalactone. I. Quantification in brandies as a function of wood origin and treatment of the barrels. *American Journal of Enology and Viticulture* **46**: S: 419-423.

- GÜNTHER, C. & MOSANDL, A. (1987): Stereoisomere Aromastoffe XV. Chirospezifische Analyse natürlicher Aromastoffe: 3-Methyl-4-Octanolid-, Quercus-, Whiskylacton“. *Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung* **185**: S. 1-4.
- HAGERMAN, A. (2011): *The Tannin Handbook*. Oxford (Ohio): Miami University. <http://chemistry.muohio.edu/hagerman>. 16.02.2012.
- HART, J. & HILLIS, W. (1972): Inhibition of wood-rotting fungi by ellagitannins in the heartwood of *Quercus alba*. *Phytopathology* **62**: S: 620-626.
- HASLAM, E. (2007): Vegetable tannins – Lessons of a phytochemical lifetime. *Phytochemistry* **68**: S. 2713-2721.
- HAUBER, J., SEEGMÜLLER, S., HUMMEL, R. (2008): Forst-Holz-Marktketten im Biosphärenreservat Pfälzerwald. *Annales Scientifiques de la Réserve de Biosphère Vosges du Nord Pfälzerwald* **14**: S. 157-178.
- HAUN, D. (2001): Pfälzer Eichen-Holz für edle Tropfen. *Holz-Zentralblatt* **127**: S. 502.
- HAYASAKA, Y., WILKINSON, K., ELSEY, G., RAUNKJÆR, M. & SEFTON, M. (2007): Identification of natural oak lactone precursors in extracts of American and French oak woods by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **55**: S. 9195-9201.
- JACOBSEN, C., RADEMACHER, P., MEESENBURG, H. & MEIWES, K. (2003): Gehalte chemischer Elemente in Baumkompartimenten Literaturstudie und Datensammlung. *Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme Reihe B* **69**. 84 S.
- JORDÃO, A., RICARDO-DA SILVA, J. & LAUREANO, O. (2007): Ellagitannins from Portuguese oak wood (*Quercus pyrenaica* Willd.) used in cooperage: Influence of geographical origin, coarseness of the grain and toasting level. *Holzforschung* **61**: S. 155-160.
- JOURDES, M., MICHEL, J., SAUCIER, C., QUIDEAU, S. & TEISSEDE, P.-L. (2011): Identification, amounts, and kinetics of extraction of C-glucosidic ellagitannins during wine aging in oak barrels or in stainless steel tanks with oak chips. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **401**: S. 1531-1539.
- KELLER, R. (1999): Les chênes dans le monde les chênes de tonnellerie en France: *Quercus petraea* et *Quercus robur*. *Journal International des Sciences de la vigne et du vin. Numéro hors série*: S. 7-28.

