

Farbentwicklung von Destillaten mit Holzkontakt

vorgelegt von
Diplom-Ingenieurin

Christine Höfer
geb. in Freising

von der Fakultät III - Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften
- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Lothar Kroh
Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Frank-Jürgen Methner
Gutachter: Prof. Dr. Stephan Drusch
Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Dirk Rehmann

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 22.02.2018

Berlin 2018

**Es ist nicht genug zu wissen,
man muss auch anwenden.
Es ist nicht genug zu wollen,
man muss auch tun.**

Johann Wolfgang von Goethe
aus: Wilhelm Meisters Wanderjahre

Danksagung

Meinen besonderen Dank möchte ich aussprechen

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dirk Rehmann, HSWT, für sein großes Engagement, die stete Unterstützung, sein Vertrauen und die persönliche und enge Betreuung meiner Promotion,

Herrn Prof. Dr.-Ing. Frank-Jürgen Methner, TU Berlin für die Übernahme der Betreuung dieser Arbeit, für das entgegengebrachte Vertrauen, die Offenheit und die vielen hilfreichen Ratschläge,

Herrn Prof. Dr. Stephan Drusch, TU Berlin für seine wertvollen und wichtigen Hinweise nicht nur zu Beginn meiner Promotionsarbeit, seine Unterstützung und für die Übernahme des Zweitgutachtens,

Herrn Prof. Dr. Anton Buchmeier, HSWT, für seine Bereitschaft zu konstruktivem Brainstorming zu statistischen Fragen und seinen freundlichen Beistand bei speziellen mathematischen Sachverhalten,

Herrn Markus Eder, Fa. Wilhelm Eder GmbH, für die informativen und freundschaftlichen Diskussionen, den aufschlussreichen Brancheneinblick, die sehr gute Zusammenarbeit und für die Vorbereitung und Zurverfügungstellung der Materialproben und deren detaillierten Spezifikationen,

Herrn Gerhard Liebl, Spezialitäten-Brennerei und Whisky-Destillerie Liebl GmbH, sowie der Firma Lantenhammer Destillerie GmbH & Co.KG für die Kooperationsbereitschaft und großzügige Probenbereitstellung aus Realfasslagerung,

allen Kollegen, Bachelor-Studenten und Praktikanten für die humorvolle und freundschaftliche Zusammenarbeit und Mitwirkung,

meinen Freunden für ihre Hilfe und den aufmunternden Zuspruch

und ganz herzlich danke ich
meiner ganzen Familie,

vor allem aber meinen Kindern für ihre Geduld und ihr Verständnis.

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die Auswirkungen von in der Praxis gängigen Variationen der Destillatlagerung in Holzfässern auf die Farbentwicklung dieser Getränke untersucht. Damit wird ein weit gespannter und differenzierter Beitrag zur Schließung der bestehenden Wissenslücke geleistet. Über die Einflüsse der Rahmenbedingungen Holzart, Fassgröße, Toasting oder Lagertemperatur hinaus werden die Ursachen und Ausprägungen individueller Abweichungen sowie die Prozesse und Kinetik der Farbentwicklung eingehend aufgezeigt und diskutiert. Aus den Ergebnissen können drei physikalisch-chemische Reaktionsmechanismen identifiziert werden, die die Farbentwicklung von Destillaten mit Holzkontakt beeinflussen und in komplexen Systemzusammenhängen wirken: Extraktion von färbenden Holzinhaltsstoffen aus einer variablen Matrix mit insbesondere durch das Toasting veränderten Eigenschaften, zweitens farbverändernde, simultan ablaufende Sekundärreaktionen im Holzextrakt und drittens die ausgeprägte Halochromie der farbaktiven Extraktstoffe. Es wird nachgewiesen, dass die Farbe von holzfassgelagerten Destillaten die hedonische Präferenz signifikant beeinflusst noch bevor Geschmacks- oder Geruchsunterschiede wahrgenommen werden können. Für Produzenten ist es daher von großer Bedeutung, eine genaue Prognose über die qualitative und quantitative Farbentwicklung bei Lagerung von Destillaten mit Holzkontakt aufstellen zu können. Aus einem teilvalidierten Greybox Modell werden die statistisch signifikanten Einflussgrößen abgeleitet und ihre Anteile an der Streuung der Farbwerte quantifiziert. Die Farbe von Pflaumendestillat mit Finishing in Kastanienholzfässern kann mit diesem Modell innerhalb des 95 % Konfidenzintervalls vorhergesagt werden. Zur exakten Farbprognose individueller Lagerkonstellationen mit Eichen- und Kastanienholz wird eine numerische Methode vorgestellt, die mit in der Praxis üblicherweise vorhandenen Softwarelösungen bewerkstelligt werden kann.

In this work the effects of commonly practiced variations of barrel maturation on the colour of distillates are investigated. This provides a broad and differentiated contribution to bridge the present lack of knowledge. Besides the impact of the parameters wood species, barrel size, toasting or storage temperature, the reasons and quantity of individual variance as well as the processes and kinetics of colour development are shown and discussed. Three physico-chemical mechanisms are identified to influence the colour development of alcoholic solutions with wood contact in a complex manner: The Extraction of dyeing extractives from a naturally variable matrix whose properties are particularly altered by toasting, secondly, there are simultaneously occurring, colour influencing subsidiary reactions of extracted substances, and in the third place, the wood extracts show a distinct halochromic behavior. The colour of spirits after wood contact significantly influences the spontaneous hedonic preferences prior than differences in odour or flavour are noticeable. Therefore, quantitative and qualitative prediction of colour development is very important for producers. Statistic significant predictors are identified with a partly validated grey-box model and their proportions on the variance of the colour values are quantified. With this model the colour of plum spirit finished in chestnut casks is predictable within the 95% confidence interval. For more exact colour prognosis of individual storage conditions with contact to oak and chestnut wood a numerical method is presented which could be performed in the field with usually available software.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	S.	9
2	Problemstellung	S.	12
3	Stand des Wissens	S.	13
4	Grundlagen	S.	18
4.1	Farbwahrnehmung, Farbräume, Farbmeterik	S.	18
4.1.1	Lichtquelle	S.	18
4.1.2	Objekt, Farbstoffe	S.	20
4.1.3	Beobachter	S.	22
4.1.4	CIELAB-Farbraum	S.	25
4.1.5	Farbabstandsberechnungen	S.	29
4.1.5.1	Große Farbabstände	S.	30
4.1.5.2	Kleine Farbabstände	S.	30
4.2	Werkstoff Holz	S.	35
4.2.1	Werkstoff Holz im Fassbau zur Lagerung alkoholischer Getränke	S.	35
4.2.2	Holz als anisotroper, kapillarporöser Werkstoff	S.	36
4.2.3	Extraktstoffe	S.	41
4.2.4	Extraktion, Extraktionskinetik	S.	46
5.	Zielsetzung	S.	47
6.	Lösungsweg	S.	48
7	Material und Methoden	S.	49
7.1	Literaturrecherche zum Stand des Wissens	S.	49
7.2	Eingesetztes Holzmaterial	S.	49
7.3	Probenvorbereitung, Versuchspläne und Versuchsdurchführung	S.	50
7.3.1	Simulationsversuch Nr. 1 - Extraktion mit Apfeldestillat	S.	50
7.3.1.1	Hedonische Präferenz bei visueller Beurteilung	S.	51
7.3.1.2	Dreieckstest auf Unterschied bei Verkostung	S.	52
7.3.2	Simulationsversuch Nr. 2 - Extraktion mit Neutralalkohol	S.	52
7.3.3	Extraktion von Eichenholzpartikeln mit Neutralalkohol	S.	55
7.3.4	pH-Abhängigkeit der Destillatfarbe	S.	55
7.3.5	Inkubation alkoholischer Holzextrakte ohne weiteren Holzkontakt	S.	56
7.3.6	Destillatproben aus Fasslagerung	S.	56
7.3.6.1	Pflaumendestillat aus Kastanienholzfässern	S.	56

Inhaltsverzeichnis

7.3.6.2	Getreidedestillat aus Fässern aus amerikanischer Weißbeiche	S.	56
7.3.7	Probenahme	S.	57
7.4	Analytik	S.	57
7.4.1	Farbmessung	S.	57
7.4.2	Trockenrückstand	S.	57
7.4.3	pH-Messung	S.	58
7.4.4	Darrgewicht	S.	58
7.4.5	Darrvolumen	S.	58
7.4.6	Holzfeuchte	S.	58
7.4.7	Theoretisch gefülltes Porenvolumen	S.	58
7.5	Statistik	S.	58
7.5.1	Software	S.	58
7.5.2	Signifikanzberechnung Farbabstand	S.	59
7.6	Aufstellen des dynamischen Greybox-Modells	S.	63
7.7	Software zur Entwicklung der numerischen Prognosemethode	S.	67
8	Ergebnisse	S.	68
8.1	Einfluss der Farbe von Destillaten nach Holzkontakt auf die spontane hedonische Präferenz von Fachleuten und Laien	S.	68
8.1.1	Inkubationen mit Eichenholz	S.	68
8.1.2	Inkubationen mit Akazienholz	S.	70
8.1.3	Inkubationen mit Maulbeerholz	S.	72
8.1.4	Vergleich der beliebtesten Proben der verschiedenen Holzarten	S.	74
8.1.5	Entscheidungsgrundlage für die spontane hedonische Präferenz	S.	75
8.1.6	Test auf Unterschied bei Verkostung der beliebtesten Proben	S.	78
8.2	Absorptions- und Transmissionsspektren ethanolischer Holzextrakte	S.	79
8.2.1	Inkubationen mit Eichenholz	S.	79
8.2.2	Inkubationen mit Kastanienholz	S.	80
8.2.3	Inkubationen mit Akazienholz	S.	81
8.2.4	Inkubationen mit Maulbeerholz	S.	82
8.3	Farbentwicklung von Ethanol 60% v/v bei Holzkontakt - Simulationsversuch 2	S.	83
8.3.1	Variation Toasting	S.	83
8.3.1.1	Inkubationen mit Eichenholz	S.	83
8.3.1.2	Inkubationen mit Kastanienholz	S.	86
8.3.1.3	Inkubationen mit Akazienholz	S.	89
8.3.1.4	Inkubationen mit Maulbeerholz	S.	92
8.3.1.5	Vergleich der Holzarten bei gleicher Toastingstufe	S.	95
8.3.2	Variation Oberflächen-Volumenverhältnis	S.	100
8.3.2.1	Inkubationen mit Eichenholz	S.	100
8.3.2.2	Inkubationen mit Kastanienholz	S.	103

8.3.2.3	Inkubationen mit Akazienholz	S.	106
8.3.2.4	Inkubationen mit Maulbeerholz	S.	109
8.3.3	Variation der Inkubationstemperatur	S.	112
8.3.4	Simulation Mehrfachbelegung	S.	116
8.4	Kinetik der Farbentwicklung	S.	124
8.5	Gesamtsumme der erzielten Farbabstände	S.	128
8.5.1	Simulation Mehrfachbelegung	S.	128
8.5.2	Variation Toasting	S.	129
8.5.3	Variation Oberflächen-Volumenverhältnis	S.	130
8.5.4	Variation der Inkubationstemperatur	S.	131
8.6	Extraktion von Holzinhaltsstoffen	S.	132
8.6.1	Zusammenhang Menge an gelösten Holzinhaltsstoffen - Farbabstand	S.	132
8.6.2	Zusammenhang Menge an gelösten Holzinhaltsstoffen - pH-Wert	S.	135
8.7	Farbänderungen ethanolischer Holzextrakte durch pH-Änderung	S.	140
8.7.1	Einfluss von pH-Anhebung auf die Transmissionspektren	S.	141
8.7.2	Farbänderung durch pH-Anhebung	S.	144
8.8	Zusammenhang von Holztränkung und von Matrixeffekten mit der Extraktion von Holzinhaltsstoffen	S.	150
8.9	Reproduzierbarkeit der Farbentwicklung von ethanolischen Holzextrakten bei Umgehen von Matrixeffekten	S.	153
8.10	Autogene Farbveränderung von ethanolischen Holzextrakten nach Beenden des Holzkontakts	S.	155
8.11	Dynamisches Greybox-Verhaltensmodell zur Beschreibung der Farbentwicklung von ethanolischen Lösungen (60 % v/v) bei Holzkontakt in praxisüblichen Variationen, Extraktion und Bewertung signifikanter Einflussgrößen	S.	158
8.11.1	Greybox-Modell für Inkubationen mit Eichenholz	S.	158
8.11.2	Greybox-Modell für Inkubationen mit Kastanienholz	S.	165
8.11.3	Greybox-Modell für Inkubationen mit Akazienholz	S.	169
8.11.4	Greybox-Modell für Inkubationen mit Maulbeerholz	S.	173
8.12	Lagerung von Pflaumendestillat in Kastanienholzfässern	S.	176
8.12.1	Farbentwicklung	S.	176
8.12.2	Extraktions- und Farbabstandskinetik	S.	178
8.12.3	Validierung des Greybox-Modells	S.	180
8.13	Numerische Methode zur Vorhersage der individuellen Farbentwicklung beim Finishing von Destillaten durch Kontakt mit Eichenholz (Quercus robur) und Kastanienholz (Castanea sativa) im CIELAB Farbraum	S.	182
8.13.1	Anforderungen an das Prognosetool	S.	182
8.13.2	Farbprognose im Gültigkeitsbereich	S.	183
8.13.3	Anwendbarkeit der numerischen Prognosemethode auf Mehrfachbelegungen und andere Holzarten	S.	188

9	Diskussion	S.	190
9.1	Hedonische Präferenz aufgrund der Destillatfarbe	S.	190
9.2	Farbentwicklung von Destillaten mit Holzkontakt	S.	191
9.2.1	Wirkung des Toastings	S.	192
9.2.2	Wirkung des Oberflächen-Volumenverhältnisses (Fassgröße)	S.	194
9.2.3	Wirkung von Mehrfachbelegung	S.	195
9.3	Kinetik der Farbentwicklung und zugrunde liegende, holzabhängige Mechanismen	S.	196
9.4	Zusammenhang Matrixstabilisierung durch Hitzeeinwirkung und Färbekinetik	S.	199
9.5	Autogene Färbung von Holzextrakten als Sekundärprozess	S.	199
9.6	Ursachen der Varianz von Farbentwicklung bei Versuchswiederholungen	S.	200
9.7	Bedeutung des pH-Wertes für die Farbe von ethanolischen Holzextrakten	S.	202
9.8	Aussagen des Greybox-Modells	S.	203
9.9	Bewertung der numerischen Lösung zur probenindividuellen Farbprognose	S.	204
10	Ausblick	S.	205
11	Zusammenfassung	S.	206
12	Literaturverzeichnis	S.	209
13	Abbildungsverzeichnis	S.	224
14	Tabellenverzeichnis	S.	233
15	Abkürzungsverzeichnis	S.	237
16	Veröffentlichungsliste	S.	240
17	Anhang	S.	241

1 Einleitung

Die Verwendung von Holzfässern als Lager- und Transportgefäß für Getränke hat eine lange Tradition. Bereits im ersten Jahrtausend v.C. nutzten keltische Stämme in Nordeuropa Holzgefäße als Behältnis für feste und flüssige Lebensmittel [1] (Abb. 1).



Abbildung 1: Ein im Moorboden konserviertes, 3000 Jahre altes Butterfass aus Eichenholz, ca. einen Meter lang, wurde 2009 nahe der Stadt Gilltown, Irland entdeckt [2].

Zur Zeit der Römer wurde die bis heute übliche Bauweise mit Dauben entwickelt, zuvor wurden Baumstämme ausgehöhlt und mit Deckeln verschlossen [3].

Zunächst als Verfahren zur Herstellung von Essenzen und Arzneien verwendet, wurde die Technik der Destillation durch die Araber nach Europa gebracht. Johannes H. Moritz von Poppe berichtet 1837, dass in Europa erste Destilliergerätschaften bereits in den ersten sechs bis sieben Jahrhunderten n.C. verwendet und beschrieben wurden. Von den Modenesern Anfang des 14. Jahrhunderts zunächst nur unter Alchemisten im südlichen Deutschland verbreitet, gewann Branntwein auch hierzulande in der Bevölkerung schnell größere Bedeutung als verjüngendes und lebensverlängerndes Getränk. Es entwickelte sich daraufhin ein schwunghafter, internationaler Handel mit Destillaten, die hauptsächlich in Klöstern produziert wurden. Als Hauptexporteur galt Italien, vor allem Venedig [4, 5]. Das Holzfass als Transportverpackung war aufgrund seiner Vorteile gegenüber Tongefäßen in Bezug auf Bruch und Handhabung unzweifelhaft das Gefäß der Wahl. Abbildung 2 zeigt die praktizierte Destillationstechnik in Ägypten Ende des 18. Jahrhunderts.



Abbildung 2: Destillationstechnik in Ägypten Ende des 18. Jahrhunderts [6].

Wann sich das Bewusstsein für die Destillatreifung im Holzfass einstellte, lässt sich historisch nicht genau belegen. Man geht davon aus, dass z.B. die Whiskys im 18. und 19. Jahrhundert noch ohne definierte Lagerdauer konsumiert wurden [7]. Oppenheimer beschreibt 1908 die positiven Wirkungen der Holzfasslagerung auf die sensorische Güte von Destillaten [5]. Praktische Transportfässer wurden schließlich als funktionale Reifebehältnisse verstanden.

Die Reaktionen, die während der Lagerung von Destillaten in Holzfässern ablaufen, betreffen sowohl Substanzen des Destillats als auch die Extraktstoffe aus dem Holz. Sie können als Oxido-Reduktionen, Veresterungen, Maillard Reaktionen, Polymerisationen und Kondensationsreaktionen kategorisiert werden. Davon kommen den Oxido-Reduktionen die größte Bedeutung zu [8]. Der Reifungsprozess führt bezüglich Geruch und Geschmack zu verbesserten sensorischen Qualitäten, was in verschiedenen Studien beschrieben wurde [9 - 12].

Die Migration von Holzinhaltsstoffen in das Destillat, vornehmlich der sogenannten Extraktstoffe, trägt wesentlich zu der sensorischen Charakteristik des Endproduktes bei. Neue Eigenschaften sowohl in Farbe als auch in Geruch und Geschmack zeichnen das Destillat nach Holzfasslagerung aus [13 - 17]. Je nach verwendeter Holzart färben die Holzextraktstoffe das Destillat z.B. braun, goldbraun, rötlich oder gelblich [11, 15, 18, 19].

Die Farbe von Lebensmitteln spielt eine entscheidende Rolle für die Akzeptanz eines Produktes, sie löst eine Erwartungshaltung an den Geschmack des Lebensmittels aus und nimmt Einfluss auf hedonische Entscheidungen [20-27]. Evolutionär betrachtet war die Entwicklung des Farbsehens und die Interpretation von Farbinformationen von größter Bedeutung für die Nahrungssuche gewesen, um auf Frische, Reife, Verderb oder mögliche Giftigkeit von Früchten und Blättern zu schließen [28, 29].

Die Wirkung der Intensität von Farbe auf den Geschmackssinn ist vielfältig. So verschiebt sie die Wahrnehmungsschwelle von Aromen, verändert die Intensitätsbewertung des Attributs „süß“ und relativiert die Bedeutung von Aromakonzentrationen bei der Präferenz von Lebensmitteln [30-32]. Clydesdale folgert aus Untersuchungen mit Panelisten unterschiedlicher Altersgruppen, dass die Wirkung von Farbe auf die sensorische Wahrnehmung auch auf erlernten Assoziationen beruht und deshalb in einer komplexen, schwer zu quantifizierenden Interaktion mit psychologischen und physiologischen Entscheidungen zur Wahl oder Präferenz von Lebensmitteln steht [21]. Eigene Untersuchungen mit verschieden gefärbten Destillaten zeigen, dass auch in dieser Produktgruppe die Farbe für die spontane hedonische Präferenz des Panels entscheidend ist [33, 34].

Bei der sensorischen Bewertung steht das Attribut Farbe oder allgemeiner das optische Erscheinungsbild von Lebensmitteln gleichberechtigt neben Geruch, Geschmack, Haptik und Textur [22, 23, 35]. Eine differenzierte Bewertung der Farbe, wie sie bei den anderen Attributen in sensorischen Lebensmittelanalysen üblich ist, findet jedoch vergleichsweise selten statt. Aufgrund der komplexen Zusammenhänge und der vielfältigen Einflüsse bei der Entstehung eines Farbeindrucks stellt eine objektive Messung der Farbe oder von Farbveränderungen von Lebensmitteln eine besondere Herausforderung dar.

Auch in der Thematik der Holzfasslagerung von Destillaten beschränkt man sich sowohl in der Praxis als auch in der wissenschaftlichen Literatur zumeist auf deskriptive Bewertungen der Farbe, die einen Eindruck, Tendenzen oder Vergleiche wiedergeben (z.B. [11, 15, 19, 36-41]).

2 Problemstellung

Es liegen nur wenige systematische, wissenschaftlich fundierte Erkenntnisse über die Einflüsse verschiedener Hölzer, Lagerdauern oder verschiedener Toastingstufen auf die Farbentwicklung in Destillaten vor. Selbst bei Herstellern von Holzreifefässern wie auch in der Spirituosenindustrie ist hauptsächlich empirisches Wissen über die erwartungsgemäße Richtung und Intensität der Farbentwicklung von eingelagerten Destillaten vorhanden [42, 43]. Untersuchungen zur Extraktion von Holzinhaltstoffen durch Ethanol-Wassergemische oder Destillate wurden angestellt und teilweise Extraktionsmodelle aufgestellt, allerdings bezogen auf sensorisch wirksame Moleküle hinsichtlich Geruch und Geschmack oder auf Konzentrationen einzelner Leitsubstanzen. Die Farbe wird nur in wenigen Arbeiten und häufig nur ergänzend z.B. photometrisch durch Messung bei einer Referenzwellenlänge bestimmt [10, 11, 14, 19, 41, 44 – 52].

Bei vielen hochprozentigen Alkoholika ist der Zusatz von Zuckercouleur zur Einstellung der Produktfarbe gesetzlich zugelassen, nicht jedoch bei der Produktkategorie „Brand“ (engl. Fruit Spirit) im Geltungsbereich der Europäischen Spirituosenverordnung [53] bzw. Fruit Brandy in USA [54]. Allein in Deutschland bestehen derzeit ca. 20.000 Kleinbrennereien [55, 56], die Brände herstellen. Diese innerhalb der Spirituosen als qualitativ hochwertig eingestufte Produktklasse kann im Holzreifefass gelagert werden, darf jedoch nicht mit Farbstoffen oder Zuckercouleur nachgefärbt werden [53].

Im Zuge der Beendigung der Subventionierung des Alkoholabsatzes in Deutschland Ende 2017 sind die Brennereien gezwungen, ihre Produkte ab 2018 ausschließlich selbst zu vermarkten. Zur Ausweitung des Produktportfolios im Hochpreissektor „Brände“ kann die Option der bisher unterrepräsentierten Holzfasslagerung eingesetzt werden. Es ist daher zu erwarten, dass in Zukunft holzfassgelagerte Brände vermehrt als zusätzliche Produktvariante von Interesse sein werden. Anders als bei großen Herstellern besteht bei Kleinbrennereien aufgrund der begrenzten Chargengrößen kaum die Möglichkeit, die Farbe durch Verschnitt mehrerer Fässer oder ein spezielles Fassmanagement einzustellen. Mit dieser Arbeit sollen erste systematische Erkenntnisse bereitgestellt werden, welche Parameter die Kinetik und Richtung der Farbentwicklung von holzfassgelagerten Destillaten beeinflussen.

3 Stand des Wissens

Rodriguez-Solana et. al (2014) charakterisiert die phenolischen Komponenten und die Farbe von Holzfass-gelagerten Orujo (nordspanischer Tresterbrand) in Abhängigkeit von der eingesetzten Eichenspezies [19]. Die untersuchten Handelsproben mit verschiedenen Alkoholgehalten zwischen 38,7 % bis 50 % waren gemäß Herstellerangaben zwischen 13 und 144 Monate in Fässern aus den Hölzern von *Quercus petraea* (Stieleiche), *Quercus robur* (Traubeneiche) und *Quercus alba* (Weißeiche) gereift. Zur Beurteilung der Farbe wurden die Parameter Colour Intensity (CI) und Hue (h) in Anlehnung an eine Methode zur Farbbewertung von Rotwein eingeführt und spektral-photometrisch bestimmt. Dabei definiert sich CI hier als Summe der Absorptionen bei 420 nm, 520 nm und 620 nm aus verdünnten oder unverdünnten Proben. Der Wert h wird aus dem Quotienten aus der Absorption bei 420 nm zur Absorption bei 520 nm errechnet. Er stellte fest, dass die Produktproben aus *Quercus robur*, Ursprung Galicien (Spanien) signifikant höhere CI-Werte als Proben aus Fässern amerikanischen *Quercus alba*-Fässern aufwiesen. Von allen verglichenen Holzarten erreichte die Orujo-Probe aus *Quercus robur*, Ursprung Limousin (Frankreich) den signifikant niedrigsten h-Wert. Allerdings hatten diese Produkte auch den kürzesten Holzkontakt aller verglichenen Destillate, nämlich 13 und 16 Monate. Bei der sensorischen Bewertung wurden für die visuellen Eindrücke die Deskriptoren „Farbe“, „Helligkeit“ und „Transparenz“ verwendet. Auch hier wurde Orujo aus galicischen *Quercus robur*-Fässern als am stärksten farbig bewertet und Proben aus *Quercus alba*-Fässern erreichten die niedrigsten Intensitäten im Deskriptor „Farbe“ bei ähnlicher Lagerdauer im Holzfass (72 Monate bei *Quercus alba* bzw. 72 und 60 Monate bei *Quercus robur* (Galicien)).

Schwarz et. al (2011) untersuchte die Gehalte von Polyphenolen in Brandy de Jerez, einem spanischen Weindestillat mit traditioneller Kaskadenreife in Holzfässern, während eines Reifeabschnittes von zwei Jahren [57]. Bei dem speziellen Herstellungsverfahren des Brandy de Jerez werden über mehrere Jahre Teile des Inhalts eines Fasses mit jeweils älteren Inhalten anderer Fässer verschnitten und weiterer Fassreife unterzogen, bis die gesamte Kaskade durchlaufen ist. Eingesetzt werden Eichenholzfässer, die mit Sherry vorbelegt waren. Alle untersuchten Proben wurden vor der in diesem Produkt zur Standardisierung der Farbe üblichen Zugabe von Zuckerkulör gezogen. Die Farbwerte L^* , a^* und b^* wurden mittels Spektralphotometer über den Wellenlängenbereich von 380 – 770 nm ermittelt. Ein Vergleich von zusammengefassten Proben aus dem Kaskadenanfang (junge Proben; „Solera Gran Reserva“), aus der Mitte („Solera Reserva“) und am Ende der Lagerkaskade (älteste Proben; „Solera“) ergab, dass sich diese Probenkategorien in allen ermittelten Farbparametern signifikant unterscheiden. Erwartungsgemäß zeigten die ältesten Proben den niedrigsten L-Wert, also die dunkelste Farbe. Gegenüber jüngeren Proben am Beginn der Kaskade verschob sich der Buntton (Hue) bei längerer Lagerdauer in Richtung gelb-braun. Der Wert Chroma verringerte sich mit der Lagerdauer im Zusammenhang mit der Veränderung des Hue. Schwarz et al. folgern aus ihren Erkenntnissen, dass die Farbe ein wichtiges Diskriminanzmerkmal zur Bestimmung des Alters von Brandy de Jerez ist.

De Rosso et al. (2009) charakterisieren und vergleichen die von einem Modelwein und einem Modeldestillat extrahierten flüchtigen Extraktstoffe und Polyphenole aus ungetoasteten Holzchips von Akazie, Kastanie, Kirsche, Maulbeere und Eiche, gewonnen aus Dauben, die ein 2- bis 3-jähriges, natürliches Seasoning durchlaufen hatten [15]. In ihrer Arbeit beschreiben sie die Farbe von alkoholischen Extrakten der verschiedenen Hölzer. Angesetzt wurden 30 g Holzchips mit 500 ml eines 50 %igen Ethanol/Wassergemisches. Nach 6 Inkubationstagen erfassen die Autoren die Farben der Extrakte von Eichen- und Kastanienholz als hellgelb und den Extrakt von Kirschbaum als rötlich-gelb. Maulbeerholz und Akazienholz induzierten eine gelbe Färbung in verschiedenen Farbtönen.

Die Arbeitsgruppe von A. Pedro Belchior greift verschiedene Fragestellungen auf, die in Versuchen mit bis zu drei Jahren Laufzeit bearbeitet werden:

Die Farbentwicklung von portugiesischem Weinbrand aus der Region Lourinha untersuchte Canas (2000) während der ersten drei Reifejahre in Fässern aus verschiedenen Hölzern und variierten Toastinggraden [58]. Die Proben wurden nach einem, zwei und drei Jahren Lagerung gezogen. Eingesetzt waren Fässer aus Kastanie, portugiesischer, französischer (Limousin und Allier) sowie amerikanischer Eiche, jeweils in den Toastingstufen light, medium und forte. Canas zeigte, dass über die spektrophotometrisch ermittelten Farbwerte L^* , a^* und b^* sowie mit C^* (siehe dazu Kapitel 6, Grundlagen) eine Unterscheidung sowohl der Holzarten, der Toastingstufen und auch des Alters möglich ist. Die Proben aus Fässern aus amerikanischer Eiche zeigten die geringste Einfärbung wohingegen die Fässer aus Kastanienholz die dunkelsten und intensivst gefärbten Proben hervorbrachten. Die Toastingstufe light bewirkt nach Canas die schwächste und die Toastingstufe forte die stärkste Färbung der Destillate.

Den Einfluss der Holzgattung sowie der Art des Holzkontaktes von Brandy auf das sensorische Profil und die Konzentration ausgesuchter Geruchsstoffe untersuchen Caldeira et al. (2010) [11]. Sie inkubierten portugiesischen Weinbrand aus der Region Lourinha mit einer Alkoholkonzentration von 78,7 % über einen Zeitraum von 6 Monaten in 40 l Edelstahltanks mit Holzstäbchen (Staves) und Holzplättchen (Tablets) und verglichen dies mit einer Lagerung im 650 l Holzfass. Die eingesetzten Holzalternativprodukte waren auf das Oberflächen-Volumenverhältnis eines 650 l Fasses normiert. Caldeira et al. verwendeten portugiesische Edelkastanie (*Castanea sativa* Mill.) und französische Limousin-Eiche (*Quercus robur*) mit starkem Toasting. Die Proben wurden vor der Verkostung auf einen Alkoholgehalt von 40% v/v eingestellt und dem geschulten Panel in 30 ml Portionen in Weinverkostungsgläsern gereicht. Die Beleuchtung erfolgte mit einer weißen Lichtquelle.

Bei der sensorischen Gegenüberstellung von Kastanie und Eiche zeigen die Proben, die mit Kastanie inkubiert waren, höhere Intensitäten in dem als topasfarben bezeichneten Attribut und niedrigere Intensität in der Beschreibung strohgelb als bei Lagerung in Eiche. Caldeira et al. bezeichnen die Farbbewertung der Proben mit Kontakt zu Kastanienholz als reifere Farbe, da sie in vorangegangenen Studien belegten, dass sich dieses Intensitätsverhältnis von topasfarben zu strohgelb allgemein nach längerer Lagerdauer einstellt [58].

Ein Vergleich nach der Art des Holzkontaktes ergab, dass die fassgelagerten Proben vom Sensorikpanel die höchste Intensität des Attributes „goldfarben“ und die niedrigste für topasfarben und grünlich zugeordnet bekamen.

Canas et al. (2009) [59] verwenden denselben Versuchsaufbau wie Caldeira (2010) [11] und ermittelt die Farbwerte L^* , a^* , b^* und die Sättigung C^* während der Lagerdauer von einem Jahr mittels Spektralphotometer über den Wellenlängenbereich 380 bis 770 nm (vgl. Abb. 3 a-d) sowie Trockenextrakt und Gesamtpolyphenolgehalt aus den verschiedenen Ansätzen. Nach einer Lagerzeit von einem Jahr stellt Canas fest, dass die Holzplättchen (T), eine dunklere Farbe des Destillats (L^* am niedrigsten) als Staves (S) oder das Fass (B) bewirken (Abb. 3a). Auch weisen die mit den Holzplättchen gelagerten Proben die intensivste Farbe auf (C^* am höchsten) verglichen mit Staves oder Fass-lagerung (Abb. 3b). Den Abbildungen 3a-d wird weiterhin entnommen, dass bei den untersuchten Arten des Holz-Destillat-Kontakts nach 3 Monaten eine Verlangsamung der Farbentwicklung eintritt. Eine Ausnahme hiervon bildet nach Canas der a^* -Wert des im Fass gelagerten Destillats (Abb. 3c).

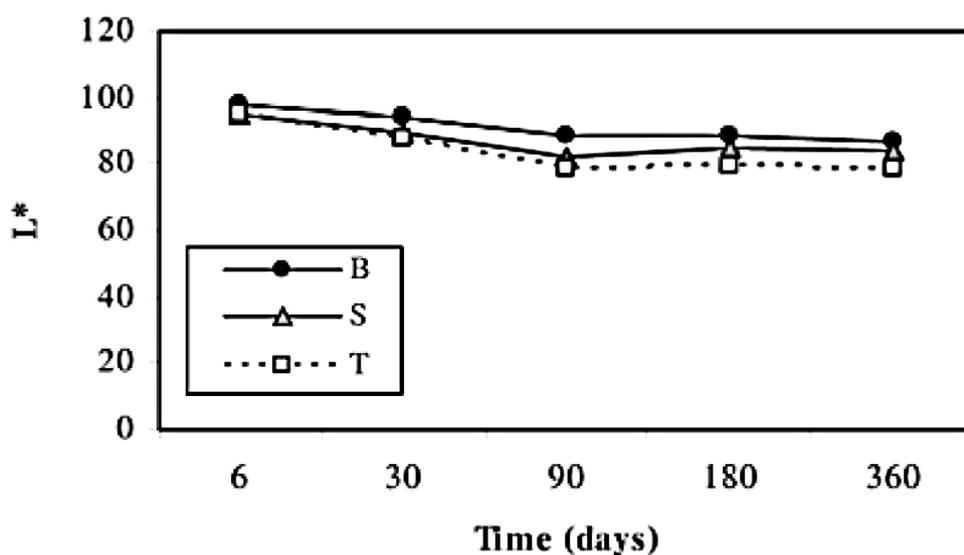


Abb. 3a

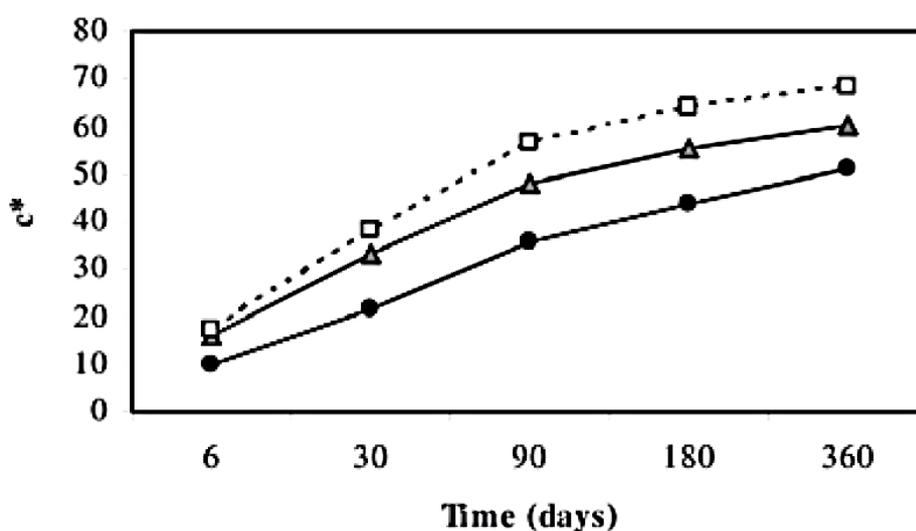


Abb. 3b

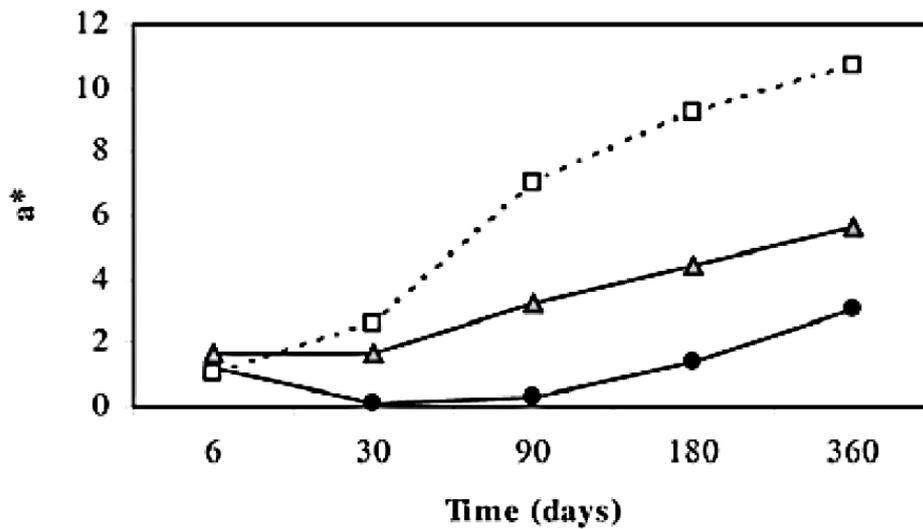


Abb. 3c

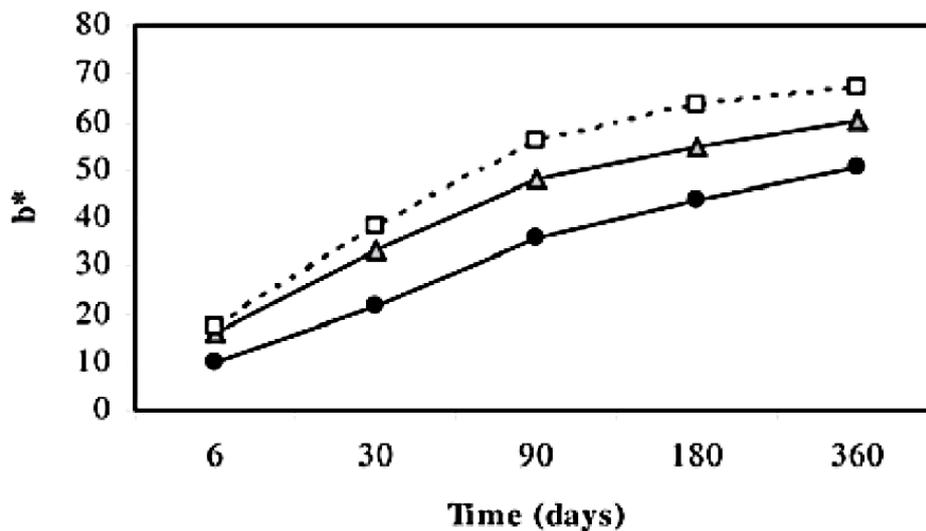


Abb. 3d

Abbildung 3 a-d: Ergebnisse der Farbmessung von Canas et al. (2009). Entwicklung der L*-, C*-, a*- und b*-Werte bei Inkubation von portugiesischem Weinbrand in 40 l Edelstahltanks mit Holzstäbchen (Staves) und Holzplättchen (Tablets) bzw. Lagerung im 650 l Holzfass (Eichen- und Kastanienholz) [59].

Der Einfluss der Holzgattung (Kastanie oder Eiche) wird in dieser Arbeit nicht diskutiert. Entgegen früherer Ergebnisse der Arbeitsgruppe konnte eine positive Korrelation der Farbentwicklung mit dem Trockenextrakt oder dem Gesamtpolyphenolgehalt in dieser Versuchsanordnung nicht nachgewiesen werden. Canas et al. vermuten, dass bei der Farbentwicklung weitere Substanzen involviert sind, die nicht über diese Summenparameter quantifiziert werden.

In ähnlicher Konstellation untersuchen Cruz et al. (2012) die Unterschiede zwischen Holzfasslagerung (650 l) und Tanklagerung mit Holzstaves im industriellen Maßstab (3000 l) bei der Lagerung von portugiesischem Weinbrand aus der Region Lourinha mit einer Alkoholkonzentration von 77,2 % [60]. Die Holzoberfläche der Staves im Tank wurde normiert auf das Oberflächen-Volumenverhältnis eines 650 l-Fasses. Es wurden Feuer-getoastete Fässer und Ofen-getoastete Staves des Levels medium plus, gefertigt aus portugiesischer Edelkastanie (*Castanea sativa* Mill.) und französischer Limousin-Eiche (*Quercus robur*) eingesetzt. Der Fokus der Arbeit liegt auf der Analyse der niedermolekularen phenolischen Komponenten und der Furane während der Inkubationszeit von 180 Tagen. Weiterhin werden die Farbwerte L^* , C^* sowie a^* und b^* bestimmt. Die Autoren beschreiben beim Vergleich des Inkubationssystems, dass im Holzfass eine höhere Anreicherung von phenolischen und Furan-Verbindungen im Destillat stattfand und dieses einen höheren Trockenextrakt aufwies als dies beim Einsatz der Staves der Fall war. Hingegen zeigte das mit Staves gelagerte Produkt im Durchschnittswert der über den Lagerzeitraum gezogenen Analysenproben eine dunklere Farbe ($\Delta L^* = 3$), einhergehend mit einem nicht signifikant höheren Chromawert. Cruz et al. vermuten, dass dieses für sie unerwartete Ergebnis auf einen Beitrag nicht-phenolischer Verbindungen zur Farbe zurückzuführen ist.

Dos Anjos et al. (2011) definieren die Farbintensität (Color Intensity, CI) von Cachaça als Absorption im Spektralphotometer bei 420 nm [41]. Etwa 100 l Mittellauf eines Zuckerrohrdestillats wurde über 12 Monate in einem nicht näher spezifizierten, 200 l fassenden Eichenfass gelagert und es wurden monatlich 2 l Probe für die Analysen entnommen. Abbildung 4 zeigt die Entwicklung der Absorption bei 420 nm der ohne weitere Behandlung vermessenen Proben. Über den Beobachtungszeitraum wurde eine stetige Zunahme der Messwerte festgestellt. Die Farbe des Cachaças bezeichnen dos Anjos et al. als gelb.

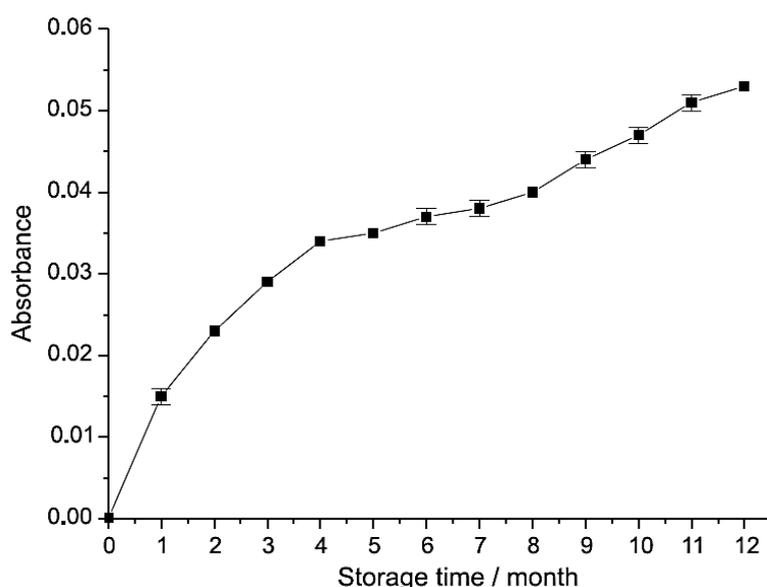


Abbildung 4: Entwicklung der Absorption bei 420 nm als Funktion der Lagerdauer von Cachaça im Eichenfass [41].