- KOLLMANN, F. (1955): *Technologie des Holzes und der Holzwerkstoffe. Zweiter Band*. Heidelberg: Springer-Verlag. 1.183 S.
- KRAMER, H. (1988): *Waldwachstumslehre*. Hamburg und Berlin: Verlag Paul Parey. 374 S.
- KRAMER, H. & AKÇA, A. (1982): *Leitfaden für Dendrometrie und Bestandesinventur*. Frankfurt am Main: J. D. Sauerländer's Verlag. 253 S.
- KRISPER, P., TIŠLER, V., SKUBIC, V., RUPNIK, I. & KOBAL, S. (1992): The use of tannin from chestnut (*Castanea vesca*). In: HEMINGWAY, R. & LAKS, P. (Hrsg.): *Plant Polyphenols*. New York: Plenum Press. 1053 S.: S. 1013-1019.
- LANDESFORSTEN RHEINLAND-PFALZ (Hrsg.) (2003): *Vorläufige Referenztafeln für die Forsteinrichtung*. Trippstadt: Forschungsanstalt für Waldökologie und Forstwirtschaft Rheinland-Pfalz. 56 S.
- LANDESFORSTEN RHEINLAND-PFALZ (Hrsg.) (2011): Forschungsanstalt für Waldökologie und Forstwirtschaft – Forschung an Dauerbeobachtungsflächen. <http://www.wald-rlp.de/index.php?id=3018>. Februar 2011.
- LANDESFORSTEN RHEINLAND-PFALZ (Hrsg.) (verschiedene Jahre): *Forsteinrichtungswerke der Forstämter Soonwald, Cochem, Hinterweidenthal, Kusel und Saarburg*. Neustadt: Zentralstelle der Forstverwaltung.
- LANDESFORSTVERWALTUNG RHEINLAND-PFALZ (Hrsg.) (1974): Anlage Produktionstypen (PT) und Produktionsziele (PZ). In: *Forsteinrichtungs-Anweisung für den Staats- und Körperschaftswald in Rheinland-Pfalz (FA 72)*. Mainz: Landesforstverwaltung. 23 S. + Anlagen.
- LANDESFORSTVERWALTUNG RHEINLAND-PFALZ (Hrsg.) (1998): Empfehlungen für die Auswahl geeigneter Herkünfte von forstlichem Saat- und Pflanzgut (Herkunftsempfehlungen) in Rheinland-Pfalz. *Aktuelle waldbauliche Richtlinien und Hinweise – Merkblatt Nr. 5*. 85 S.
- LEHMANN, G. (1988): Die Luftdurchlässigkeit als Weisermerkmal für die Tränkung und Trocknung von Holz. *Holztechnologie* **29**: S. 305-306.
- LETZEL, T. & GROSSE, S. (2011): *Charakterisierung der Ellagtannine im Holz rheinland-pfälzischer Eichen*. Trippstadt: Forschungsanstalt für Waldökologie und Forstwirtschaft. 8 S.
- LINWEAVER, H. & BURK, D. (1934): The determination of enzyme dissociation constants. *Journal of the American Chemical Society* **56**: S: 658-666.
- MAESEL, M. (2003): Pfälzer Fässer zwischen Rödersheim und Kapstadt. *Holz-Zentralblatt* **129**: S. 859, 862.

- MAGA, J. (1989): The contribution of wood to the flavour of alcoholic beverages. *Food Reviews International* **5**: S. 39-99.
- MASSON, E. & PUECH, J.-L. (2000): Incidence de différents modes de séchage en étuve sur les teneurs en ellagitannins et en composés volatiles de merrains de chêne sessile (*Quercus petraea* (Matt.) Liebl.). *Journal de Sciences et Techniques de la Tonnellerie* **6**: S. 39-58.
- MASSON, G., PUECH, J.-L. & MOUTOUNET, M. (1994): Localization of the ellagitannins in the tissues of *Quercus robur* and *Quercus petraea* woods. *Phytochemistry* **37**: S: 1245-1249.
- MASSON, G., MOUTOUNET, M. & PUECH, J. (1995 A): Ellagitannin content of oak wood as a function of species and of sampling position in the tree. *American Journal of Enology and Viticulture* **46**: S. 262-268.
- MASSON, G., GUICHARD, E., FOURNIER, N. & PUECH, J.-L. (1995 B): Stereoisomers of β -methyl- γ -octalactone. II. Contents in the wood of French (*Quercus robur* and *Quercus petraea*) and American (*Quercus alba*) oaks. *American Journal of Enology and Viticulture* **46**: S. 424-428.
- MASSON, E., BAUMES, R. & PUECH, J.-L. (2001): Comparison of direct and indirect methods of measuring the precursors of β -methyl- γ -octalactone and their application to the analysis of Sessile oak wood [*Quercus petraea* (Matt.) Liebl.]. *Journal of Chromatography A* **905**: S: 183-191.
- MAYER, R. (1958): Kronengröße und Zuwachsleistung der Traubeneiche auf süddeutschen Standorten. *Allgemeine Forst- und Jagdzeitung* **129**: S. 105-114, 151-163 & 191-201.
- MAYER, W., GABLER, W., RIESER, A. & KORGER, H. (1967): Die Isolierung von Castalagin, Vescalagin, Castalin und Vescalin. *Liebigs Annalen der Chemie* **707**: S. 177-181.
- MAYER, W., SEITZ, H., JOCHIMS, J., SCHAUERTE, K. & SCHILLING, G. (1971): Struktur des Vescalagins. *Liebigs Annalen der Chemie* **751**: S. 60-68.
- MAYER-WEGELIN, H. (1952): Furniereichen-Standorte. *Holz-Zentralblatt* **78**: S. 1773-1775.
- MILLER, D., HOWELL, G., MICHAELIS, C. & DICKMANN, D. (1992): The content of phenolic acid and aldehyde flavor components of White oak as affected by site and species. *American Journal of Enology and Viticulture* **43**: S. 333-338.
- MINISTERIUM FÜR LANDWIRTSCHAFT, WEINBAU UND FORSTEN (Hrsg.) (1980): *Hilfstafeln für die Forsteinrichtung*. Grünstadt: Druck und Verlag Emil Sommer. O. P.