Für dos Anjos et al. zeigt die signifikante, positiv-lineare Korrelation ($R^2= 0,8500$) zwischen CI und dem Gesamtphenolgehalt, dass die zunehmende Intensität der Probenfarbe von der steigenden Konzentration der phenolischen Komponenten aus dem Holz verursacht wird.

Dieser Überblick über die aktuelle Forschung zur Farbentwicklung von Destillaten mit Holzkontakt bestätigt den überwiegend empirischen Charakter des vorhandenen Wissens. Die Beschreibung der induzierten Mazeratfarbe erfolgt deskriptiv oder ergänzend zu abweichenden Untersuchungsschwerpunkten. Eine differenzierte Bearbeitung der Einflüsse der wichtigsten Variablen, wie Toasting, Holzart oder Fassgrößen auf resultierende, definierte Farbmaßzahlen ist bisher nicht veröffentlicht.

4 Grundlagen

4.1 Farbwahrnehmung, Farbräume, Farbmotrik

Die Farbe von Objekten ist eine subjektive Wahrnehmung des einzelnen Betrachters, sie ist keine physikalische Eigenschaft. Jeder normalsichtige Mensch empfindet Farben aufgrund seiner ihm eigenen biologischen Gegebenheiten in individuellen Nuancen [61 - 63]. Daraus folgt, dass die Messung von Farbe z.B. als sensorisches Attribut von Lebensmitteln, einer Normierung bedarf und für einen belastbaren Vergleich von Produktfarben eine Objektivierung stattfinden muss.

Für die Empfindung von Farbe sind die Einflüsse von drei Hauptkomponenten entscheidend, nämlich von der Beleuchtung, vom Objekt selbst sowie vom Beobachter. Das Produkt dieser Faktoren ist verantwortlich für die ausgelöste Farbempfindung des Betrachters.

4.1.1 Lichtquelle

Jede natürliche und künstliche Lichtquelle hat ein Spektrum mit einer spezifischen spektralen Strahlungsverteilung $S(\lambda)$ über den emittierten Wellenlängenbereich. Abbildung 5 zeigt die Variabilität der Lichtquelle „Sonne“, was deutlich macht, dass für die Farbmessung ausschließlich technische Lichtquellen, also Lampen, mit reproduzierbarer spektraler Energieverteilung zur Anwendung kommen dürfen.

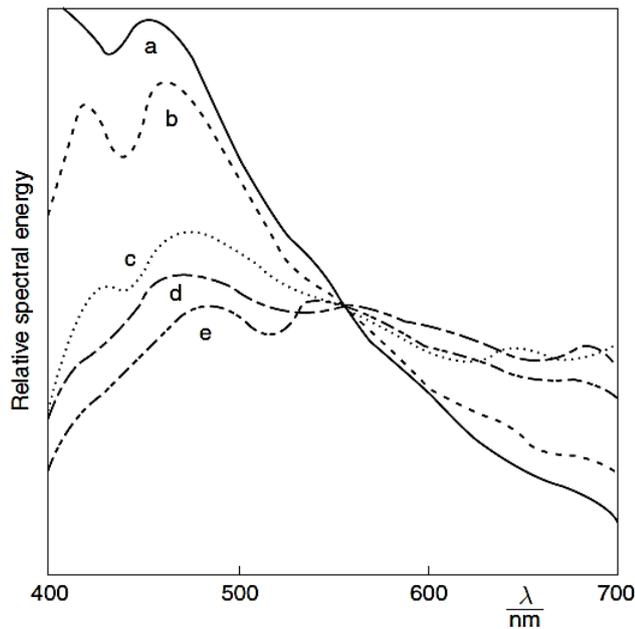


Abbildung 5: Relative spektrale Energieverteilungen von Sonnenlicht, normiert auf 555 nm.
 a) Sonnenlicht im Zenit, wolkenfrei, b) Nordlicht, wolkenfrei, c) Licht bei bedecktem Himmel,
 d) mittleres Tageslicht, e) direktes Sonnenlicht [64]

Die spektrale Energieverteilung technischer Lichtquellen ist abhängig von der Lampenart und eine Funktion der Nutzungsdauer sowie der Betriebsbedingungen [65, 66]. Bei Kalibrierung der Farbmess-einheit muss dies berücksichtigt werden.

Für die Vereinheitlichung der Farbmessung hat die Internationale Beleuchtungskommision CIE (Comission internationale de l'éclairage) 1931 und 1964 die Verwendung von Normlichtarten mit definierten spektralen Strahlungsverteilungen vorgeschlagen, die von der Spektralverteilung des Tageslichts abgeleitet sind [65, 67, 68], siehe Abb. 6. Sie sind als ein Baustein für die Vergleichbarkeit von Messergebnissen anzusehen.

Bei der Beurteilung von Farben von Lebensmitteln wird meist die Lichtquelle D65, die als mittleres Tageslicht beschrieben wird, verwendet. Der Grund für die Nutzung dieses im Vergleich zu Glüh-lampen etwas bläulichen Tageslichtes ist eine Kontrasterhöhung von Gelbtönen. In der Druck-industrie hingegen ist die Verwendung von D50 üblich, da damit im Vergleich zu D65 leichte Vorteile in der Differenzierung von Cyan- und Magentaschattierungen bestehen [67].

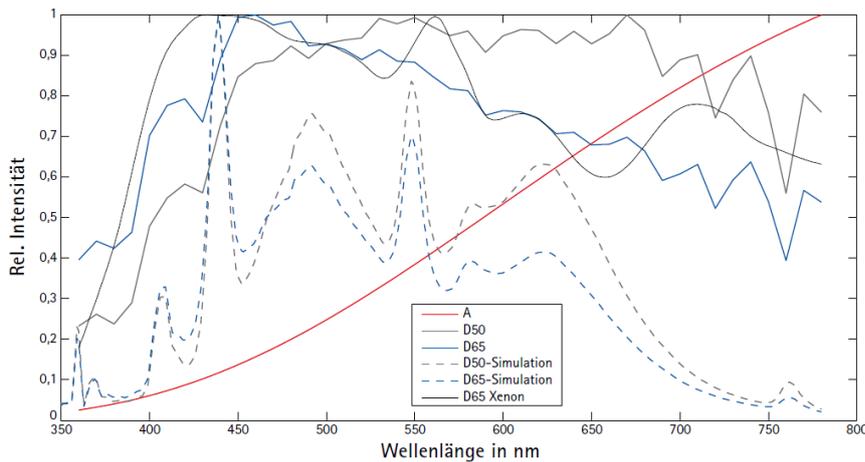


Abbildung 6: CIE Normlichtarten A, D50 und D65 und Simulation mit Leuchtstofflampen (gestrichelte Linien) sowie mit Xenonlampe [67].

Die technische Realisierung der Normlichtarten erfolgt durch verschiedene Lampenarten, deren Spektrum möglichst nahe mit dem des jeweilig simulierten Normlichts übereinstimmt, wie in Tabelle 1 exemplarisch dargestellt. Alternativ zur Verwendung einer Normlichtart kann für einen Ergebnisvergleich mit Farbmessungen bei z.B. D65 die tatsächliche Strahlungsverteilung spektrometrisch vermessen und mithilfe tabellierter Strahlungsintensitäten der Normlichtarten bei definierten Wellenlängen normiert werden [69]. Hierfür sind verschiedene Softwarelösungen vorhanden.

Tabelle 1: Technische Realisierung von Normlichtarten, nach [68, 70].

Norm-Abkürzung	ähnliche Farbtemperatur [K]	technische Realisierung
D65	6500 K	Xenonlampe oder gefilterte Halogenlampe mit zusätzlicher UV-Röhre
D50	5000 K	Leuchtstoffröhre oder gefilterte Halogenlampe mit zusätzlicher UV-Röhre
A	2856 K	Wolframdrahtlampe
TL84	4000 K	schmalbandige Fluoreszenzlampen

4.1.2 Objekt, Farbstoffe

Das bestrahlte Objekt oder auch Farbvorlage genannt, ist nach der Lichtquelle eine weitere ausschlaggebende Komponente bei der Erzeugung des Farbeindrucks. Vereinfacht ausgedrückt beruht die Farberzeugung von klassischen Farbstoffen auf der Wechselwirkung der eingestrahnten elektromagnetischen Welle mit den Bindungselektronen der Farbstoff- bzw. Pigment-Moleküle [68].

Bei Farbstoffen allgemein wie auch bei den aus dem Holz gelösten koloristisch wirksamen Molekülen beruht diese Wechselwirkung mit dem für das menschliche Auge sichtbaren Teil der Strahlung praktisch ausschließlich auf selektiver Absorption, wobei diese nach dem Einsteinschen Äquivalenzgesetz stets in ganzen Lichtquanten erfolgt. Jedem einzelnen absorbierten Lichtquant entspricht ein Elementarprozess im absorbierenden Atom oder Molekül, der diesem energetisch äquivalent ist und zu einer Anregung eines Elektrons führt [62, 71]. Die Desaktivierung dieses angeregten Elektronenzustandes kann strahlend in Form von Fluoreszenz oder Phosphoreszenz oder aber strahlungslos erfolgen. Bei der strahlungslosen Desaktivierung, der sogenannten inneren Umwandlung, erfolgt die Freisetzung der Anregungsenergie in Form von Wärme [71].

Das Absorptionsspektrum mancher Farbstoffe hängt sehr stark vom Dipolcharakter des Lösemittels, was als Solvatochromie bezeichnet wird, oder vom pH-Wert ab (Indikatorfarbstoffe).

Nach dem Bouguer-Lambert-Beerschen Gesetz ist die Extinktion von Licht gerichteter Strahlung nach Abzug von Oberflächenverlusten proportional zu der Konzentration des Farbstoffes und der Schichtdicke der durchdrungenen Farbstofflösung [65, 71, 72]. Jedoch gilt dies nur für geringe Farbstoffkonzentrationen. In höheren Konzentrationen, wie sie auch in realen Anwendungen vorkommen, kann es zu Abweichungen und Änderungen der Farbgebung in Abhängigkeit von der Konzentration kommen [68]. Die Funktion der Farbmaßzahlen in Abhängigkeit von der Konzentration nennt man Färbecharakteristik [61, 68], siehe Abb. 7.

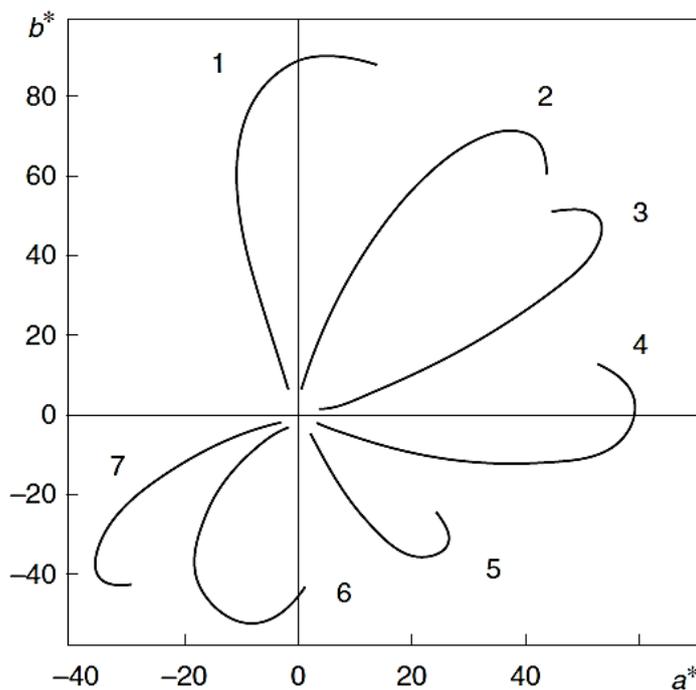


Abbildung 7: Typische Färbecharakteristiken verschiedener Farbstoffe. 1 hellgelb, 2 gelb, 3 orange, 4 rot, 5 blau, 6 dunkelblau, 7 blau-grün [64].

Trifft anstelle gerichteter diffuse Strahlung auf eine Farbstoff enthaltende Schicht, so tritt ein verändertes Absorptionsverhalten ein, denn für diffuses Licht ist der mittlere Weg durch die Schicht

länger als die Schichtdicke. Die mittlere Weglänge der ideal diffusen Strahlung durch eine Schicht beträgt nach Kubelka das Doppelte der Schichtdicke [73, 74].

Ebenfalls wirksamen sind die Einflüsse von Reflexion und Streuung durch Oberflächen. Sie sollen an dieser Stelle nicht näher erläutert werden.

Die resultierenden Restanteile der Strahlung treffen als Farbreiz auf das Auge des Beobachters.

4.1.3 Beobachter

Das Auge ist der Empfänger der Lichtsignale; die Farbempfindung selbst entsteht im Gehirn des Beobachters. Bei der Messung von Farben wird der Betrachter häufig durch eine farbsensible Messeinheit ersetzt. Für die Interpretation des Signals als wahrgenommene Farbe greift man auf normierte, empirisch ermittelte spektrale Sensitivitäten der drei verschiedenen Farbrezeptoren des durchschnittlichen, normalsichtigen menschlichen Auges zurück (S-Typ-Zapfen (Blaurezeptor), M-Typ-Zapfen (Grünrezeptor) und L-Typ-Zapfen (Rotrezeptor)) [61, 66, 75] (Abb. 8).

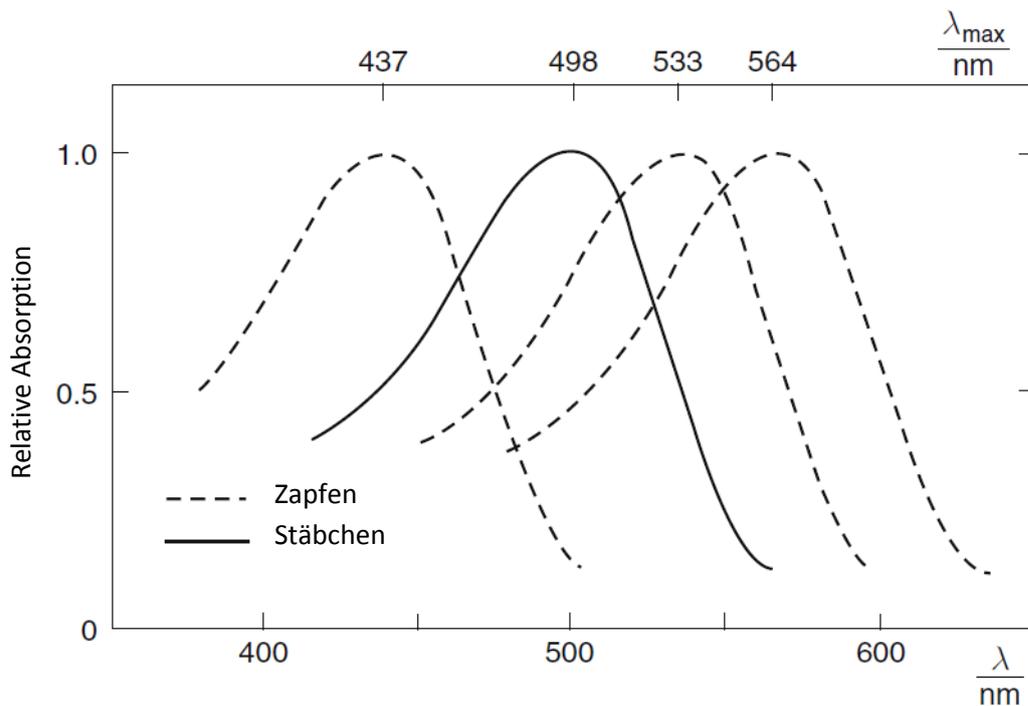


Abbildung 8: Relative spektrale Absorption der Farb- und Helldunkel-Rezeptoren im menschlichen Auge (nach [76]).

Richter formulierte das farbmimetrische Grundgesetz: Das helladaptierte, trichromatische Auge bewertet die einfallende Strahlung nach drei voneinander unabhängigen, spektralen Wirkungsfunktionen linear und stetig, wobei sich die Einzelwirkungen zu einer untrennbaren Gesamtwirkung addieren. Welche Farbempfindung schließlich entsteht, hängt ab von den einzelnen Beiträgen der sogenannten Blau-, Grün- und Rotrezeptoren am Gesamtreiz und zwar sowohl in der

einzelnen Reiz-Stärke als auch im gegenseitigen Verhältnis [65]. Die in spezifischen, individuellen Situationen vom Betrachter wahrgenommene Farbe ist zusätzlich von verschiedenen physiologischen Besonderheiten des Auges beeinflusst, z.B. Farb- oder Hell-Dunkel-Adaptation. Zu diesem Thema sei an entsprechende Literatur verwiesen, z.B. [66].

Das o.g. farbmtrische Grundgesetz verknüpft die Dreifarbentheorie des Farbsehens mit der von Helmholtz formulierten Dreikomponententheorie der Farbmtrik [65, 71]. Letztere führt zusammen mit dem ersten Graßmannschen Gesetz zur sogenannten Farbgleichung (Gl. 1):

$$F_i = r_i R + g_i G + b_i B \quad \text{Gl. 1}$$

F_i	Farbvalenz, Farbreiz (Gesamtwirkung der Erregungszustände der drei Zapfenarten)
$r_i R$	wirksamer Anteil der Primärvalenz R
$g_i G$	wirksamer Anteil der Primärvalenz G
$b_i B$	wirksamer Anteil der Primärvalenz B

wobei R, G und B voneinander unabhängige, nicht durch Mischung auseinander erzeugbare Primärvalenzen (Farbwerte) sind. Graßmann erkannte die Tatsache, dass eine Farbe hinreichend und eindeutig durch die Beiträge der drei Primärvalenzen beschreibbar ist.

Die Gewichtung der Primärvalenzen R, G und B, die notwendig sind, um die Farben des sichtbaren Spektrums zu erhalten, siehe in Näherung Abb. 9, sind den sogenannten Spektralwertfunktionen zu entnehmen (Abb. 10).

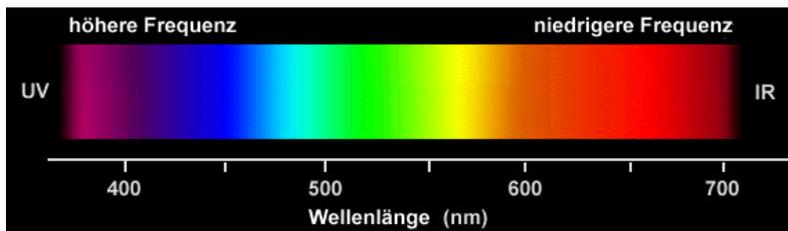


Abbildung 9: Farben des sichtbaren Lichtspektrums [77].

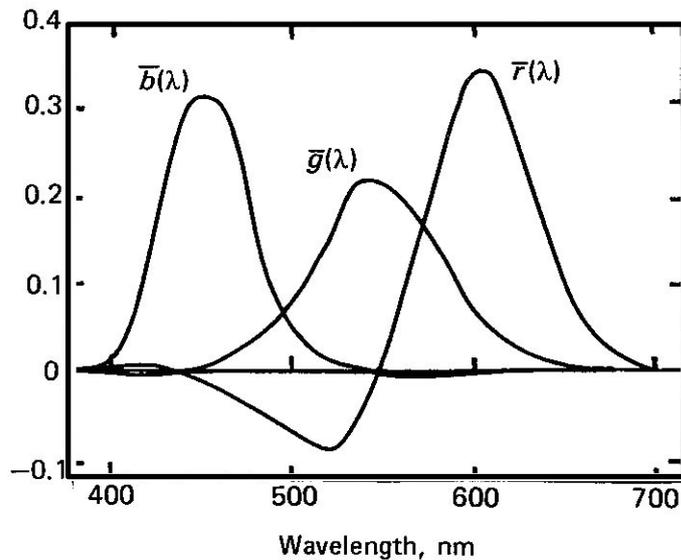


Abbildung 10: Spektralwertfunktionen des energieglichen Spektrums von Primärvalenzen R, G und B [75].

Da die Beziehung (1) allgemein und gültig ist für beliebige Farbwerte, die den genannten Voraussetzungen bezüglich Unabhängigkeit und Nicht-Ermischbarkeit untereinander genügen, wurde von der CIE 1931 eine Transformation von R, G und B in virtuelle, sogenannte Normvalenzen X, Y und Z vorgeschlagen. Diese sind so gewählt, dass sie die für eine mathematische Behandlung unpraktischen Verläufe der Spektralwertfunktionen kompensieren, in definierten Beziehungen zueinander stehen und dass nur der Normfarbwert Y proportional zur Leuchtdichte der Farbvalenz ist [68].

Die Spektralwertfunktionen werden überführt in die zu X, Y und Z gehörigen Normspektralwertfunktionen $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ (Abb. 11).

Die Differenz zwischen 2°- und 10°-Normbeobachter entsteht dadurch, dass bei einem Betrachtungswinkel von 2° ein kleineres Objekt von ca. 1,8 cm Durchmesser, bei einem Winkel von 10° hingegen ein Objekt von etwa 8,8 cm im Abstand von 50 cm erfasst wird [64, 73]. Durch den geänderten Sehwinkel werden auf der Retina unterschiedlich große Bereiche angesprochen. Die leichten Abweichungen in den Spektralwertfunktionen ergeben sich aufgrund der unterschiedlichen Besetzung der Retina mit Farbrezeptoren sowie den Hell-Dunkel-Rezeptoren [66].