- MINISTERIUM FÜR LANDWIRTSCHAFT, WEINBAU UND FORSTEN (Hrsg.) (o. J.): *Handelsklassen-sortierung für Rohholz (HKS-Rohholz)*. Mainz: Ministerium für Landwirtschaft, Weinbau und Forsten. 23 S.
- MÖBIUS, C. & GÖRTGES S. (1974): Phenolbestimmung für die Praxis. *Die Wein-Wissenschaft* **29**: S. 241-251.
- MOSANDL, A., KUSTERMANN, A., PALM, U., DORAU, H. & KÖNIG, W. (1989): Stereoisomeric flavor compounds. XXVIII. Direct chirospecific HRGC analysis of natural γ -lactones. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und –Forschung* **188**: S. 517-520.
- MOSEDALE, J. (1995): Effects of oak wood on the maturation of alcoholic beverages with particular reference to whisky. *Forestry* **68**: S. 203-230.
- MOSEDALE, J & SAVILL, P. (1996): Variation of heartwood phenolics and oak lactones between the species and phenolical types of *Quercus petraea* and *Quercus robur*. *Forestry* **69**: S. 47-55.
- MOSEDALE, J., CHARRIER, B., CROUCH, N., JANIN, G. & SAVILL, P. (1996 A): Variation in the composition and content of ellagitannins in the heartwood of European oaks (*Quercus robur* and *Quercus petraea*). A comparison of two French forests and variation with heartwood age. *Annales de Sciences Forestières* **53**: S. 1005-1018.
- MOSEDALE, J., CHARRIER, B. & JANIN, G. (1996 B): Genetic control of wood colour, density and heartwood ellagitannin concentration in European oak (*Quercus petraea* and *Q. robur*). *Forestry* **69**: S. 111-124.
- MOUTOUNET, M., MAZAURIC, J., SAINT-PIERRE, B. & HANOQO, J. (1998): Échanges gazeux des vins logés en barriques. *Journal scientifique de Techniques de la Tonnellerie* **4**: S. 115-129.
- NIEMETZ, R. & GROSS, G. (2005): Enzymology of gallotannin and ellagitannin biosynthesis. *Phytochemistry* **66**: S. 2001-2011.
- OFFICE NATIONAL DES FORÊTS (2008): Les ventes de bois des forêts publiques en 2007. *Revue Forestière Française* **LX**: S. 381-393.
- PENG, S., SCALBERT, A. & MONTIES, B. (1991): Insoluble ellagitannins in *Castanea sativa* and *Quercus petraea* woods. *Phytochemistry* **30**: S. 775-778.