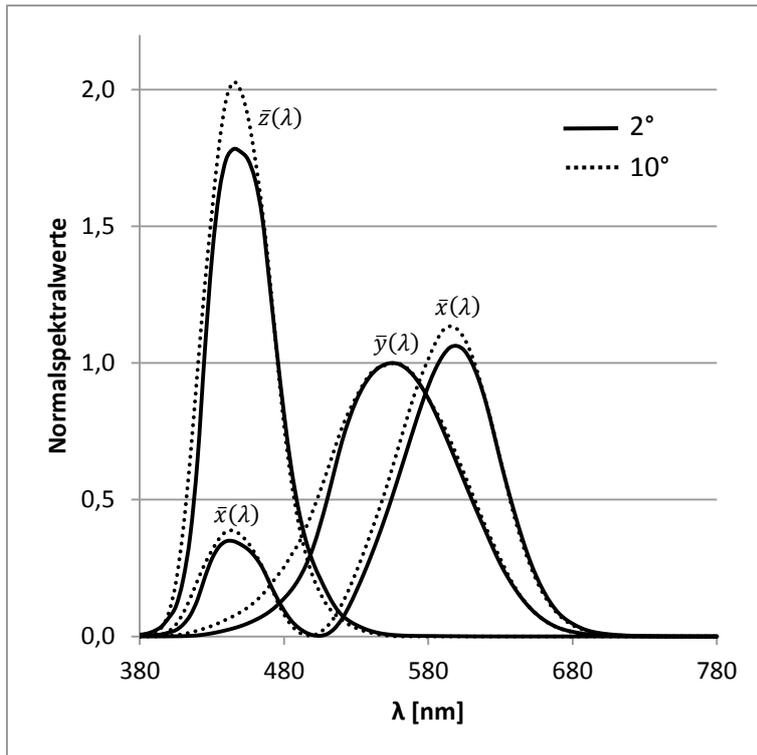


Abbildung 11: Normalspektralwertfunktionen des 2°- und 10°-Beobachters (nach [78]).

Der Farbeindruck eines beliebigen Objektes entsteht durch additive Mischung aller monochromatischen Farbreize ϕ_i der Wellenlänge λ_i im sichtbaren Wellenlängenbereich von 380 – 780 nm [68]. Wie auch in der allgemeinen Form mit den Primärvalenzen R, G und B kann eine Farbe durch die Gewichtung der Normfarbwerte X, Y und Z eindeutig charakterisiert werden.

4.1.4 CIELAB-Farbraum

Mit den Zahlentripel der Normfarbwerte ist es selbst erfahrenen Fachleuten kaum möglich, sich die zugehörigen Farben mit „einer Genauigkeit“ vorzustellen [65]. Daher gab es Bestrebungen, geeignete, systematische Farbordnungssysteme zu entwickeln und die Farbmeterik, also die zahlenmäßige Beschreibung von Farben sowie die Maßbeziehungen untereinander, zu etablieren. Verschiedene Ansätze für unterschiedliche Anwendungen wurden ausgearbeitet, z.B. von Hicethier, Ridgway, Prase, Munsell, Hunter oder Ostwald [65, 68, 71, 75].

Beim menschlichen Farbsehen können manche Farbtöne stärker differenziert werden als andere. MacAdam quantifizierte diese Uneinheitlichkeit des Farbsehens am Anfang der 1940er Jahre und ermittelte, welche Farben besonders gut oder weniger deutlich unterschieden werden können. Diese Arbeit führte zu den sogenannten MacAdam-Ellipsen, die zeigen, innerhalb welcher Wertebereiche Farben als identisch mit ein und derselben Bezugsfarbe empfunden werden, siehe Abbildung 12.

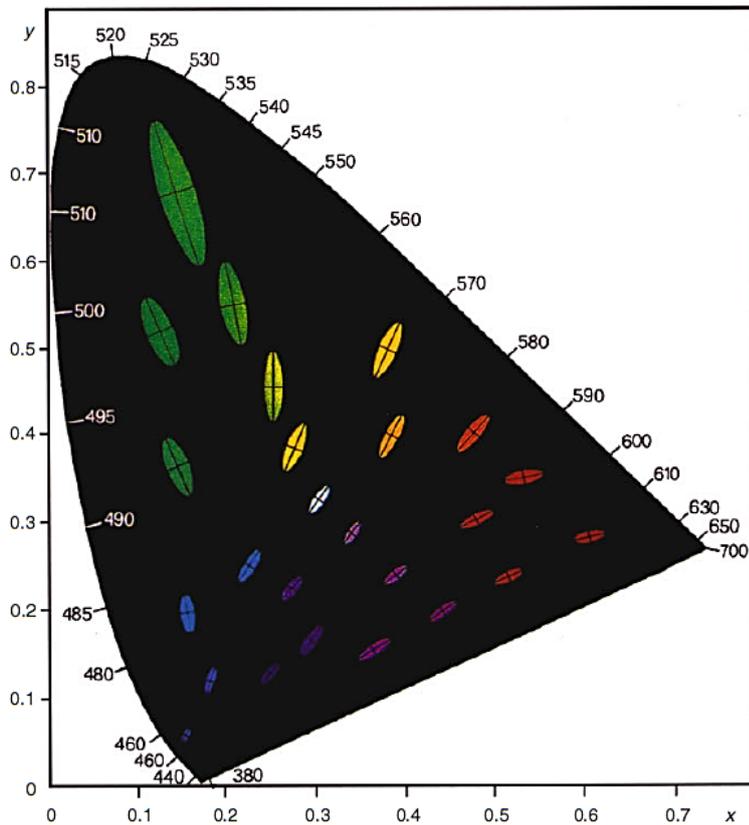


Abbildung 12: MacAdam-Ellipsen mit gleichem visuellen Eindruck [64].

Daraus geht z.B. hervor, dass grüne und gelbe Farben erst bei größeren Farbunterschieden differenziert werden können als rote. MacAdam konnte weiterhin zeigen, dass auch Helligkeitsunterschiede nicht immer zur Unterscheidbarkeit von Farben führen und die o.g. Ellipsen zu Ellipsoiden visuell gleich empfundener Farbeindrücke ausgeweitet werden müssen [79]. Ein sehr wichtiges Anliegen war es daher, die unterschiedliche Empfindung von Farbabständen in diese Farbsysteme zu implementieren und für alle Farben visuell gleichabständige Farbräume zu schaffen.

Als Grundlage für das international anerkannte und verbreitete CIELAB-System diente der weiterentwickelte Farbraum nach Munsell [68]. 1931 entwickelte die CIE das sog. Tristimulusmodell, aus dem 1976 der angepasste Lab-Farbraum hervorging (CIELAB-Farbraum). Die aufeinander senkrecht stehenden Koordinaten des CIELAB Farbraums a^* , b^* und L^* sind nichtlineare Funktionen der Normfarbwerte X , Y und Z . Mit dem CIELAB-Farbraum wurde die bereits übliche aber sehr unterschiedliche Verwendung von empfindungsgemäß gleichabständigen Farbräumen vereinheitlicht [80]. Die genauen Transformationsvorschriften der Normfarbwerte in CIELAB-Koordinaten sind z.B. der DIN EN ISO 1166-4 [80] zu entnehmen. Es können damit untereinander vergleichbare Zahlenwerte berechnet werden, welche den Größen von empfundenen Farbabständen ausreichend entsprechen. Jede Farbe hat auch im CIELAB-Farbraum einen über die voneinander abhängigen Koordinaten L^* , a^* und b^* einen genau definierten Farbort, der sie eindeutig beschreibt.

So ist es gelungen, die menschliche Empfindung „Farbe“ in eine Messgröße zu überführen.

Abbildung 13 zeigt schematisch die Anordnung der Farben im CIELAB Farbraum. Die a^* -Achse wird oft als Grün-Rot-Achse bezeichnet, weil bei Farben mit niedrigen Werten von a^* tendenziell grüne Farbtöne und bei großem a^* eher rote Farben zu erwarten sind. Die b^* -Achse oder auch als Gelb-Blau-Achse bezeichnet, reicht im CIELAB-Farbraum von den Blautönen bei niedrigem b^* zu den Gelb-/Orangetönen bei hohen Zahlenwerten von b^* . Entscheidend jedoch für den Farbton eines Objektes ist das Verhältnis von a^* - zu b^* -Wert. Die Helligkeitsskala L^* besitzt im Gegensatz zur a^* - und b^* -Achse definierte Grenzen von $L^* = 0$ (schwarz) bis $L^* = 100$ (weiß). Im Bereich von L^* nahe 100 bzw. L^* nahe 0 gehen die Farben in weiß bzw. schwarz über.

Dies bedeutet, dass die a^* - und b^* -Achsen nicht in jedem Helligkeitsbereich gleiche Maxima im positiven wie auch im negativen Wertebereich annehmen können. Die maximal möglichen Absolutwerte von a^* und b^* sind abhängig von der Anwendung und der Art der Farben sowie vom Messsystem bzw. der Messgeometrie [22, 82].

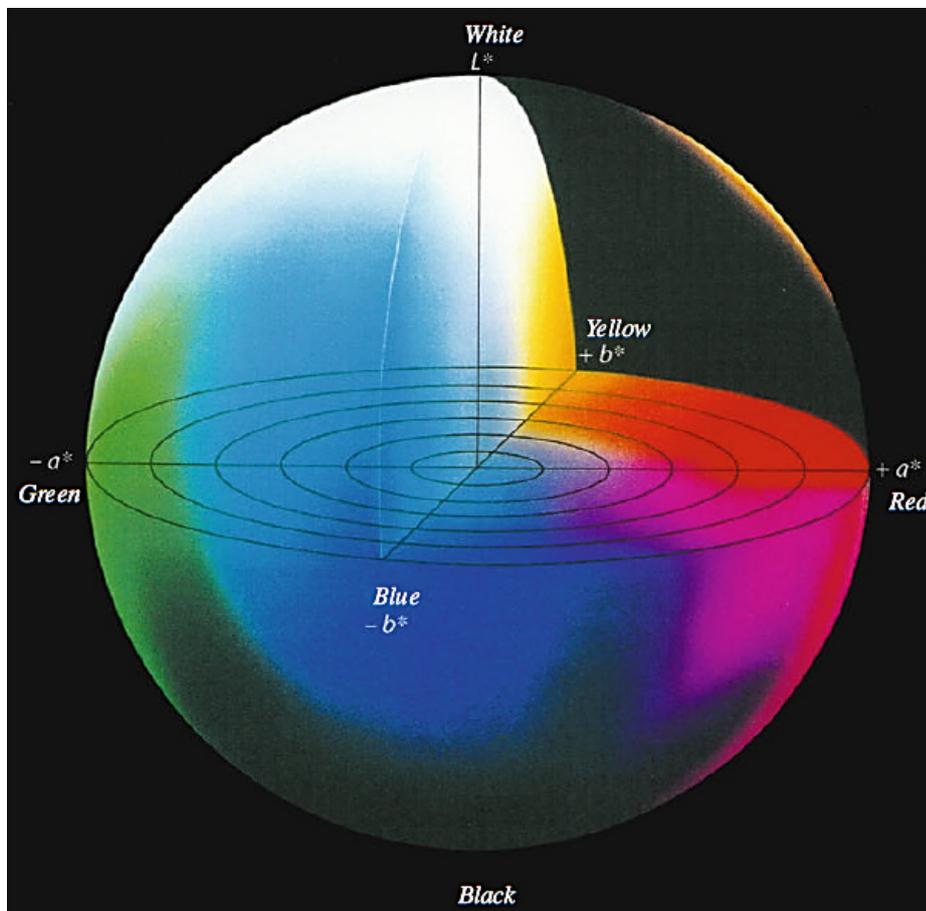


Abbildung 13: Schematische Darstellung des CIELAB Farbraums [81].

Im $L^*a^*b^*$ -Farbraum können die Farborte auch als Polarkoordinaten angegeben werden, vgl. hierzu Abb. 14. Dabei wird der Farbton (korrekt bezeichnet als Bunttonwinkel oder Buntton) mit Hue h_{ab} und die Farbtiefe mit Buntheit oder Chroma C_{ab}^* bezeichnet. Die Helligkeit bzw. Luminance mit dem Kürzel L^* wird von den kartesischen Koordinaten unverändert übernommen [67, 80].

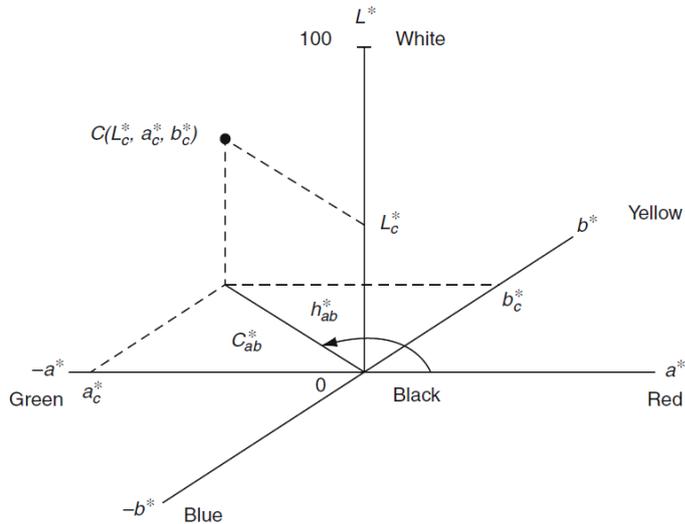


Abbildung 14: Erläuterung von kartesischen und polaren Farbkoordinaten im CIELAB Farbraum zum Farbpunkt C [64].

Eine Farbe anhand von Farbwerten ist mit den Koordinaten h_{ab} und C_{ab}^* anschaulicher und leichter nachzuvollziehen als mit kartesischen Koordinaten:

Der Bunttonwinkel h_{ab} reicht von 0° bis 360° mit der positiven a^* -Achse als Ausgangs- und Endpunkt (0° , 360°). Er entspricht dabei Farbübergängen von Rot (0°) über Orange zu Gelb (90°), weiter über bläustichiges Grün (180°) und Blau (270°) bis Violett wieder zu Rot (360°), siehe als Näherung Abbildung 15.

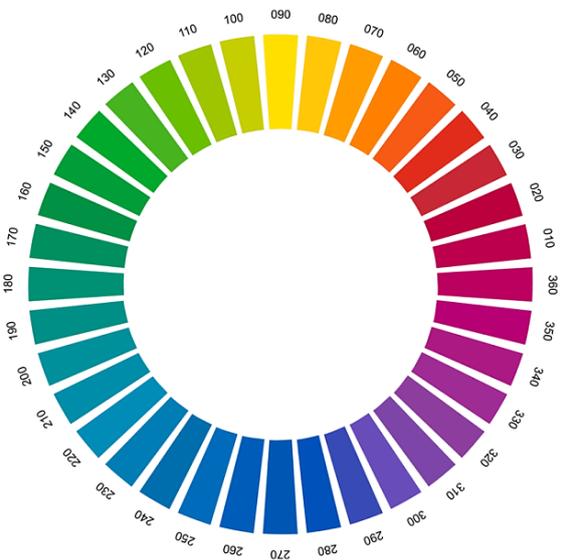


Abbildung 15: Näherungsweise Anordnung der Farben und des zugehörigen Bunttonwinkels im CIELAB Farbraum [83]

Abbildung 16 und Abbildung 13 zeigen schematisch den Zusammenhang des Bunttonwinkels h_{ab} mit Luminance L^* und Chroma C_{ab}^* . Je größer der Wert von L^* , desto heller sind die Farben, bis sie

schließlich in Weiß übergehen. Entsprechend verhält es sich bei niedrigen L^* , wo die Farben unabhängig vom Buntton in Schwarz übergehen. Je weiter sich der Farbtort von der sogenannten Unbuntachse (auch „Grauachse“; im Zentrum des Farbraumes bei sehr kleinen Werten von C_{ab}^*) entfernt befindet, desto kräftiger und gesättigter werden die Farben (großes C_{ab}^*).

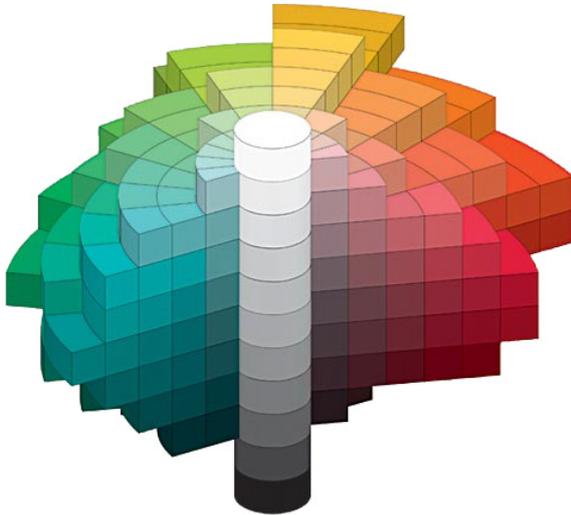


Abbildung 16: Aufbau des CIELAB-Farbraumes mit sog. Unbuntachse im Zentrum [84].

4.1.5 Farbabstandsberechnungen

Ziel der Einführung von Farbräumen ist auch, Unterschiede von Farben mess- und vergleichbar zu machen. Farbabstände, die definitionsgemäß die Größe des empfindungsgemäßen Unterschiedes zwischen zwei Farben widerspiegeln, werden allgemein mit ΔE [-] oder DE bezeichnet [80, 85]. Je nach Berechnungsformel wird dieses Kürzel spezifiziert. Eine Kategorisierung der ΔE -Werte ist verbreitet, wie in Tab. 2 dargestellt.

Tabelle 2: Farbabstände und ihre Interpretation [nach 86].

ΔE	DE00	Empfindung bzw. Farbeindruck
0...1	<0,5	normalerweise nicht sichtbar
1...2	0,5...1	sehr kleine Abweichung, nur von einem geschulten Auge erkennbar
2...3,5	1...2	mittlere Abweichung, auch von einem ungeschulten Auge erkennbar
3,5...5	2...4	deutliche Abweichung
>6	>4	starke Abweichung

Die Interpretation bezüglich ΔE_{ab}^* ist jedoch mit gewissem Vorbehalt zu vorzunehmen, da die Abstandsempfindung auch von der Farbe selbst abhängen. So kann bei Gelb ein Farbabstand von 1 kaum wahrnehmbar, in Grau jedoch deutlich zu erkennen sein [61, 67, 82]. Auch besteht ein nicht-

linearer Zusammenhang zwischen kleinen und großen Farbabständen, der dazu führt, dass mit stärkeren Abweichungen zwischen berechneten und visuellen Bewertungen zu rechnen ist [87]. Deshalb sind verschiedene Berechnungsmethoden in Verwendung.

4.1.5.1 Große Farbabstände

Für Farbabstände >5 können im ungefähr gleichabständigen CIELAB Farbraum die Abstände der Farborte als euklidische Abstände ΔE_{ab}^* nach Gl. 2 bzw. Gl. 3 beschrieben werden [88].

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad \text{Gl. 2}$$

bzw.

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta C_{ab}^*)^2 + (\Delta H_{ab}^*)^2} \quad \text{Gl. 3}$$

4.1.5.2 Kleine Farbabstände

Für kleine Farbabstände ($\Delta E < 5$) sind verschiedene, mit umfangreichen Korrekturtermen versehene Berechnungen in Anwendung, womit die bekannten Unzulänglichkeiten und Fehlerquellen der Farbabstandsformel ΔE_{ab}^* kompensiert werden sollen [61]. Die Problematik liegt darin, dass der CIELAB Farbraum eben nicht in allen Bereichen empfindungsgemäß gleichabständig ist [82] und in der Formel für ΔE_{ab}^* die Größe, Lage und Orientierung der Munsell-Ellipsen nicht ausreichend Berücksichtigung finden. Diese Abstandsformel beurteilt je nach Lage des betrachteten Farbenpaares im CIELAB-Farbraum gleich empfundene Farbdifferenzen teilweise um mehr als Faktor 10 verschieden [61].

Daraus entstand die Notwendigkeit, Korrekturen in der Berechnung des Farbabstandes vorzunehmen. 1994 schlug die CIE hierfür die CIE94-Formel vor (Gl. 4), die durch Gewichtung der Buntheits- und Buntton-Beiträge ΔC_{ab}^* und ΔH_{ab}^* eine deutliche Verbesserung der Farbabstandsbewertung erreicht [87], vgl. dazu auch Abb. 17a,b.

$$\Delta E_{94}^* = \sqrt{\left[\left(\frac{\Delta L^*}{k_L S_L} \right)^2 + \left(\frac{\Delta C_{ab}^*}{k_C S_C} \right)^2 + \left(\frac{\Delta H_{ab}^*}{k_H S_H} \right)^2 \right]} \quad \text{Gl. 4}$$

mit

$$S_L = 1$$

$$S_C = 1 + 0,045 \cdot C_{ab}^*$$

$$S_H = 1 + 0,015 \cdot C_{ab}^*$$

k_L, k_L, k_H werden gleich 1 gesetzt, wenn die definierten Referenzbedingungen eingehalten sind. In manchen Anwendungen werden die Faktoren angepasst, z.B. k_L wird in der Textilindustrie mit einem Wert von 2,0 angewendet [66].

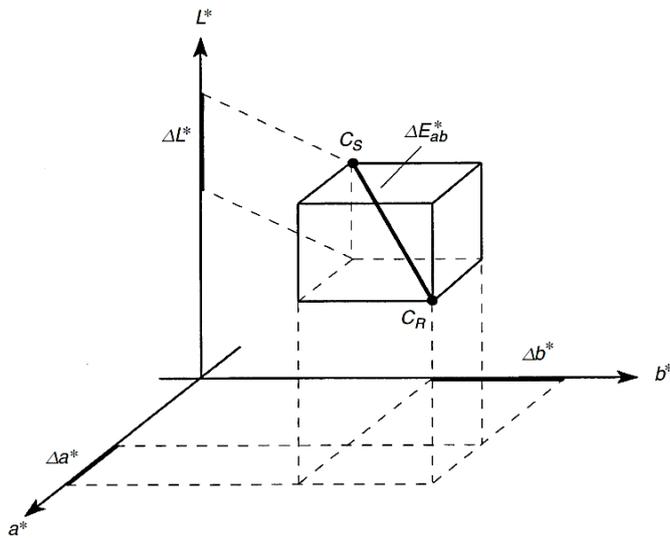


Abb. 17 a

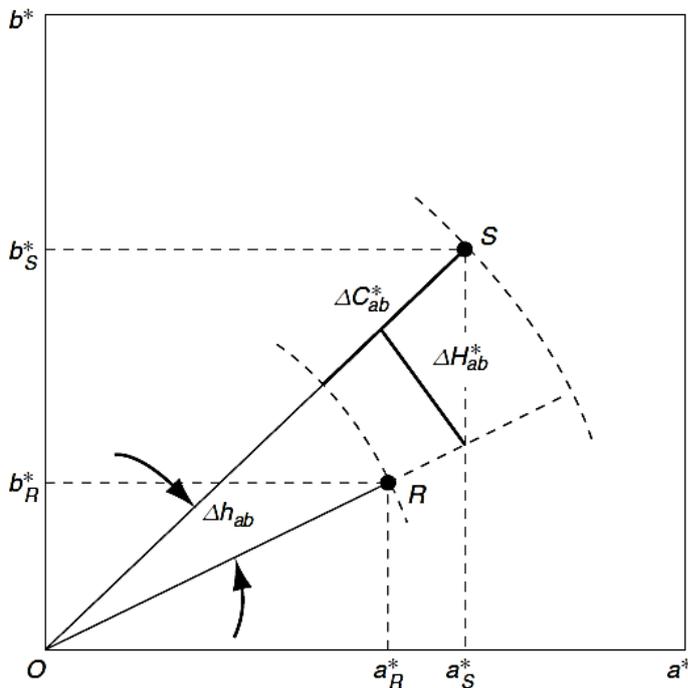


Abb. 17 b

Abbildung 17 a und b: Geometrische Bedeutung der Formelkomponenten zur Berechnung von Farbabständen (R Bezug (Reference), S Probe (Sample), C Farbort), [64].

Anwendungstests zeigten, dass die CIE94-Formel für den daraus berechneten Farbabstand ΔE_{94}^* vor allem in den gesättigt-blauen Bereichen und nahe der Unbuntachse eine noch immer nicht befriedi-

gende Übereinstimmung mit den visuell empfundenen Farbabständen ergab [89]. Zudem entspricht der Farbabstand selbst nun nicht mehr dem vektoriellen Abstand zwischen zwei verglichenen Farborten [87], was die Berechnung erschwerte.

Dies führte dazu, einen alternativen Ansatz mit weiterer Annäherung an die visuelle Abstandsbewertung über eine geänderte Helligkeitsfunktion und Berichtigungen bei a^* und b^* auszuarbeiten [87]. Für die Anwendung der DIN99-Formel zur Berechnung des Farbabstandes ΔE_{99} erfolgt zunächst eine Transformation der L^* , a^* und b^* -Farbwerte in neue, ebenso zueinander orthogonale Farbraumachsen L_{99} , a_{99} und b_{99} . Mit diesen Modifikationen kann ΔE_{99} über Gl. 5 nun wieder als vektorieller Abstand berechnet werden [87].

$$\Delta E_{99} = \sqrt{(\Delta L_{99})^2 + (\Delta a_{99})^2 + (\Delta b_{99})^2} \quad \text{Gl. 5}$$

In ISO 11664-6 ist die sogenannte CIEDE2000 Farbabstandsformel dargelegt [90]. Die zur Berechnung von Farbabständen von 0 bis 5 geeignete Formel wurde von der CIE im Jahr 2001 zur Anwendung vorgeschlagen. Sie ist in zahlreichen, vergleichenden Untersuchungen als am Besten mit dem visuellen Eindruck korrelierende Formel beurteilt worden [61, 66, 82, 91 – 93]. Insbesondere in Anwendungen oder Fragestellungen mit geringen Farbunterschieden bzw. nur geringfügiger Farbveränderung wird die etwas kompliziertere Berechnung des Farbabstandes über die CIEDE2000-Formel ausdrücklich empfohlen [61, 66, 89].

Zur Vermeidung von Verwechslungen wurden Vereinfachungen und geringfügige Änderungen in den Kürzeln, insbesondere in den Indizes eingeführt. Nach DIN ISO 11664-6 [90] lautet die CIEDE2000-Formel für den Farbabstand ΔE_{00} (auch DE00) zwischen zwei Proben (Bezugsprobe (Index B) und Vergleichsprobe (Index P)) (Gl. 6):

$$\Delta E_{00} = \sqrt{\left(\frac{\Delta L'}{k_L S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C'}{k_C S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H'}{k_H S_H}\right)^2 + R_T \left(\frac{\Delta C'}{k_C S_C}\right) \left(\frac{\Delta H'}{k_H S_H}\right)} \quad \text{Gl. 6}$$

mit

$$\Delta L' = L'_P - L'_B$$

$$L' = L^*$$

$$\Delta C' = C'_P - C'_B$$

$$C' = \sqrt{(a'^2 + b'^2)}$$

$$b' = b^*$$

$$a' = (1 + G)a^*$$

$$G = 0,5 \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{\overline{C_{ab}^*}^7}{\overline{C_{ab}^*}^7 + 25^7}} \right)$$

$\overline{C_{ab}^*}$ ist der arithmetische Mittelwert der C_{ab}^* -Werte der verglichenen beiden Farbproben.

$$\Delta H = 2\sqrt{C'_B C'_P} \cdot \sin\left(\frac{\Delta h'}{2}\right)$$

Der Wert h' zur Berechnung von $\Delta h'$ wird je nach Position der Farbproben in den Quadranten des Farbraumes unterschiedlich ermittelt:

$$h' = \arctan\left(\frac{b'}{a'}\right), \text{ wenn } a' > 0 \text{ und } b' \geq 0$$

$$h' = \arctan\left(\frac{b'}{a'}\right) + 360^\circ, \text{ wenn } a' > 0 \text{ und } b' < 0$$

$$h' = \arctan\left(\frac{b'}{a'}\right) + 180^\circ, \text{ wenn } a' < 0$$

$$h' = 90^\circ, \text{ wenn } a' = 0 \text{ und } b' > 0$$

$$h' = 270^\circ, \text{ wenn } a' = 0 \text{ und } b' < 0$$

$$h' = 0^\circ, \text{ wenn } a' = 0 \text{ und } b' = 0$$

Für $\Delta h'$ gilt:

$$\Delta h' = 0, \text{ wenn } C'_B C'_P = 0,$$

$$\Delta h' = h'_P - h'_B, \text{ wenn } C'_B C'_P \neq 0 \text{ und } |h'_P - h'_B| \leq 180^\circ,$$

$$\Delta h' = h'_P - h'_B - 360^\circ, \text{ wenn } C'_B C'_P \neq 0 \text{ und } |h'_P - h'_B| > 180^\circ,$$

$$\Delta h' = h'_P - h'_B + 360^\circ, \text{ wenn } C'_B C'_P \neq 0 \text{ und } |h'_P - h'_B| < -180^\circ.$$

Ergänzend zu den Korrekturen von CIE94 wird ein Korrekturfaktor G eingeführt, der die Rot-Grün-Achse in der Nähe der Unbuntachse verzerrt. Dieser führt dazu, dass unterhalb eines Chromas von 30 die Korrektur wirksam wird. Über den Faktor S_L wird die Helligkeitsdifferenz (nun als ΔL bezeichnet) umso mehr gedämpft, je weiter die mittlere Helligkeit von Probe und Bezug von $L^* = L^*_0 = 50$ entfernt ist. Die Bewertung von ΔH wird über den h -abhängigen Faktor T beeinflusst. Dieser betont ΔH vor allem im Orange/Gelbbereich (h_{ab} von ca 50° bis 90°) und im violetten Bereich (h_{ab} von etwa 270° bis 330°). Der eingeführte Rotationsterm R_T bewirkt eine Drehung der Toleranzellipsen im Blau-Violetten Farbbereich (h_{ab} -Werte von 220° und 330°), so dass für diesen kritischen Bereich eine bessere Übereinstimmung von berechneten mit tatsächlich von Beobachtern eingeschätzten Differenzen erreicht wird [61, 66, 68].

$$S_L = 1 + \frac{0,015(\bar{L}' - 50)^2}{\sqrt{20 + (\bar{L}' - 50)^2}}$$

$$S_C = 1 + 0,045 \bar{C}'$$

$$S_H = 1 + 0,015 \bar{C}' T$$

mit $T = 1 - 0,17 \cos(\bar{h}' - 30^\circ) + 0,24 \cos(2\bar{h}') + 0,32 \cos(3\bar{h}' + 6^\circ) - 0,20 \cos(4\bar{h}' - 63^\circ)$

$$R_T = -\sin(2\Delta\theta)R_C$$

$$\Delta\theta = 30^\circ \exp\left\{-\left[\frac{(\bar{h}' - 275^\circ)}{25^\circ}\right]^2\right\}$$

$$R_C = 2 \cdot \frac{\sqrt{(\bar{C}')^7}}{\sqrt{(\bar{C}')^7 + 25^7}}$$

Wenn das Farbenpaar verschiedenen Quadranten des Farbraums liegt, berechnet sich der mittlere Bunttonwinkel \bar{h}' folgendermaßen [94]:

$$\bar{h}' = \frac{h'_B + h'_P}{2} \quad \text{wenn } |h'_B - h'_P| \leq 180^\circ \text{ und } C'_B C'_P \neq 0$$

und gemäß

$$\bar{h}' = \frac{h'_B + h'_P + 360^\circ}{2}, \quad \text{wenn } |h'_B - h'_P| > 180^\circ, \\ h'_B + h'_P < 360^\circ \text{ und } C'_B C'_P \neq 0.$$

Um die Diskussion über große und kleine Abstände abzumindern, hat die CIE seit einigen Jahren das Model CIECAM02-UCS eingeführt, das zur Farbspezifikation, Feststellen von Farbdifferenzen und zur Vorhersage der Farberscheinung genutzt wird [63]. Dieses kann bei kleinen und großen Farb-abständen gleichermaßen verwendet werden [88].

4.2 Werkstoff Holz

4.2.1 Werkstoff Holz im Fassbau zur Lagerung alkoholischer Getränke

Eichenholz ist im Fassbau das meistverwendete Holz. Sowohl die amerikanische Weißeiche (*Quercus alba*) als auch die europäischen Eichenarten Stiel- und Traubeneiche (*Quercus robur* und *Quercus petraea*) werden eingesetzt. Häufige Nutzung erfahren auch Edelkastanie (*Castanea sativa*), Akazie (*Robinia pseudoacacia*) oder Esche (meist *Fraxinus excelsior*). Neben hohen Ansprüchen an die mechanische Belastbarkeit und Dauerhaftigkeit des Holzes spielen für einen Einsatz im Fassbau grundsätzliche Wuchseigenschaften der Bäume eine entscheidende Rolle. Insbesondere die typische Gesamtwuchshöhe, erreichbarer Stammumfang oder Neigung zu Verzweigungen schränkt die Verwendung beliebiger Holzarten ein, da diese Aspekte die maximale Daubenlänge, Daubenstärke und somit die Faßgröße insgesamt bestimmen [95].

Teilweise legen nationale Richtlinien fest, aus welcher Holzart Reifebehälter für bestimmte Getränke hergestellt sein müssen, so dürfen z.B. zur Reifung von amerikanischen Bourbon Whisky ausschließlich neue Eichenholzfässer oder von Weinbrand gemäß der Europäischen Spirituosenverordnung nur Eichenholzfässer mit einem Fassungsvermögen kleiner als 1000 l verwendet werden [53, 54].

Reifefässer aus Holz vom Maulbeerbaum (*Morus sp.*) werden im Besonderen wegen der ansprechenden Farbentwicklung der darin gelagerten Alkoholika angeboten (z.B. [96, 97]).

Andere eingesetzte Hölzer, wie z.B. Kirschbaum- oder Zwetschgenholz sind aufgrund des maximal möglichen Fassungsvermögens oder der Verfügbarkeit eher als Nischenprodukte für geringere Produktionschargen anzusehen. Sie bringen zwar durchaus alternative geschmackliche Eigenschaften hervor, finden jedoch vor allem aus Marketinggründen Anwendung [95].

Durch differenzierte thermische Behandlungsmethoden, dem Toasting, erhalten die Hölzer verschiedene sensorische (vgl. Abb. 18) und chemische Funktionalitäten, beispielsweise beim sog. Alligator-Char, bei dem die Fassinnenseite so stark erhitzt wird, dass schließlich eine verkohlte Holzschicht mit der eingelagerten Flüssigkeit in Kontakt ist (typischerweise bei Whisky) [98].

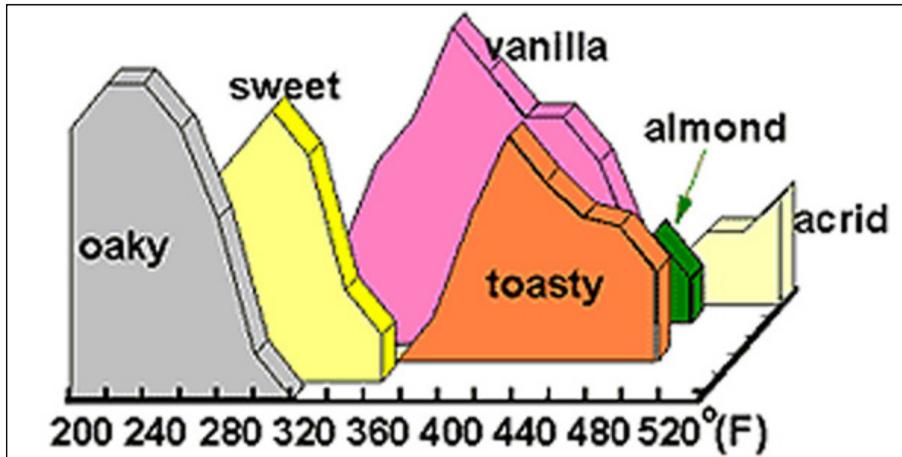


Abbildung 18: Schematische Darstellung der Entwicklung differenzierter sensorischer Eigenschaften von Eichenholz durch thermische Behandlung [99].

4.2.2 Holz als anisotroper, kapillarporöser Werkstoff

Holz ist ein anisotroper, kapillarporöser Werkstoff [100, 101], dessen physikalisch-mechanische Eigenschaften wesentlich von den drei Hauptachsen längs, radial und tangential abhängen. Viele den Fassbau und das fertige Fass betreffende Funktionalitäten, wie beispielsweise Formbarkeit, Dichtigkeit, Sauerstoffpermeation oder Mazeration von Holzinhaltstoffen sind unmittelbar davon beeinflusst. Grund dafür ist der anatomische Aufbau von Holz (siehe Abb. 20 und Abb. 21 und für nähere Informationen z.B. [101, 102]). Die praktizierten Schnittrichtungen heißen entsprechend der Hauptachsen Querschnitt, Radial- oder Spiegelschnitt und Tangential- oder Fladerschnitt, vgl. Abb. 19. Riftschnitt bezeichnet ein spezielles, radiales Sägemuster parallel zur Stammachse zur ökonomischen Zerteilung von Baumstämmen. Es wird üblicherweise bei der Zurichtung von Fassholz angewendet, weil die dabei resultierende Ausrichtung der Holzstrahlen für die notwendige Dichtigkeit des Fasses sorgt.

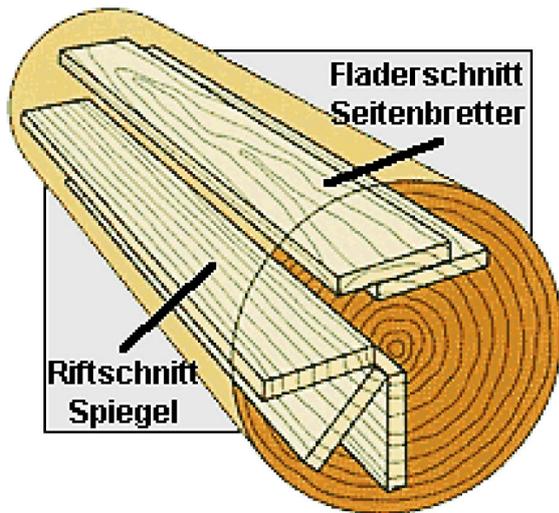


Abbildung 19: Schematische Darstellung von verschiedenen Schnittrichtungen beim Zuschnitt von Holz [103].

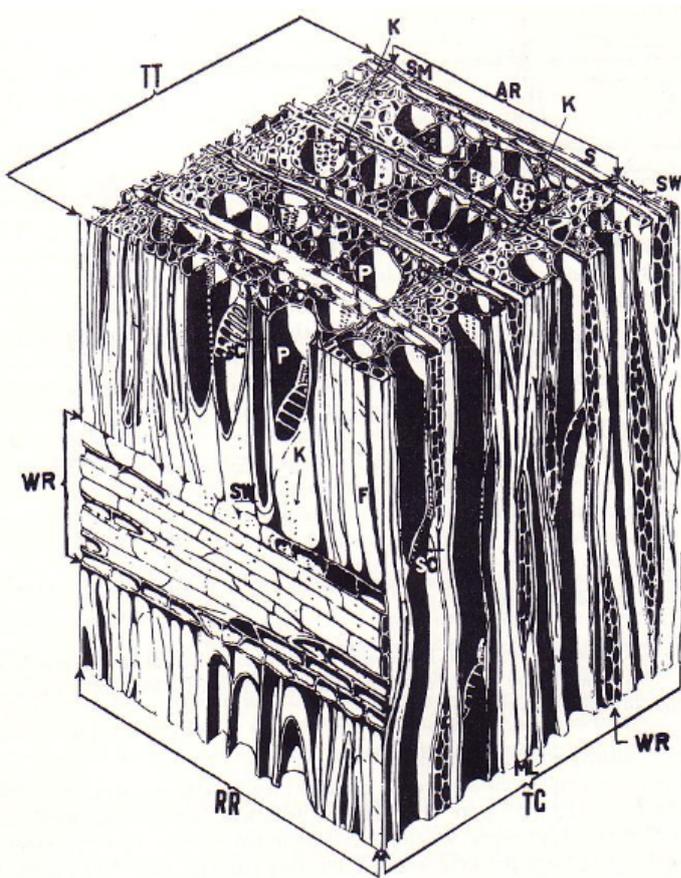


Abbildung 20: Schematische Darstellung des differenzierten Aufbaus von Laubholz. TT Querschnittsfläche, RR Radialfläche, TG Tangentialfläche, P Gefäß, SC Öffnung zwischen Gefäßsegmenten, F Holzfaser, K, WR Holzstrahl, AR Jahrring, S Frühholz, SM Spätholz, ML Mittellamelle, SW longitudinale Parenchymzelle [104].

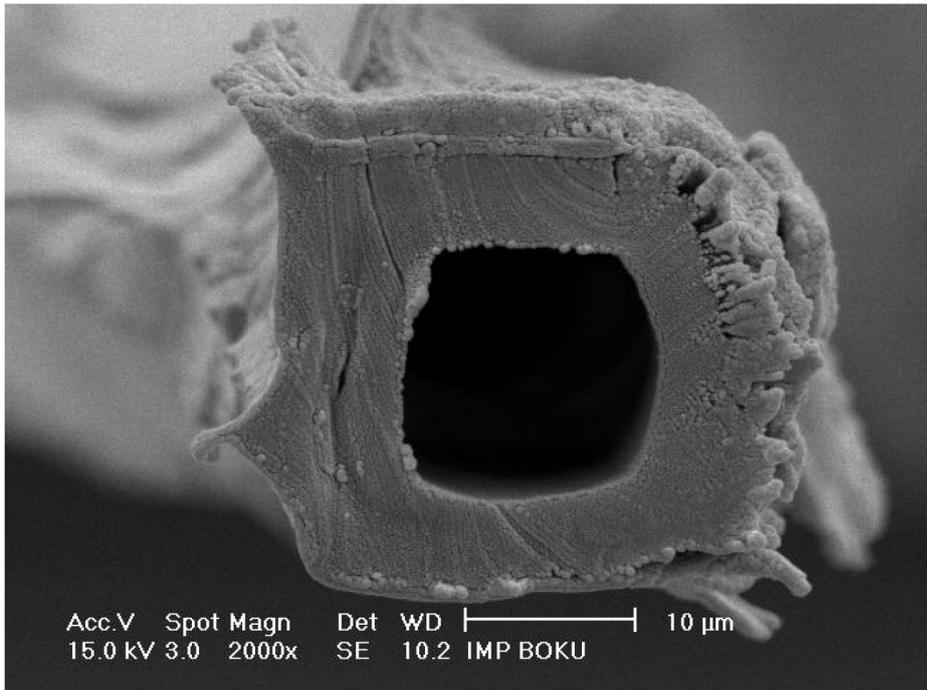


Abbildung 21: Mikroskopische Aufnahme einer Holzfaser [105].

Wegen der heterokapillaren Hohlraumstruktur mit entsprechend großer innerer Oberfläche von 220 – 250 m²/g kann Holz beträchtliche Flüssigkeitsmengen aufnehmen [101, 106, 107]. Die durch molekularen Aufbau bedingten Poren haben Durchmesser von 10⁻⁵ – 10⁻⁷ cm, die durch die anatomische Struktur bedingten 10⁻¹ – 10⁻⁵ cm [100, 108]. Es werden bei der Betrachtung des Sorptionsverhaltens und der kapillaren Flüssigkeitsaufnahme drei Grenzzustände unterschieden: Darrtrocken, Fasersättigung und Wassersättigung, wobei letztere auch auf Flüssigkeitssättigung verallgemeinert werden kann. Im darrtrockenen Zustand ist keine Feuchtigkeit im Holz vorhanden. Durch Sorption aufgenommenes Wasser wird als gebundenes Wasser bezeichnet. Ist das gesamte Hohlraumssystem der Zellwand gesättigt, ist der Zustand der Fasersättigung erreicht [100, 101, 107]. Nach Neroth liegt der Fasersättigungsbereich einheimischer Holzarten bei Feuchtegehalten u von 22 % bis 35 % [101], Bosshard gibt für Eiche, Kastanie und Esche Feuchtegehalte von 23 % bis 25 % an [109] und für ungarische Akazie (*Robinia pseudoacacia*) wird das Erreichen der Fasersättigung auf Feuchten von 21,8 % - 22,5 % eingegrenzt [110]. Bei weiterer Feuchtigkeitsaufnahme wird Flüssigkeit als freies oder tropfbares Wasser nach den Gesetzen der Kapillarphysik [100] in den Hohlräumen eingelagert (Wassersättigung). Die Flüssigkeitsaufnahme in kapillarporösen Werkstoffen folgt einem $\sqrt{\text{Zeit}}$ -Gesetz [111 - 113], vgl. Abb. 22.