- PHAN-HOANG, D., BLOCK, J., EDER, W., VON LÜPKE, B., MUTH, M., SCHUCK, J., SEIFERT, T. & SPIECKER, H. (2007): Eiche im Pfälzerwald. Trippstadt: *Mitteilungen der Forschungsanstalt für Waldökologie und Forstwirtschaft Rheinland-Pfalz* **63**. 150 S.
- POLLE, A., ALTMAN, A. & JIANG, X. (2006): Towards genetic engineering for drought tolerance in trees. In: FLADUNG, M. & EWALD, D. (Hrsg.): *Tree Transgenesis: Recent Developments*. Heidelberg: Springer Verlag. S. 275-296.
- POLLNITZ, A., JONES, G. & SEFTON, M. (1999): Determination of oak lactones in barrel-aged wines and in oak extracts by stable isotope dilution analysis. *Journal of Chromatography* **857**: S. 239-246.
- PRIDA, A., BOULET, J.-C., DUCOUSSO, A., NEPVEU, G. & PUECH, J.-L. (2006): Effect of species and ecological conditions on ellagitannin content in oak wood from an even-aged and mixed stand of *Quercus robur* L. and *Quercus petraea* Liebl. *Annals of Forest Science* **63**: S. 415-424.
- PRIDA, A., DUCOUSSO, A., PETIT, R., NEPVEU, G. & PUECH, J.-L. (2007): Variation in wood volatile compounds in a mixed oak stand: Strong species and spatial differentiation in whisky-lactone content. *Annales of Forest Science* **64**: S. 313-320.
- PUECH, J.L., FEUILLAT, F. & MOSEDALE, J. (1999): The tannins of oak heartwood: Structure, properties, and their influence on wine flavor. *American Journal of Enology and Viticulture* **50**: S. 469-478.
- REDL, G. (2002): Auswirkungen des Toastens von Holzfässern. *Der Winzer* **10/2002**: S. 16-19.
- REICHEL, L. & SCHWAB, A. (1942): Über Galloyl-Ellagsäuren. *Justus Liebig's Annalen der Chemie* **550**: S. 152-159.
- RENNENBERG, H., LORETO, F., POLLE, A., BRILLE, F., FARES, S., BENIWALL, R. & GESSLER, A. (2006): Physiological responses of forest trees to heat and drought. *Plant Biology* **8**: S. 556-571.
- RÉRAT, B. (2008): Französischer Holzmarkt wirft Fragen auf. *Holz-Zentralblatt* **134**: S. 1254.
- RICHTER, G. (1988): *Stoffwechselphysiologie der Pflanzen*. Stuttgart: Georg Thieme Verlag. 639 S.

- RUCKTESCHLER, N. (2013): *Antioxidative Kapazität verschiedener Eichenherkünfte. Praktikumsbericht zum externen Forschungspraktikum an der FAWF Trippstadt*. Kaiserslautern: Technische Universität. 25 S.
- RÜTHER, J. (2011): *Thermofazielle Interpretation des Permokarbons im Sprendlinger Horst*. Darmstadt: Technische Universität. 165 S. + Anhänge.
- SACHSSE, H. (1984): *Einheimische Nutzhölzer*. Hamburg und Berlin: Verlag Paul Parey. 160 S.
- SAUVAGEOT, F., TESSIER, C. & FEUILLAT, F. (2002): Variabilité (espèce, forêt, arbre, largeur, cernes et âge) de l'odeur du chêne français de tonnellerie (*Quercus robur* L., *Quercus petraea* Liebl.) étudiée par flairage de copeaux. *Annals of Forest Science* **59**: S: 171-184.
- SCALBERT, A. (1992): Tannins in woods and their contribution to microbial and decay prevention. In: HEMINGWAY, R. & LAKS, P. (Hrsg.): *Plant Polyphenols*. New York & London: Plenum Press. 1053 S.: S. 935-952.
- SCALBERT, A., MONTIES, B. & FAVRE, J.-M. (1988): Polyphenols of *Quercus robur*: Adult tree and *in vitro* grown calli and shoots. *Phytochemistry* **27**: S. 3483-3488.
- SCALBERT, A., MONTIES, B. & JANIN, G. (1989): Tannins in wood: Comparison of different estimation methods. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* **37**: S. 1324-1329.
- SCALBERT, A., DUVAL, L, PENG, S. & MONTIES, B. (1990): Polyphenols of *Quercus robur*L. II^a. Preparative isolation by low-pressure and high-pressure liquid chromatography of heart-wood ellagitannins. *Journal of Chromatography* **502**: S. 107-119.
- SCHEFFER, T. & COWLING, E. (1966): Natural resistance of wood to microbial deterioration. *Annual Review on Phytopathology* **4**: S. 147-170.
- SCHEFFER, F. & SCHACHTSCHABEL, P. (1979): *Lehrbuch der Bodenkunde*. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag. 394 S.
- SCHEIBLHOFER, H. (2006): Vergleich der sensorischen und analytischen Veränderungen von Rotwein durch den Ausbau in Barriques aus burgenländischer bzw. französischer Eiche. *Barrique – vom Baum zum Wein. Lignovisionen* **7**: S. 73-104.
- SCHMARR, H.-G., EISENREICH, W. & ENGEL, K.-H. (2001): Synthesis and analysis of thio-, thiono-, and dithio-derivatives of whisky lactone. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* **49**: S: 5923-5928.

- SCHMIDT, S., DENZEL, K., SCHILLING, G. & GROSS, G. (1987): Enzymatic synthesis of 1,6-Digalloylglucose from β -Glucogallin by β -Glucogallin: β -Glucogallin 6-O-Galloyltransferase from oak leaves. *Zeitschrift für Naturforschung* **42c**: S. 87-92.
- SCHRÖCK, H.-W. (1994): Kronenzustand auf Dauerbeobachtungsflächen in Rheinland-Pfalz. *Mitteilungen aus der Forstlichen Versuchsanstalt Rheinland-Pfalz* **28**. 229 S. + Anhang.
- SCHUSSER, M. & SCHWANNINGER, M. (2006): Barriqueerzeugung aus österreichischer und französischer Eiche – eine vergleichende Untersuchung. Teil 1: Einfluss von Anatomie, physikalischen Eigenschaften, Holz Trocknung und Toasting auf die Bearbeitungsqualität des Holzes für die Barriqueerzeugung. *Barrique – vom Baum zum Wein. Lignovisionen* **7**: S. 47-61.
- SCHUSSER, M., STICH, L. & SCHWANNINGER, M. (2006): Barriqueerzeugung aus österreichischer und französischer Eiche – eine vergleichende Untersuchung. Teil 2: Quantitative Betrachtung ausgewählter aromarelevanter Inhaltsstoffe des Eichenholzes. *Barrique – vom Baum zum Wein. Lignovisionen* **7**: S. 63-72.
- SEEGMÜLLER, S. (1991): *Einige Beziehungen zwischen dem Feinwurzelszustand und der Storchennestkrone bei der Weißtanne (Abies alba Mill.)*. Diplomarbeit. Freiburg: Albert-Ludwigs-Universität. 76 S.
- SEEGMÜLLER, S. (1998): *Über den Zusammenhang von Rohholzqualität, Wertschöpfung und Arbeitsintensität am Beispiel einiger Betriebe der Holzbe- und -verarbeitenden Industrie*. Trippstadt: Forschungsanstalt für Waldökologie und Forstwirtschaft Rheinland-Pfalz. 8 S.
- SINGLETON, V. (1974): Some aspects of the wooden container as a factor in wine maturation. In: WEBB, A. (Hrsg.): *Chemistry of Winemaking. Advances in Chemistry Series* **137**. S. 254-277.
- SNACKERS, G., NEPVEU, G., GUILLEY, E. & CANTAGREL, R. (2000): Variabilité géographique, silvicole et individuelle de la teneur en extractibles de chênes sessiles français (*Quercus petraea* Liebl.): polyphénols, octalactones et phénols volatils. *Annals of Forest Science* **57**: S. 251-260.
- SPILLMAN, P., SEFTON, M. & GAWEL, R. (2004): The effect of oak wood source, location of seasoning and coopering on the composition of volatile compounds in oak-matured wines. *Australian Journal of Grape and Wine Research* **10**: S. 216-226.
- STAATSMINISTERIUM DER FINANZEN, MINISTERIAL-FORSTABTEILUNG (Hrsg.) (1925): *Waldbauliche Grundsätze und Vorschriften für den Pfälzerwald. Mitteilungen aus der Staatsforstverwaltung Bayerns* **16**. 100 S.