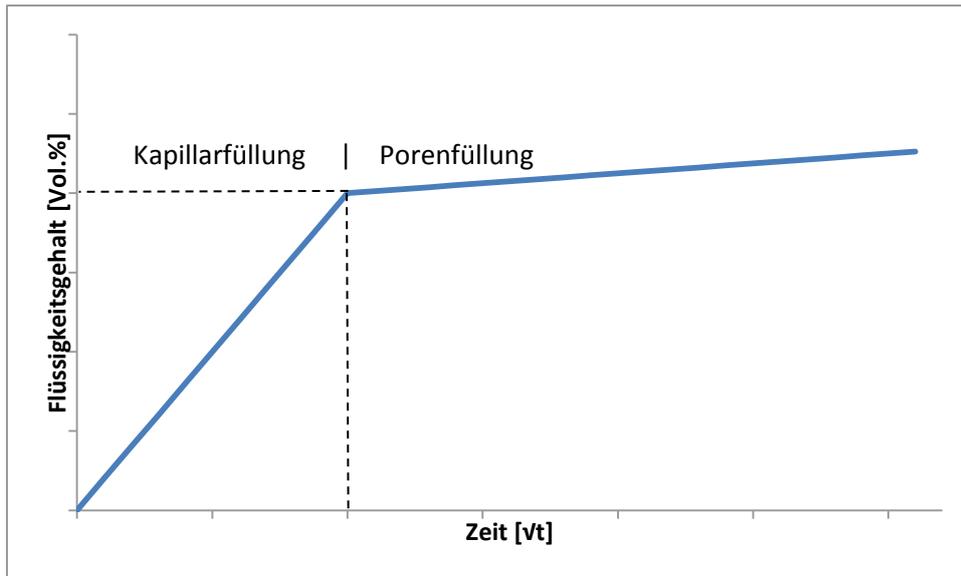


Abbildung 22: Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsaufnahme von kapillarporösem Material [nach 111 und 113].

Während der Feuchtigkeitsaufnahme bis zur Fasersättigung tritt bei Holz ein anisotropes Quellen auf, das durchschnittlich 0,2 % (längs), 4 % (radial) bzw. 8 % (tangential) beträgt [101, 114]. Zusammengefasst wird die maximale Ausdehnung in alle Raumrichtungen im Volumenquellmaß $\alpha_{v,max}$, das näherungsweise der Summe der maximalen linearen Quellmaße $\alpha_{t,max}$ in tangentialer und $\alpha_{r,max}$ in radialer Richtung entspricht (Gl. 7, Gl. 8, [115]). Die Quellung ist reversibel, bei Trocknung setzt eine Volumenkontraktion ein.

$$\alpha_{t,max} \text{ bzw. } \alpha_{r,max} = \frac{l_W - l_0}{l_0} \cdot 100 \quad [\%] \quad \text{Gl. 7}$$

mit

l_W Länge des nassen Holzes (oberhalb Fasersättigungsfeuchte)
in tangentialer bzw. radialer Richtung [m]

l_0 Länge des darrtrockenen Holzes in tangentialer bzw. radialer
Richtung [m]

$\alpha_{t,max}$, $\alpha_{r,max}$ maximales lineares Quellmaß in tangentialer
bzw. radialer Richtung [%]

$$\alpha_{v,max} \approx \alpha_{t,max} + \alpha_{r,max} \quad [\%] \quad \text{Gl. 8}$$

Grundlagen

mit

$\alpha_{v,max}$ maximales Volumenquellmaß [%]

Kollmann erkannte bereits 1924 einen Zusammenhang zwischen Volumenquellmaß und der Darrdichte von Holz, den er bezogen auf die Holzfeuchte u in mehrere Abschnitte aufteilt und für Holzfeuchten $u > 60\%$ folgendermaßen beschreibt (Gl. 9 [116]):

$$\alpha_V (u > 60\%) = 28 \cdot \rho_0 \quad \text{Gl. 9}$$

mit

ρ_0 Darrdichte des Holzkörpers nach Trocknung bei 103 °C bis Gewichtskonstanz [g/cm³]

$\alpha_V (u)$ Volumenquellmaß in Abhängigkeit von der Holzfeuchte u .

Die Holzfeuchte u berechnet sich aus Gl. 10 [117, 118]:

$$u = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad [\%] \quad \text{Gl. 10}$$

mit

m_1 Masse des Holzkörpers vor dem Trocknen [g]

m_0 Masse des Holzkörpers nach Trocknung bei 103 °C bis zur Gewichtskonstanz [g]

u Holzfeuchte [%].

Da mit Gl. 9 der Wert von $\alpha_V (u > 60\%)$ nicht mehr von der Holzfeuchte u abhängt, gilt Gl. 11

$$\alpha_V (u > 60\%) = \alpha_{V,max} \quad [\%] \quad \text{Gl. 11}$$

Für die Fasslagerung von Getränken bedeutet dies, dass sich bei der Tränkung des Holzes die zur Extraktion von Holzinhaltstoffen zur Verfügung stehende, innere Kontaktfläche und der Porenraum sukzessive mit der Holzfeuchte vergrößert, bis die maximale Quellung erreicht ist.

Der prozentuale Porenanteil c im Holz berechnet sich aus dem Verhältnis von Darrdichte zur Reindichte von Zellwandmaterial nach Gl. 12 [100, 119]. Die Reindichte ρ_r ist konstant und für alle Holzarten gültig.

$$c = 100 - \frac{100 \cdot \rho_0}{\rho_r} \quad \text{Gl. 12}$$

mit

c Porenanteil [%]

ρ_0 Darrdichte des Holzkörpers nach Trocknung bei 103 °C
bis Gewichtskonstanz [g/cm³]

ρ_r Reindichte Holz = 1,5 g/cm³

Die Tränkbarkeit von Holz ist neben dem Tränkungsmittel selbst u.a. abhängig von der Schnitt- richtung, Holzart und Werkstoffdichte sowie von der Temperatur [100, 106, 119 - 122]. Größten Einfluss hat davon die Richtung der Feuchtigkeitseinwirkung bzw. Schnitt- richtung des Holzes. Im Gegensatz zu den weiten und durchgängigen Röhrensystemen der Querschnittflächen sind die Leitungen der radialen und tangentialen Holzausrichtungen komplex, verwinkelt und durch eine Vielzahl anatomischer Besonderheiten und enger Übergangselemente gekennzeichnet [120]. Bei Laubhölzern verschließen Thyllen bei der Verkernung Tüpfelverbindungen, die zuvor den trans- versalen Flüssigkeitstransport ermöglichten und durch Einlagerung von Kerninhaltsstoffen, wie Harzsäuren, Terpenen und anderen Extraktstoffen, in die Zelllumina wird der Flüssigkeitstransport zusätzlich erschwert [100, 120, 123]. Beispielsweise beträgt der Wasseraufnahmekoeffizient von Buche in Längsrichtung 0,044 kg/(m² √s), in Radialrichtung 0,005 kg/(m² √s) und in Tangentialrichtung nur 0,004 kg/(m² √s) [100].

4.2.3 Extraktstoffe

Aus chemischer Sicht kann man die Holzzellwand als einen biologischen Verbundwerkstoff bezeichnen [124]. Unterschieden werden Haupt- und Nebenbestandteile bzw. konstitutionelle und akzessorische Bestandteile [101, 124], vgl. Abb. 23 und Abb. 24. Die hydrophilen Polysaccharide Cellulose (bis 46 Gew.-%) und Hemicellulosen (auch Holzpolyose genannt; bis 37 Gew.-%) sowie die hydrophoben, aromatischen Lignine (bis 27 Gew.-%) werden in ihrem Verbund auch als Ligno- cellulose bezeichnet. Die Makromoleküle bilden ein genetisch determiniertes Gefüge, das der

Zellwand den Charakter einer extrazellulären, porösen Matrix mit Gitterstruktur verleiht [124]. Bei den akzessorischen Bestandteilen oder auch Extraktstoffen handelt es sich um kleinere Moleküle, die in den Hohlräumen der Matrix sowie in den Zelllumina eingelagert sind. Ihr Anteil an der Gesamtholzmasse schwankt in einem breiten Bereich, meist zwischen 0,5 und 10 Gew.-%, jedoch gibt es auch wesentlich extraktreichere Holzarten. So beträgt der Ethanolextrakt von Linde, Robinie oder Eiche über 10 % [100, 101, 119, 124]. Der Extraktgehalt variiert je nach Holzart, Splint- und Kernholz, Varietät, Provenienz, Standort, Stammhöhe und Alter. Auch innerhalb eines Baumes bestehen beträchtliche Schwankungen, normalerweise nimmt die Extraktstoffkonzentration innerhalb eines Baumes von oben nach unten und von außen (Splint) nach innen (Kern) zu. Örtlich begrenzte Anreicherungen z.B. an der Splint-Kern-Grenze können außerdem auftreten [101, 124 - 126]

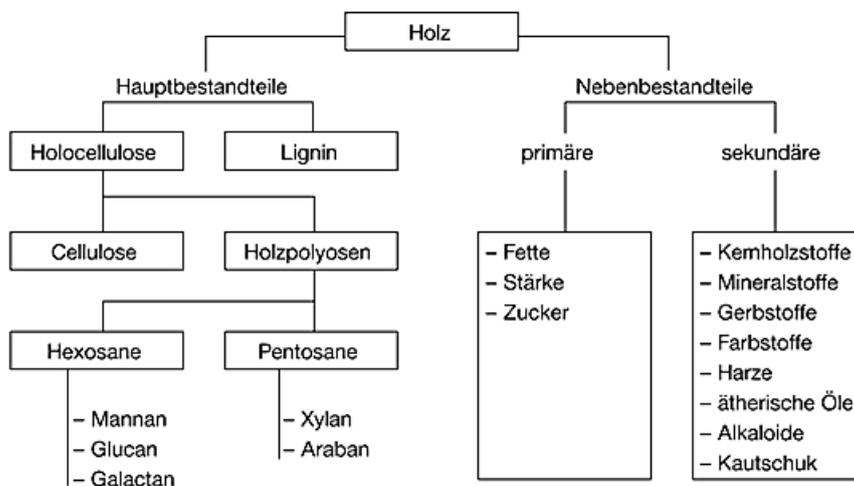


Abbildung 23: Einteilung der Holzsubstanzklassen in Haupt- und Nebenbestandteile [101] (Holzpolyose synonym zu Hemicellulose).

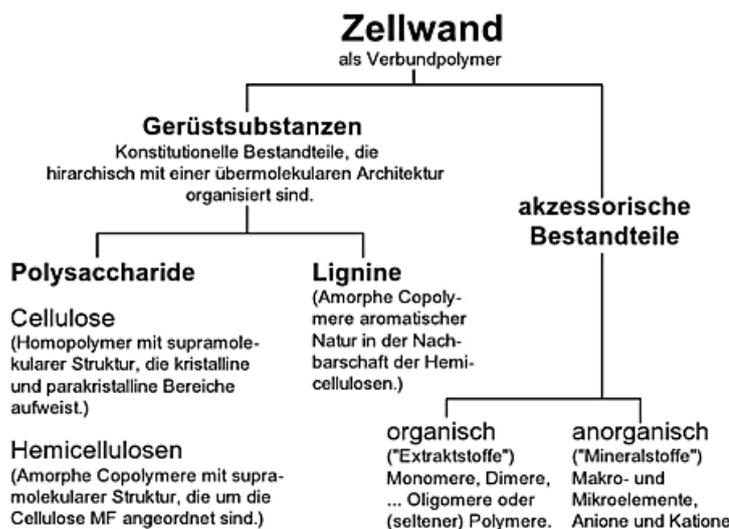


Abbildung 24: Einteilung der Holzbestandteile in Gerüstsubstanzen und akzessorische Bestandteile [124].

Die Extrakte von Harthölzern bestehen nach Pandey unter anderem aus Terpenen, Terpenoiden, Phenolen, Lignanen, Gerbstoffen und Flavonoiden [127]. Nach Fengel und Wegener sowie Faix ist diese Auflistung der Extraktstoffe um Mineralstoffe, Fette, Wachse, Steroide und Kohlenhydrate zu ergänzen. Die meisten dieser Verbindungsklassen treten in außerordentlich großer Variationsbreite auf und sind mit vielen Einzelsubstanzen vertreten [124, 128, 129]. In einem Holzextrakt können mehr als einhundert verschiedene Substanzen detektiert werden [124].

Entsprechend der chemischen Natur können diese mit verschiedenen Extraktionsmitteln aus der Holzmatrix gelöst werden (Abb. 25). Zu den alkohollöslichen Stoffen gehört die Gruppe der Lignane, Flavonoide und Stilbene sowie der Gerbstoffe, die sich hauptsächlich im Kern verschiedener Hölzer finden. Die durch Dimerisation aus Koniferyl-Bausteinen entstandenen Lignane sind im Gegensatz zu den Ligninen optisch aktiv [130].

Polarität des Lösungsmittels	Extraktionsmittelfraktion	Stoffklassen im Extrakt
 zunehmende Polarität	1. Petrolether (40-60 °C)	freie Fettsäuren (und freie Harzsäuren bei Nadelhölzern), Fette, Terpine, Sterinester, Kohlenwasserstoffe, Terpene
	2. Diethylether	partiell oxidierte Fette (und Harzsäuren bei Nadelhölzern), Terpene
	3. Aceton/Wasser (9:1)	phenolische Verbindungen, Glycoside
	<i>Im Gesamtextrakt Aceton/Wasser (9:1) – ohne die Extraktionsschritte 1 und 2 – sind alle Stoffklassen der Stufen 1-3 enthalten</i>	
	4. Ethanol/Wasser (8:2)	monomere und oligomere Zucker, Glycoside, z.T. niedermolekulare Ligninvorstufen, Farbstoffe, Tannine
	5. Wasser (bei 60 °C)	Stärke und z.T. Hemicellulosen, Farbstoffe, Tannine
6. Alkali (diverse Bedingungen)	Polyphenole (Tannine), Phlobaphene, Hemicellulosen, Lignine....	

Abbildung 25: Sukzessive Extaktion von Hölzern mit Lösungsmitteln zunehmender Polarität, nach[124].

Der Einfluss der Extraktstoffe auf die Farbe des Lösungsmittels erklärt Pandey [127] damit, dass diese meist über das gesamte visuelle Lichtspektrum sehr ausgeprägte Absorptionseigenschaften besitzen. Diese Auffassung vertritt Kürschner [130] jedoch nur für Lignane und Flavonoide.

Die Gruppe der phenolischen Bestandteile der Extraktstoffe, also Stilbene, Lignane, Flavonoide und monomere phenolische Substanzen, stellt nach Weigl et al. [126] die chromophoren Hauptkomponenten innerhalb der Extraktstoffe.

Aus Gruppe der Flavonoide zählen die Flavan-3,4-diole zu den Leucoanthocyanidinen (Abb. 26). Außer in Holz kommen diese farblosen, mit zunehmenden Polymerisationsgrad gelb bis braun gefärbten Verbindungen in Rinden und Fruchtschalen vor. Unter Säure-Einwirkung werden diese in

farbige Anthocanidine umgewandelt, weshalb sie, wie auch die kondensierten Gerbstoffe, zu den Proanthocyanidinen gezählt werden [131]. In Akazienholz (*Robinia pseudoacacia*) wurden die Flavonole Robinetin und Kaempferol nachgewiesen, im Kernholz von Eiche (*Quercus* sp.) Quercetin und im Holz des Maulbeerbaumes (*Morus* sp.) Morin [128, 132, 133], vgl. Abb. 27 und Tab.3. Letztere absorbieren im Bereich des sichtbaren Lichts bis etwa 420 nm in der auslaufenden Flanke des Absorptionsmaximums (etwa 370 bzw. 360 nm) [134, 135], was durch Absorption der höher-energetischen blau-violett-Anteile des sichtbaren Lichts einer gelblich-braunen Farbe entspricht [136].

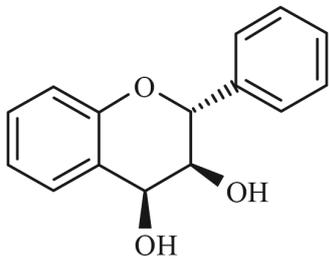


Abbildung 26: Grundgerüst Flavan-3,4-diol [131].

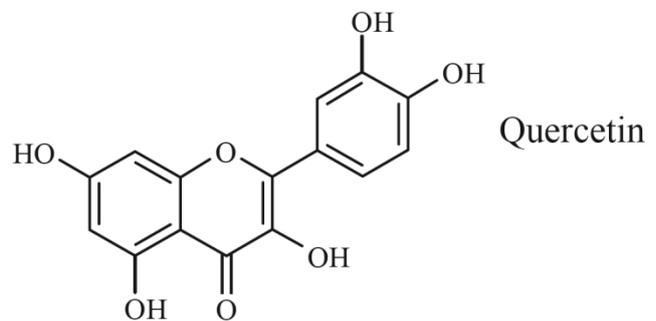
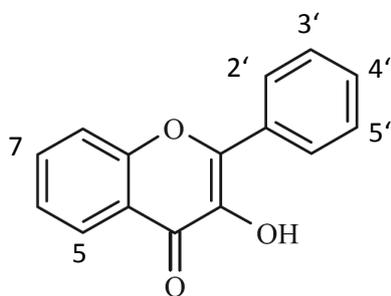


Abbildung 27: Grundgerüst Flavonol (links) und Beispiel Quercetin [131].

Tabelle 3: Substitutionsmuster der Flavonole Robinetin, Kaempferol, Quercetin und Morin [128, 131, 133, 137].

Name	-OH an Position C-
Robinetin	3, 7, 3', 4', 5'
Kaempferol	3, 5, 7, 4'
Quercetin	3, 5, 7, 3', 4'
Morin	3, 5, 7, 2', 4'

Nach Faix sind die Gerbstoffe (Tannine) für die Farbe des Holzes von besonderer Bedeutung [124]. Es werden zwei Gruppen von Gerbstoffen unterschieden: Hydrolysierbare und kondensierte Tannine (Proanthocyanidine) [129, 137]. Die Farbe von Tanninen reicht von hellgelb bis hellbraun und trägt bei Whisky zu dessen Farbe bei [138]. Neroth und Vollenschaar beschreiben eine rotbraune Verfärbung von Hölzern, wenn Gerbstoffe mit anorganischen Säuren in Kontakt kommen [101]. In Edelkastanie (*Castanea sativa*) besteht die Gerbstofffraktion zu 78 % aus Vescalagin und Castalagin, in Eichenholz hingegen stellen diese beiden Gerbstoffe nur 44 %. Die restliche Fraktion entfällt auf Vescalin und Castalin [139].

Durch den langen Seasoningprozess, dem Fasholz unterzogen wird, ist der originäre Gerbstoffgehalt allerdings durch Auswaschung reduziert und zudem spalten sich Gerbstoffe bei höheren Temperaturen, wie sie beim Toasting angewendet werden [101, 140, 141].

Vereinzelt werden in der Literatur Maillard-Reaktionen für die Bildung von Chromophoren während des Toastings genannt [141, 143]. Nach Auffassung von Faix kann dies aufgrund des insgesamt sehr geringen Anteils von Aminosäuren, Peptiden oder Proteinen an den Extraktstoffen nur bei frischem Holz auftreten, das ohne vorangegangene Lagerung einer künstlichen Trocknung bzw. Erhitzung unterzogen wird [124].

Die Bräunung während der thermischen Vorbehandlung wird auch Karamellisierungsreaktionen von vorhandenen Kohlenhydraten zugeschrieben [143]. Teischinger führt Oxidationsreaktionen von phenolischen Inhaltsstoffen mit Sauerstoff oder hydrolytischen Abbau von Hemizellulosen mit nachfolgenden Kondensationsreaktionen mit Stickstoffverbindungen während der thermischen Trocknung als mögliche Ursachen für braune oder gelbe Verfärbungen im Holz an [144]. Christen und Vögtle beschreiben Phenole als farblose Substanzen, wenn keine funktionelle Gruppe mit Absorptionsverhalten im sichtbaren Gebiet vorhanden ist. Die Phenole oxidieren jedoch sehr leicht zu farbigen Produkten, die bereits in Spuren farblich wirksam sind [136].

Über Holzextraktstoffe, die durch Kontakt mit typischen Fasholzarten in alkoholische Lösungen übergehen (Methanol-/Ethanollösungen, Destillate, Wein; mit und ohne vorheriger thermischer Behandlung des Holzes), ist zahlreiche Literatur vorhanden, zumeist jedoch nicht unter Aspekten der Farbwirksamkeit, sondern vor dem Hintergrund ihres Beitrages zur Aromaentwicklung, bezüglich botanischer Gesichtspunkte oder auch betreffend extraktstoffbedingter biologischer Resistenz (z.B. [10, 11, 13 - 15, 19, 41, 44 - 46, 57, 59, 60, 136, 145 - 151]).

4.2.4 Extraktion, Extraktionskinetik

Voraussetzung für die Extraktion von Holzinhaltsstoffen ist die Flüssigkeitspenetration in das Faszholz. Diese wird entsprechend der Gegebenheiten im kapillarporösen Material Holz über die Gesetze der Kapillarphysik eingeleitet und ist, wie bereits beschrieben, abhängig von der Anisotropie des Werkstoffes und äußert sich in der Tränkbarkeit des Holzes. Durch die strukturellen Eigenschaften ist die Flüssigkeitsbewegung in Holz von besonderer Komplexität [152].

Insbesondere beeinflusst der effektive Querschnitt der Gesamtheit der Hohlraumstrukturen sowie das Quadrat des mittleren, effektiven Radius der individuellen Kapillaren die Flüssigkeitsaufnahme [152]. Mit der Kapillarspannung p_K als treibende Kraft für die kapillare Flüssigkeitsaufnahme [111] gehen die Dichte der Flüssigkeit über Gl. 13 und damit ursächlich verbunden der Alkoholgehalt des in Holzfässern eingelagerten Produktes sowie die Temperatur als Einflussgröße mit ein.

$$p_K = \rho g h_K \quad \text{Gl. 13}$$

mit

p_K Kapillarspannung [kg/(ms²)]

ρ Dichte der Flüssigkeit [kg/m³]

g Erdbeschleunigung [m/s²]

h_K kapillare Steighöhe [m]

Der Massentransfer von in der eingedrungenen Flüssigkeit gelösten Holzinhaltsstoffen erfolgt durch Diffusion entlang des Konzentrationsgefälles durch die mikroskopisch sichtbaren, mit Lösung gefüllten Hohlräume des Gefüges. Durch die Quellung des Holzes steht der bis dahin gebundene Teil des Lösungsmittels ebenfalls für Diffusionsvorgänge zur Verfügung. Dabei sind die Transportvorgänge je nach Wanderungsrichtung von verschiedenen Mechanismen bestimmt: In Holzfaserichtung wird die Geschwindigkeit von der Diffusion in den Hohlräumen limitiert, quer zur Faserrichtung begrenzt die Durchlässigkeit der Gefügeverbindungen die Diffusion [152]. Die Viskosität des Lösungsmittels und die Temperatur nehmen unmittelbaren Einfluss auf den resultierenden Diffusionskoeffizienten, der bei fest-flüssig-Extraktionen i.d.R. experimentell bestimmt wird [153].