- SWAN, J. (1993): What's best for barrels: air or kiln-drying? *Wines & Vines* **38**: S. 43-49.
- TSUKASA, H. (1988): The aroma components of oak woods and alcoholic beverages – The chemistry of whisky lactones -. *Koroyo / Nihon Koryo kyokao* **158**: S. 95-104.
- VASCONCELOS, A., MATTHES, U. & KONOLD, W. (2013): *Klima- und Landschaftswandel in Rheinland-Pfalz (KlimLandRP) – Methoden und Ergebnisse des Moduls Wald*. Freiburg: Albert-Ludwigs-Universität. Professur für Landespflege. In Vorbereitung.
- VIRIOT, C., SCALBERT, A., HERVÉ DU PENHOAT, C. & MOUTOUNET, M. (1994): Ellagitannins in wood of sessile oak and sweet Chestnut dimerization and hydrolysis during wood aging. *Phytochemistry* **36**: S: 1253-1260.
- VIVAS, N. (1997): *Manuel de Tonnellerie à l'Usage des Utilisateurs de Futaille*. Bordeaux: Édition Féret. 155 S.
- VIVAS, N., GLORIES, Y. & DONÈCHE, B. (1996): Réflexions sur le séchage naturel du bois de chêne destiné à la fabrication de barriques. *Annales Forestières Françaises* **XLVIII**: S. 348-352.
- VIVAS, N., ABSALON, C., BENOIST, F., VITRY, C., GRAZILLIER, S., DE REVEL, G. & BERTRAND, A. (2000): Les chênes européens: *Q. robur* L. et *Q. petraea* (Matt.) Liebl.: Analyse des potentialités œnologiques des différents massifs forestiers. *V^e Colloque des Sciences et Techniques de la Tonnellerie*: S. 31-37.
- VON TEUFFEL, K. (2010): Naturnaher Waldbau und Klimawandel. *Allgemeine Forstzeitschrift / Der Wald* **65** Heft 21: S. 33-36.
- WATERHOUSE, A. & TOWEY, J. (1994): Oak lactone isomer ratio distinguishes between wines fermented in American and French oak barrels. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* **42**: S. 1971-1974.
- WEIS, W. (2004): Trockenjahre beeinflussen Sickerwasserchemie und Bodenversauerung. *LWF Aktuell* **43**: S. 19-20.
- WELLENHOFER, W. (1948): *Untersuchungen über die Ursache der Eichenjohringschwankungen und Aufstellung einer langjährigen Spessarteichen-Johringschronologie*. Inauguraldissertation. München: Ludwig-Maximilians-Universität- 119 S.
- WIKIPEDIA (Hrsg.) 2011): *Burgund, Paris, Nordvogesen, Champagne*. www.wikipedia.org. 08.09.2011.

WILKINSON, K., ELSEY, G., PRAGER, R., TANAKA, T. & SEFTON, M. (2004): Precursors to oak lactone. Part 2: Synthesis, separation and cleavage of several β -D-glucoopyranosides of 3-methyl-4-hydroxyoctanoid acid. *Tetrahedron* **60**: S: 6091-6100.

Impressum

Herausgeber:

Zentralstelle der Forstverwaltung

Forschungsanstalt für Waldökologie und Forstwirtschaft Rheinland-Pfalz

Hauptstraße 16

D-67705 Trippstadt

Telefon: 0049-6306-911-0, Telefax: 0049-6306-911-200

E-Mail: zdf.fawf@wald-rlp.de

Internet: www.fawf.wald-rlp.de

Verantwortlich:

Der Leiter der Forschungsanstalt für Waldökologie und Forstwirtschaft Rheinland-Pfalz