5 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es, einen systematischen Beitrag zu leisten, um die bestehende, große Wissenslücke zur Farbentwicklung von holzfassgelagerten Destillaten zu füllen. Dabei soll der Fokus insbesondere auf Zeiträumen für Produktfinishing liegen, da dieses aktuell von vielen Herstellern von Obstbränden als Produktionsoption aufgegriffen wird und in dieser Produktkategorie keine Farbanpassung über Farbstoffzugabe oder Zuckercoleur zulässig ist.

Die Einflüsse der wichtigsten in der Praxis üblichen Lagerbedingungen auf die Farbe sollen qualitativ und quantitativ ermittelt werden. Damit sollen kausale Zusammenhänge aufgeklärt und so die Grundlage für eine Translation der Ergebnisse geschaffen werden.

Zugrundeliegende physikalisch-chemische Mechanismen und Prozesse, die bei Kontakt von Destillaten mit dem anisotropen, kapillarporösen Werkstoff Holz die Farbe beeinflussen, sollen identifiziert werden und Erkenntnisse gewonnen werden, in welchem Zusammenhang diese mit der physiologischen Größe Farbe stehen.

Es soll geklärt werden, ob die physiologisch begründete Empfindung „Farbe“ als nicht-physikalische Eigenschaft in Abhängigkeit von den Rahmenbedingungen der Lagerung mathematisch beschrieben und modelliert werden kann. Damit sollen die signifikanten Prädiktoren für die Farbveränderung von ethanolischen Lösungen bei Holzkontakt ermittelt und über ausführliche statistische Betrachtungen die individuellen Beiträge dieser äußeren Einflussfaktoren quantifiziert und bewertet werden.

Neben der akademischen Fragestellung soll der Bogen gespannt werden zur Anwendung der Erkenntnisse in der Praxis. Dafür soll die Bedeutung der Destillatfarbe nach einem Holzfinishing auf die spontane, hedonische Präferenz untersucht werden und basierend auf diesen Ergebnissen eine hinreichend genaue, anwendertaugliche Prognosemethode zur Vorhersage der Destillatfarbe bei Holzkontakt im zeitlichen Rahmen von Produktfinishing entwickelt werden. Dabei sollen Inkubationen mit Edelkastanienholz sowie mit Holz von europäischer Eiche betrachtet werden, da diese Holzarten am häufigsten eingesetzt sind.

6 Lösungsweg

Mit Hilfe von Simulationsversuchen mit Modelldestillat und Apfeldestillat werden die wichtigsten, praxisrelevanten Lagerbedingungen imitiert. Die verwendeten Holzmaterialien entsprechen von Ursprung, Materialgüte, Vorbereitung sowie dem Zuschnitt Realdauben und werden oberflächen-normiert bzw. für spezielle Fragestellungen gewichtsnormiert eingesetzt.

Ergänzend zur Farbmessung wird an Extrakten und an verschiedenem Holzmaterial während und nach den Inkubationen begleitende Analytik durchgeführt, welche die eingetretenen Änderungen in Summenparametern oder speziellen Messgrößen erfasst, Matrixeffekte aufzeigt und die Herleitung wichtiger Kenngrößen und Materialcharakteristika, wie beispielsweise der Porenfüllung, ermöglicht. Es wird für jede Holzart ein dynamisches Verhaltensmodell in drei Dimensionen mit quantitativen und nominalen Prädiktoren aufgestellt und damit die Bedeutung und Gewichtung der Lagerungsvariationen auf die Farbentwicklung von Destillaten bei Holzkontakt beurteilt.

Ein Reallagerversuch von Pflaumendestillat in Kastanienholzfässern dient zur Modellvalidierung und zum Vergleich mit den Simulationsversuchen sowie zur Gewinnung weiterer Daten zur Kinetik der Extraktion von Holzinhaltstoffen aus einer geschlossenen Fassmatrix.

Ausgewählte Holzextrakte aus den Simulationsversuchen werden für Präferenztests mit einem sensorisch geschulten Expertenpanel und einem Laienpanel vorbereitet und diesen unter definierten Lichtbedingungen präsentiert. Die verschiedenen Panels werden herangezogen um eine fundierte Basis für die Übertragung der Ergebnisse auf die Produktionspraxis unter Berücksichtigung von Konsumenteneinschätzungen zu schaffen.

Ausgehend von der vorhandenen Datenbasis wird eine numerische Prognosemethode entwickelt, die unter Einbeziehung der Resultate der Präferenztests eine Farbvorhersage von Einzelinkubationen mit Holz von Edelkastanie und europäischer Eiche im Finishingzeitraum mit ausreichend hoher Präzision ermöglicht und zugleich die Forderung erfüllt, in der betrieblichen Praxis einsetzbar zu sein.

7 Material und Methoden

7.1 Literaturrecherche zum Stand des Wissens

In verschiedenen Kombinationen der Begriffe: ‘acacia, aging, alcohol, barrel, black locust, cask, castanea, chestnut, color, colour, distillate, distilled, extraction, matured, morus, oak, quercus, robinia, whisky, wood, spirit’ wurde die Literaturrecherche in den Datenbanken Web of Science und Food Science Source durchgeführt (bis 15.05.2016).

7.2 Eingesetztes Holzmaterial

Für die Simulationsversuche wurden Holzproben von französischer Limousineiche (*Quercus robur*), Kastanie (*Castanea sativa*), Akazie (*Robinia pseudoacacia*) und Maulbeere (*Morus sp.*) in fassbaugauglichen Qualitäten (Güteklasse A) verwendet (siehe Tab. 4 und Tab. 5). Zur Verfügung gestellt wurden die Hölzer von Firma Wilhelm Eder GmbH, Bad Dürkheim.

Tabelle 4: Ursprung und Vorbehandlung der eingesetzten Hölzer der Simulationsversuche.

Französische Limousineiche <i>Quercus robur</i>	Kastanie <i>Castanea sativa</i>	Akazie <i>Robinia pseudoacacia</i>	Maulbeere <i>Morus sp.</i>
Ursprung Limousin (Frankreich)	Ursprung Wasgau /Trifels	Ursprung Wasgau / Trifels	Ursprung Serbien
24 Monate natürliches Seasoning	24 Monate natürliches Seasoning	24 Monate natürliches Seasoning	24 Monate natürliches Seasoning
Luftgetrocknet	Luftgetrocknet	Luftgetrocknet	Luftgetrocknet

Tabelle 5: Spezifischer Porenanteil [%] \pm Standardabweichung der eingesetzten Hölzer der Simulationsversuche.

Holzart			
Eiche	Kastanie	Akazie	Maulbeere
60,45 \pm 3,59	61,85 \pm 1,36	57,66 \pm 1,79	62,65 \pm 3,33

Eingesetzt wurden die Holzproben in Form von Stäbchen mit Abmaßen von ca. 1 cm x 0,5 cm in unterschiedlicher Länge, je nach simulierter Fassgröße und damit dem entsprechenden Oberflächen-Volumenverhältnis. Die geringfügigen Schwankungen in den Abmessungen wurden für jede Holz-

probe individuell durch entsprechende Länge ausgeglichen, so dass Oberflächen-normierte Kontaktflächen für die Extraktion eingesetzt wurden.

Die Schnittrichtung der Stäbchen war derjenigen von realen Dauben nachempfunden indem die größte Oberfläche (1 cm x Länge x 2) Radial- oder Spiegelschnitt entsprach.

Vor der thermischen Behandlung der Holzproben (siehe Tab. 6) wurden diese ausgebreitet 24 Stunden bei 30 °C konditioniert. Konditionierung und Toasting wurde in einem vorgeheizten Konvektomat, Fa Rational, im Umluftbetrieb durchgeführt.

Die Holzproben wurden nach der thermischen Behandlung und nach Zuschnitt luftdicht in Alufolie verpackt.

Tabelle 6: Toastingprofile der in den Simulationsversuchen eingesetzten Hölzer.

Toastingstufe	Temperatur	Dauer
medium	180 °C	10 min
medium plus	200 °C	15 min
forte	220 °C	20 min

7.3 Probenvorbereitung, Versuchspläne und Versuchsdurchführung

7.3.1 Simulationsversuch Nr. 1 - Extraktion mit Apfeldestillat und Variation der Holzart

Medium getoastete Holzproben von Eiche, Kastanie, Akazie und Maulbeere (siehe Tab. 4 - 6) wurden in diesem Versuch eingesetzt.

Die Holzproben wurden vor der Extraktion mit Apfeldestillat 24 Stunden in jeweils 250 ml Leitungswasser bei 20,1°C +/- 0,3 °C in verschlossenen Glasgefäßen inkubiert. Dies entspricht einer häufig durchgeführten Konditionierung von Holzfässern vor Befüllung. 227,3 g +/- 0,2 g Apfeldestillat (60% v/v. Ethanol) wurden in 250 ml-Glasflaschen mit Schraubverschluss vorgelegt und bei Inkubationsstart die mit einem Papiertuch trockengetupften Holzproben zugegeben. Pro Holzart wurden 9 Replikate angesetzt. Nach 1, 2, 3, 4, 5, und 8 Wochen Inkubation wurde jeweils eine Extraktion abgebrochen, nach 12 Wochen die verbliebenen drei Proben. Inkubation und Lagerung der Proben erfolgte in einem Kellerraum bei einer Temperatur von 20,2 °C +/-1,0 °C. Als Kontrolle wurde das Apfeldestillat ohne Holzzugabe vermessen, siehe Tab. 7.

Tabelle 7: Versuchsplan 1: Inkubation von Apfeldestillat (60 % v/v Ethanol) mit verschiedenen Holzarten.

Holzart	Toasting	Oberflächen-Volumenverhältnis
Eiche	medium	50 cm ² /250 ml
Kastanie	medium	50 cm ² /250 ml
Akazie	medium	50 cm ² /250 ml
Maulbeere	medium	50 cm ² /250 ml
ohne Holz (Kontrolle)	--	--

7.3.1.1 Hedonische Präferenz bei visueller Beurteilung

Je vier visuell unterscheidbare Inkubationsproben aus Versuch 1 mit Kontakt zu Eichen-, Akazien- und Maulbeerholz wurden mit destilliertem Wasser auf einen Alkoholgehalt von 40 % v/v herabgesetzt und 100 ml davon in branchenüblichen 200 ml Langhals-Weißglasflaschen abgefüllt.

Die Proben der jeweiligen Holzart wurden randomisiert in einer Matchingkabine (MM-1e, Fa. GTI GmbH, Jever, 35 x 61 x 34 cm) mittig aufgereiht und den Panelisten bei den Lichtarten D65 (mittleres Tageslicht), TL84 (Kaufhauslicht) und A (Abendlicht) im Abstand von etwa 2 m präsentiert. Die Teilnehmer wurden gebeten, die jeweiligen Proben aufgrund des optischen Eindrucks in eine Rangfolge entsprechend ihrer persönlichen Präferenz einzuordnen. Die vergebenen Ränge 1 bis 4 (1 = am beliebtesten, 4 = am wenigsten beliebt) waren auf vorbereiteten Wertungsbögen zu vermerken. Als Zusatzinformation wurde mitgeteilt, dass es sich bei den Proben um ein Obstdestillat handelt, das verschieden lang mit Holzkontakt gelagert war.

Das Expertenpanel bestand aus Personen, die beruflich mit Destillaten befasst sind und setzte sich zusammen aus Produzenten (ca. 90%), Wissenschaftlern, Händlern und sonstigen Beschäftigten. Alle Panelmitglieder hatten unabhängig von dem hier durchgeführten Präferenztest an einer Schulung zu Grundlagen sensorischer Prüfungen und zu Grundlagen von Holzfasslagerung von Destillaten teilgenommen und waren darüber hinaus geschult in deskriptiver sensorischer Analyse von Obst- und Getreidedestillaten. Das Gesamtpanel bestand aus 21 Frauen und 42 Männern im Alter von 29 – 66 Jahren. Es wurden pro durchgeführten Test 60-63 gültige Urteile erhalten.

Das Laienpanel wurde rekrutiert aus Studenten der Hochschule Weihenstephan-Triesdorf (HSWT) sowie den Mitarbeitern des Instituts für Lebensmitteltechnologie der HSWT. Es bestand aus 39 Frauen und 29 Männern im Alter von 19 - 56 Jahren. Pro Test wurden zwischen 66 und 68 gültige Urteile erhalten.

Die Gestaltung und Auswertung des hedonischen Präferenztests erfolgte gemäß DIN ISO 8587 [154].

Die Kenngröße „relative Rangsumme“ errechnet sich aus Gl. 14:

$$relative\ Rangsumme_i = \frac{Rangsumme_i \cdot 100}{\sum_{i=1}^n Rangsumme_i} \quad Gl. 14$$

7.3.1.2 Dreieckstest auf Unterschied bei Verkostung

Die im Versuch 2.1 beliebtesten Proben der jeweiligen Holzarten wurden in einer Verkostung mit dem signifikant nachfolgenden Rang (Eiche und Akazie, Rang 3; Bewertung Experten-Panel) bzw. mit dem signifikant übernächsten Rang (Maulbeere, Rang 4; Bewertung Experten-Panel) auf Unterschied getestet.

Dazu wurden Dreieckstests mit auf das Produkt geschulten Prüfern gleichen Qualifikationslevels (aus dem o.g. Expertenpanel) durchgeführt. In undurchsichtigen, mit Deckel versehenen Destillatgläsern wurde die für Destillatverkostungen übliche Probenmenge von 15 ml bereitgestellt. Von den Proben war Geruch und Geschmack zu beurteilen und daraus die Entscheidung zu treffen, welche Probe von den beiden anderen abweicht. Weiterhin sollten die Prüfer angeben, ob die Entscheidung geraten war oder nicht.

Die Prüfpersonen wurden informiert, dass es sich bei den Proben um mit Holz gelagertes Apfeldestillat mit einem Alkoholgehalt von 40 % v/v handelt, die im Test auf hedonische Farbpräferenz signifikant unterschiedlich beliebt waren. Die verwendete Holzart bei den jeweils zu bewertenden Proben wurde nicht offengelegt.

Am Test nahmen 2 Frauen und 4 Männer im Alter zwischen 26 und 66 Jahren teil. Jede Person hatte von einer Holzart zwei Dreieckstests vorzunehmen, sodass insgesamt für jede eingesetzte Holzart 8 Urteile erhalten wurden.

Gestaltung und Auswertung der Prüfung auf Unterschied erfolgte gemäß DIN EN ISO 4120 [155].

7.3.2 Simulationsversuch Nr. 2 - Extraktion mit Neutralalkohol

In diesem Simulationsversuch wurden folgende Rahmenbedingungen variiert bzw. Anwendungen simuliert:

- a) Holzart (vgl. Tab. 8, Versuchsplan 2a),
- b) Toastingstufe (vgl. Tab. 9, Versuchsplan 2b),
- c) Oberfläche-Volumenverhältnis (vgl. Tab. 10, Versuchsplan 2c),
- d) Extraktionstemperatur (vgl. Tab. 11, Versuchsplan 2d)
- e) Simulation von Mehrfachbelegung (vgl. Tab. 12, Versuchsplan 2e)

Die Inkubation der Hölzer wurde in einem teilfaktoriellen Versuchsdesign mit Neutralalkohol landwirtschaftlichen Ursprungs (60 % vol. Ethanol) durchgeführt.

227,3 g +/- 0,2 g, entspricht 250 ml bei 20°C, wurden in Glasflaschen mit Schraubverschluss vorgelegt. Jede Variante wurde als Triplikat angesetzt. Als Kontrolle diente die o.g. alkoholische

Stammlösung ohne Holz Zugabe. Inkubation und Lagerung der Proben erfolgte in einem Kellerraum bei einer Temperatur von 20,2 °C +/- 1,0 °C, soweit nicht anders angegeben. Durch die Behandlung beim Messen der Proben über den gesamten Inkubationszeitraum sank der Alkoholgehalt um 0,18 % +/- 0,08% vol. (bestimmt mit dem Gerät Anton Paar DMA 4500M).

Tabelle 8: Versuchsplan 2a: Variation der Holzart.

Holzart vgl. Tab. 4	Toasting vgl. Tab. 6	Oberflächen- Volumenverhältnis	Probenbezeichnung
Eiche	medium	50 cm ² /250 ml	Em50
Kastanie	medium	50 cm ² /250 ml	Km50
Akazie	medium	50 cm ² /250 ml	Am50
Maulbeere	medium	50 cm ² /250 ml	Mm50

Tabelle 9: Versuchsplan 2b: Variation der Toastingstufe. Die Faktorstufen der Toastingprofile orientieren sich an üblicherweise eingesetzten Toastings bei den einzelnen Holzarten [41].

Holzart vgl. Tab. 4	Toasting vgl. Tab. 6	Oberflächen- Volumenverhältnis	Probenbezeichnung
Eiche	ungetoastet	50 cm ² /250 ml	E--50
Eiche	medium	50 cm ² /250 ml	Em50
Eiche	medium plus	50 cm ² /250 ml	Em+50
Eiche	forte	50 cm ² /250 ml	Ef50
Kastanie	ungetoastet	50 cm ² /250 ml	K--50
Kastanie	medium	50 cm ² /250 ml	Km50
Kastanie	medium plus	50 cm ² /250 ml	Km+50
Akazie	ungetoastet	50 cm ² /250 ml	A--50
Akazie	medium	50 cm ² /250 ml	Am50
Akazie	medium plus	50 cm ² /250 ml	Am+50
Maulbeere	ungetoastet	50 cm ² /250 ml	M--50
Maulbeere	medium	50 cm ² /250 ml	Mm50

Tabelle 10: Versuchsplan 2c: Variation des Oberflächen-Volumenverhältnisses.

Holzart vgl. Tab. 4	Toasting vgl. Tab.6	Oberflächen- Volumenverhältnis	Probenbezeichnung
Eiche	medium	50 cm ² /250 ml	Em50
Eiche	medium	27,5 cm ² /250 ml	Em27,5
Eiche	medium	22,5 cm ² /250 ml	Em22,5
Eiche	medium	Pulver	EmP22,5
Kastanie	medium	50 cm ² /250 ml	Km50
Kastanie	medium	27,5 cm ² /250 ml	Km27,5
Kastanie	medium	22,5 cm ² /250 ml	Km22,5
Kastanie	medium	Pulver	KmP22,5
Akazie	medium	50 cm ² /250 ml	Am50
Akazie	medium	27,5 cm ² /250 ml	Am27,5
Akazie	medium	22,5 cm ² /250 ml	Am22,5
Akazie	medium	Pulver	AmP22,5
Maulbeere	medium	50 cm ² /250 ml	Mm50
Maulbeere	medium	27,5 cm ² /250 ml	Mm50

Nach Berechnungen von Singleton [156] und nach Angaben von Schandelmeier [157] betragen unter Berücksichtigung üblicher Fassformen die Oberflächen-Volumenverhältnisse eines 20 l Fasses 193 cm²/l, eines 100 l Fasses 110 cm²/l und 200 l Fasses 90 cm²/l.

Maulbeerholz ist aufgrund der maximal erreichbaren Wuchshöhe des Baumes nur bedingt geeignet zur Herstellung von Fässern mit Fassungsvermögen über 100 l. Deshalb wurde auf die Simulation eines 200 l Fasses verzichtet.

Die Simulationen mit als „Pulver“ bezeichneten Oberflächen-Volumenverhältnissen wurden mit zerkleinerten Holzproben durchgeführt. Dafür wurden die entsprechend langen Holzstücke zur Simulation von 200 l Fässern mit einem Messer der Länge nach zu feinsten Stiften mit maximal 0,5 mm x 0,5 mm aufgespalten. Für die Inkubationen wurde hiervon jeweils eine Menge eingewogen, die den gemittelten Holzgewichten der gleichen Holzart für die Oberflächen-normierten Simulationen von 200 l Fässern entsprachen: 2,88 g Eichenholz, 2,85 g Kastanienholz und 2,89 g Akazienholz.

Tabelle 11: Versuchsplan 2d: Variation der Extraktionstemperatur. Inkubation erfolgte im Kellerraum bei 20,2 °C +/-1,0 °C bzw. im Kühlraum bei 3,0 °C +/- 0,5°C.

Holzart vgl. Tab. 4	Toasting vgl. Tab.6	Oberflächen- Volumenverhältnis	Inkubations- temperatur	Proben- bezeichnung
Eiche	medium	50 cm ² /250 ml	20,2 °C	Em50
Eiche	medium	50 cm ² /250 ml	3,0 °C	Em50_K
Kastanie	medium	50 cm ² /250 ml	20,2 °C	Km50
Kastanie	medium	50 cm ² /250 ml	3,0 °C	Km50_K

Tabelle 12: Versuchsplan 2e: Simulation von Mehrfachbelegung. Zur Simulation von Wiederbelegung von Fässern wurden die Holzproben 3 x 30 Tage inkubiert. Dabei wurde bei Start der erneuten Extraktion jeweils unbeladenes Solvens verwendet.

Holzart vgl. Tab. 4	Toasting vgl. Tab. 6	Oberflächen- Volumenverhältnis	Belegungs- zyklus	Proben- bezeichnung
Eiche	medium	50 cm ² /250 ml	1	Em50 I
Eiche	medium	50 cm ² /250 ml	2	Em50 II
Eiche	medium	50 cm ² /250 ml	3	Em50 III
Eiche	medium plus	50 cm ² /250 ml	1	Em+50 I
Eiche	medium plus	50 cm ² /250 ml	2	Em+50 II
Eiche	medium plus	50 cm ² /250 ml	3	Em+50 III
Kastanie	medium	50 cm ² /250 ml	1	Km50 I
Kastanie	medium	50 cm ² /250 ml	2	Km50 II
Kastanie	medium	50 cm ² /250 ml	3	Km50 III
Kastanie	medium plus	50 cm ² /250 ml	1	Km+50 I
Kastanie	medium plus	50 cm ² /250 ml	2	Km+50 II
Kastanie	medium plus	50 cm ² /250 ml	3	Km+50 III

7.3.3 Extraktion von Eichenholzpartikeln mit Neutralalkohol

454,5 g, entspricht 500 ml bei 20°C, Neutralalkohol landwirtschaftlichen Ursprungs (60 % v/v Ethanol) wurde in drei Wiederholungen in Glasflaschen mit Schraubverschluss vorgelegt. Ungetoastete Holzchips aus französischer Limousineiche (Hersteller Wilhelm Eder GmbH) wurden mit einem Küchenmixer zerkleinert und über einen Siebturm klassiert (Siebeinsätze 4mm, 2mm, 1,25mm, 1mm, 250 U/min, 3 min mit Richtungswechsel, Retzsch). Die Größenfraktion $1,25\text{mm} < x \leq 2,0\text{ mm}$ wurde medium getoasted (siehe Tab. 4) und 5 g davon nach dem Abkühlen zu jeweils 500 ml des Ethanol-Wassergemisches dosiert. Dieses Verhältnis von Extraktionsmaterial zu Volumen entspricht der Auslaugung von etwa 1 mm Holz in einem 100 l Fass [158]. Die Inkubation erfolgte im Dunkeln bei 20,2 °C +/- 1,0 °C.

7.3.4 pH-Abhängigkeit der Destillatfarbe

Die Untersuchung der pH-Abhängigkeit der Destillatfarbe wurde an den Proben des Simulationsversuchs mit Ethanol als Extraktionsmittel, Versuchsplan 2a, durchgeführt. Zu 10 ml der unverdünnten Proben wurden 20 µl, 50 µl, 70µl, 100 µl, 120 µl, 130 µl und 150 µl einer 0,1 molaren NaOH-Lösung zugegeben, die Proben gemischt, der resultierende pH-Wert gemessen und die Farbe spektrophotometrisch bestimmt. Von jeder Holzart wurden 2 Ansätze auf diese Weise behandelt. Als Kontrollen für die Farbmessung wurden die Proben mit bis zu 150 µl H₂O (HPLC-Qualität) versetzt.

7.3.5 Inkubation alkoholischer Holzextrakte ohne weiteren Holzkontakt

Eichenholzchips der Toastingstufe „high Toast“ (Wilhelm Eder GmbH) wurden mit einem Küchenmixer zerkleinert und über einen Siebturm klassiert 250 U/min, 3 min mit Richtungswechsel, Retzsch). Von der Größenfraktion $1 \text{ mm} < x \leq 2 \text{ mm}$ wurden 6 g mit 500 ml Ethanol landwirtschaftlichem Ursprungs (60 % v/v) 21 Stunden bei Raumtemperatur im Dunkeln inkubiert und anschließend über einen Papierfaltenfilter aus der Suspension entfernt.

Der Holzextrakt wurde 1:1 mit o.g. ethanolischer Lösung (60 % v/v) verdünnt. Diese Mischung stellt die Ausgangslösung dar.

Je 30 ml der Ausgangslösung wurde in 50 ml Kunststoffzentrifugenröhrchen mit Deckel (Falcon) gefüllt und im Dunkeln bei Raumtemperatur 70,5 Stunden inkubiert unter sauerstoffhaltiger und Stickstoffatmosphäre gemäß folgendem Versuchsplan (Tab. 13):

Tabelle 13: Versuchsplan zur Inkubation von Eichenholzextrakten ohne weiteren Holzkontakt.

Atmosphäre Lagerung	unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre (regelmäßiges Öffnen der Gefäße für ca 1 min)	unter Stickstoffatmosphäre (1 min Begasung der flüssigen Phase mit N ₂ (Westfalen AG), Inkubation in geschlossenen Gefäßen)
stehend	3 Ansätze	3 Ansätze
liegend, geschüttelt (70x/min)	3 Ansätze	3 Ansätze

Die Farbmessung erfolgte wie unter 7.4.1 beschrieben.

7.3.6 Destillatproben aus Fasslagerung

7.3.6.1 Pflaumendestillat aus Kastanienholzfässern

Drei neue Kastanienholzfässer mit ca. 60 l Fassungsvermögen wurden mit 53,1 – 55,0 l Obstdestillat (Wildpflaume) mit einem Alkoholgehalt von 55,0 % v/v Ethanol befüllt. Die Fässer waren mit einem Toasting der Stufe medium plus vorbehandelt und vor Belegung nicht gewässert. Die Lagerung erfolgte bei durchschnittlich 18,5 +/-1 °C. Die Versuche fanden in der Spezialitäten-Brennerei, Whisky-Destillerie Liebl GmbH in Bad Kötzing statt.

7.3.6.2 Getreidedestillat aus Fässern aus amerikanischer Weißeiche

Getreidedestillat (56-60 % v/v Ethanol) aus 200 l Fässern aus amerikanischer Weißeiche, Toasting forte, mit Lagerdauern von 0,5 Jahren, 1,5 Jahren, 2,5 Jahren und 12 Jahren wurden von der Fa.

Lantenhammer Destillerie GmbH, Haushamm/Schliersee zur Verfügung gestellt. Pro Lagerdauer wurden 4 verschiedene Fässer beprobt.

7.3.7 Probennahme

Simulationsversuche: Vor der Probenentnahme wurden die Inkubationsgefäße durch Schwenken gleichmäßig durchmischt. Die Destillatproben wurden in Küvetten pipettiert und diese mit Deckel verschlossen. Nach der Messung wurden die Proben in das jeweilige Inkubationsgefäß zurückgegeben.

Reallagerversuche Kastanienfässer: Der Fassinhalt wurde vor den Probenahmen durchmischt. Pro Fass wurden zu jedem Messzeitpunkt zwei Proben á 14 ml entnommen und in Glasgefäßen mit Schraubverschluss lichtgeschützt bis zur analytischen Untersuchung bei Raumtemperatur aufbewahrt.

Proben aus Fässern aus amerikanischer Weißeiche: Pro Fass wurden ca 150 ml entnommen. Die Aufbewahrung der Proben erfolgte lichtgeschützt in Glasflaschen mit Schraubverschluss.

7.4 Analytik

7.4.1 Farbmessung

Die spektrale Messung erfolgt mit Hilfe des Spektralphotometers Specord 200 (Fa Analytik Jena) in 10 mm PE-Küvetten (Fa. vwr) im Wellenlängenbereich von 380 – 780 nm (Schrittweite 1 nm). Die Proben wurden unverdünnt bei Raumtemperatur gemessen. Zur Berechnung der CIELAB-Farbwerte wurde der DIN-Norm-konforme [159], geräteinterne Algorithmus verwendet, die Ausgabe erfolgte normiert auf Lichtquelle D65 und 10° Beobachter.

7.4.2 Trockenrückstand

2 x 20 ml des Holzmazerats wurden in nummerierten Aluminiumschalen bei Raumtemperatur abgetrocknet. Anschließend wurden die Probenschalen für 2 Stunden bei 40 °C im Trockenschrank endgetrocknet und die Masse des Rückstands unmittelbar danach ausgewogen (Satorius Analysenwaage, +/- 0,0001 g). Der Trockenrückstandsgehalt TS [g/l] berechnet sich als Mittelwert der beiden Ansätze jeder Probe über Gl. 15:

$$TS = 25 [(m_{T1} - m_{01}) + (m_{T2} - m_{02})] \quad \text{Gl. 15}$$

mit

m_{01}, m_{02} Masse der jeweiligen Aluminiumschale vor der Belegung mit Mazerat (Leergewicht)

m_{T2}, m_{T2} Masse der jeweiligen Aluminiumschale nach
Verdampfen des Mazerats

7.4.3 pH-Messung

Die pH-Wert-Bestimmung erfolgte mit dem Gerät GMH 5530 (Greisinger).

7.4.4 Darrgewicht

Das Darrgewicht [g] wurde von Holzproben bestimmt, die bei 103 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet waren (Satorius Analysenwaage, +/- 0,0001 g, [100, 118]).

7.4.5 Darrvolumen

Die Abmessungen der darrgetrockneten, bis zur Messung in dicht verschlossenen Gefäßen aufbewahrten Holzkörper wurden an 3 Messpunkten bzw. die Länge an 6 Messpunkten auf +/- 0,05 mm bestimmt, gemittelt und daraus das Volumen berechnet.

7.4.6 Holzfeuchte

Die Feuchte der Holzproben wurde in Anlehnung an DIN EN 13183-1 [118] mit Gl. 10 berechnet.

6.4.7 Theoretisch gefülltes Porenvolumen

Mittels Gl. 9, Gl. 11 und Gl. 12 wurde von jeder Holzprobe der spezifische Porenanteil und das maximale Volumenquellmaß bestimmt und daraus das theoretische Porenvolumen nach Quellung berechnet. Die jeweils aufgenommenen Flüssigkeitsvolumina wurden in Anteile für Fasersättigung und Porenfüllung aufgeteilt und zur Berechnung der theoretischen Porenfüllung herangezogen. Die Fasersättigungsfeuchte wurde in Anlehnung an [109] einheitlich mit 24% angenommen. Vernachlässigt wird bei dieser Betrachtung die geringe, systematische Ungenauigkeit durch Bestimmung der Darr-Kenngrößen aus extrahiertem Holz.

7.5 Statistik

7.5.1 Software

Statistische Berechnungen und das Aufstellen des Regressionsmodells erfolgten mit der Statistiksoftware Minitab 16 (2010), Minitab Inc., mit Ausnahme der Signifikanzberechnung von Farb-
abständen.

Die Beurteilung von statistischen Unterschieden von Mittelwerten erfolgte mittels einseitiger Varianzanalyse und dem Mehrfachvergleich nach Tukey mit Festlegung einer simultanen Irrtumswahrscheinlichkeit.

7.5.2 Signifikanzberechnung Farbabstand

Weil die Farbmaßzahlen Koordinaten eines Farbbortes im Farbraum und damit Komponenten dreidimensionaler Vektoren sind, dürfen sie nicht wie voneinander unabhängige Größen behandelt werden. Die Fehlerrechnung muss diesen Umstand berücksichtigen und die Korrelationen zwischen den Komponenten berücksichtigen. Die mathematische Behandlung muss sich an der Erweiterung von einer auf drei Dimensionen orientieren [73]. Im dreidimensionalen $L^*a^*b^*$ -Farbraum sind die Abweichungen der Mittelwerte demnach in Form von Ellipsoiden anzugeben. Die aktuelle DIN 55600 [160, 161] zur Berechnung der Signifikanz von Farbanständen ist an mehreren Stellen methodisch fehlerbehaftet [162, 163, eigene Prüfung]. Deshalb erfolgt die Berechnung und weitere statistische Auswertung hier in Anlehnung an DIN 55600 [160], Völz [73], Klein [68], DIN 55600 Beiblatt 1 [161], Sachs [164], Andres [165], Meichsner [166, 167] und entsprechend Bronstein [168] und Buchmeier [169] gemäß folgendem Algorithmus:

Arithmetische Mittelwerte von a^* , b^* , L^* aus n verschiedenen Messungen

$$\bar{a}^* = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n a_i^* \quad \text{Gl. 16}$$

$$\bar{b}^* = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n b_i^* \quad \text{Gl. 17}$$

$$\bar{L}^* = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n L_i^* \quad \text{Gl. 18}$$

Die Standardabweichungen der Farbmaßzahlen berechnen sich aus

$$\sigma_{a^*} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (a_i^* - \bar{a}^*)^2} \quad \text{Gl. 19}$$

$$\sigma_{b^*} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (b_i^* - \bar{b}^*)^2} \quad \text{Gl. 20}$$

$$\sigma_{L^*} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (L_i^* - \bar{L}^*)^2} \quad \text{Gl. 21}$$

Für die Varianzen von a^* , b^* , L^* aus n vorliegenden Messungen gilt dementsprechend

$$Var(a^*) = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (a_i^* - \bar{a}^*)^2 \quad \text{Gl. 22}$$

$$Var(b^*) = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (b_i^* - \bar{b}^*)^2 \quad \text{Gl. 23}$$

$$Var(L^*) = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (L_i^* - \bar{L}^*)^2 \quad \text{Gl. 24}$$

Für die Berücksichtigung der Korrelationen zwischen den einzelnen Komponenten vektorieller Größen werden die Kovarianzen berechnet

$$Cov(a^*, b^*) = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (a_i^* - \bar{a}^*)(b_i^* - \bar{b}^*) \quad \text{Gl. 25}$$

$$Cov(b^*, L^*) = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (b_i^* - \bar{b}^*)(L_i^* - \bar{L}^*) \quad \text{Gl. 26}$$

$$Cov(a^*, L^*) = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (a_i^* - \bar{a}^*)(L_i^* - \bar{L}^*) \quad \text{Gl. 27}$$

Zur Bestimmung des Abweichungsellipsoids werden die Varianzen und Kovarianzen in der Matrix \mathbb{V} entsprechend Gleichung 28 angeordnet (als Analogon zur Varianz σ_x^2 der eindimensionalen Normalverteilung).

$$\mathbb{V} = v_{ik} = \begin{pmatrix} Var(a^*) & Cov(a^*, b^*) & Cov(a^*, L^*) \\ Cov(a^*, b^*) & Var(b^*) & Cov(b^*, L^*) \\ Cov(a^*, L^*) & Cov(b^*, L^*) & Var(L^*) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} v_{11} & v_{12} & v_{13} \\ v_{12} & v_{22} & v_{23} \\ v_{13} & v_{23} & v_{33} \end{pmatrix} \quad \text{Gl. 28}$$

Die dreidimensionale Interpretation des eindimensionalen Vertrauensbereichs zur Spezifikation der Genauigkeit erfolgt durch das Verteilungsellipsoid, das als Zentrum den Punkt $\{\bar{a}^*, \bar{b}^*, \bar{L}^*\}$ hat [73].

Die Ellipsoidkoeffizienten g_{ik} sind die Elemente der zur Matrix \mathbb{V} inversen Matrix \mathbb{G}

$$g_{ik} = \mathbb{G} = \mathbb{V}^{-1} \quad \text{Gl. 29}$$

Zur Berechnung der inversen Matrix siehe z.B. Papula [170]. Die Koeffizienten g_{ik} beschreiben die Größe, Form und Orientierung des Standardabweichungsellipsoiden z.B. einer vermessenen Bezugsfarbe im Farbraum.

Die Ellipsoidgleichung (Gl. 30 bzw. Gl. 31) lautet:

$$g_{11}(a^* - \bar{a}^*)^2 + g_{22}(b^* - \bar{b}^*)^2 + g_{33}(L^* - \bar{L}^*)^2 + 2g_{12}(a^* - \bar{a}^*)(b^* - \bar{b}^*) + 2g_{23}(b^* - \bar{b}^*)(L^* - \bar{L}^*) + 2g_{13}(a^* - \bar{a}^*)(L^* - \bar{L}^*) = d^2 \quad \text{Gl. 30}$$

bzw.

$$(p_i - \bar{p})^T \mathbb{V}^{-1} (p_i - \bar{p}) = d^2 \quad \text{Gl. 31}$$

mit

d Mahalanobisdistanz zum Farbmittelwert

p_i dreidimensionale Farbvektoren der Farbwerte P_i

\bar{p} Farbvektor des Mittelwerts

Diejenigen Farbwerte P_i , für die nach Gl. 31 $d^2 = 1$ gilt, befinden sich genau auf der Oberfläche des Verteilungsellipsoids.

Die Mahalanobisdistanz (nach Prasanta Chandra Mahalanobis, 1893-1972) ist ein skalenunabhängiges Distanzmaß, das die Varianzen der drei Farbdimensionen und Kovarianzen berücksichtigt. Die Beurteilung signifikanter Unterschiede zwischen den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen erfolgt mit Hilfe der verteilungsunabhängigen, multivariaten Verallgemeinerung (auf eine dreidimensionale Variable) der univariaten Ungleichung nach Bienaymé-Tschebyscheff (I.J. Bienaymé, 1796-1878, P. L. Tschebyscheff (1821-1894)):

$$h((p_i - \bar{p})^T \mathbb{V}^{-1} (p_i - \bar{p}) \geq k^2) \leq \frac{\varepsilon}{k^2} \quad \text{Gl. 32}$$

mit

h relative Häufigkeit

p_i dreidimensionaler Farbvektor des Farbwerts P_i

- \bar{p} Farbvektor des Mittelwerts
- ε Dimension der Variablen p_i , hier: $\varepsilon = 3$
- k Vergrößerungsfaktor des Verteilungsellipsoiden

Die Bedingung $(p_i - \bar{p})^T V^{-1} (p_i - \bar{p}) \geq k^2$ kann geometrisch so erklärt werden, dass der Farbwert P_i außerhalb des um den Faktor k vergrößerten Verteilungsellipsoiden liegt [162, 164], vgl. Abb. 28. Die relative Häufigkeit, dass sich die Datenpunkte P_i außerhalb des k -fachen Verteilungsellipsoiden befinden, beträgt nach Gl. 32 höchstens $3/k^2$, dass sie sich innerhalb befinden, entsprechend mindestens $1 - (3/k^2)$.

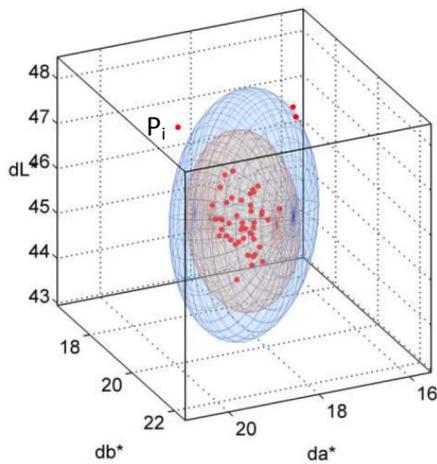


Abbildung 28: Schematische Darstellung von Messpunkten im Farbraum mit Vielfachen des Verteilungsellipsoiden [166].

Da es sich bei der Bienaymé-Tschebyscheff-Ungleichung bekanntermaßen um eine vorsichtige Wahrscheinlichkeitsschätzung handelt [165, 168] wird von keinem statistischen Unterschied zwischen zwei Behandlungen ausgegangen, wenn wenigstens ein Messpunkt der Vergleichsbehandlung innerhalb des um den Faktor $k = 11$ vergrößerten Verteilungsellipsoiden des Bezugsversuchs liegt, der entsprechend Gl. 32 mindestens 97,5 % aller Datenpunkte enthält. Mit der vorliegenden Datenbasis ergibt eine Signifikanzberechnung über die Schnittmenge zweier erweiterter Ellipsoide um Farbmittelwerte keine Vorteile, weshalb die erläuterte, pragmatischere Einzelbetrachtung herangezogen wird.

Für die Entscheidung über signifikante Unterschiede von Versuchsergebnissen wird die Mahalanobisdistanz d der Einzelergebnisse des Vergleichsversuchs zum Farbmittelpunkt des Bezugsversuchs berechnet und gemäß Tab. 14 bewertet. Bei den Simulationsversuchen gemäß Versuchsplan 2a bis 2e wurden die Farben an den Versuchstagen 0,16, 1, 5, 10, 21, 41, 70 und 120 verglichen.

Tabelle 14: Statistische Bewertung von Farbunterschieden über die Mahalanobisdistanz d (vgl. Gl. 30 - 32).

$d < k$ mit $k=11$	innerhalb des 97,5 %-Ellipsoiden, statistisch nicht signifikant unterschiedlich
$d \geq k$ mit $k=11$	auf und außerhalb des 97,5%-Ellipsoiden, statistisch signifikant unterschiedlich

7.6 Aufstellen des dynamischen Greybox-Modells

Die mathematische Beschreibung der Farbentwicklung von Destillaten mit Holzkontakt kann mit einem deterministischen, dynamischen Verhaltensmodell in drei Dimensionen mit quantitativen und nominalen Prädiktoren erfolgen [164, 171, 172]. Ein Zugrundelegen von bestehenden physiko-chemischen Gesetzmäßigkeiten zur Aufstellung eines Inhaltsmodells ist hier nicht zielführend. Farbe ist eine physiologische Empfindung, die mittels empirischer Datensätze in eine Messgröße überführt wurde. Diese besteht aus drei voneinander unabhängigen Dimensionen. Änderungen in Farbstoffkonzentrationen können zu unproportionalen oder auch gegensätzlichen Veränderungen in einzelnen Farbkoordinaten führen. Von einer Vielzahl von extrahierten Einzelsubstanzen, die zur Farbe beitragen, ist auszugehen, eine zeitlich versetzte Extraktion möglich (vgl. [48]). Die bei der Fest-Flüssig-Extraktion geschwindigkeitsbestimmende Diffusion [153, 173, 174] kann nicht oder nur sehr stark approximativ über die Fickschen Gesetze beschrieben werden, da diese ausschließlich gültig sind bei konstanten Diffusionskoeffizienten und unidirektionaler Diffusion. Dies trifft bei quellenden Werkstoffen und anisotroper, poröser Makrostruktur, also auch bei dem inhomogenen Material Holz nicht zu [153, 173 - 175].

Zur Quantifizierung der zeitlichen Veränderung der physiologisch begründeten, dreidimensionalen Messgröße „Farbe“ wird als methodischer Ansatz daher ein Grey-Box-Modell gewählt. Dies ist nach Bossel (1994) [176] eine geeignete Strategie, wenn sich zukünftige Bedingungen nicht oder nur geringfügig von den zur Modellbildung herangezogenen Datenreihen unterscheiden. Die Modellgültigkeit wird mit einem Praxislagerversuch validiert. Damit werden die Aspekte Verhaltensgültigkeit, die empirische Gültigkeit sowie die Anwendungsgültigkeit des Modells untersucht.

Ein weiteres Ziel ist es, jede Farbdimension innerhalb eines für Produktfinishing adäquaten Zeitraums von 20 Wochen so genau wie möglich zu beschreiben, um daraus Identifikation und Einflussquantifizierung von signifikanten Faktoren und Wechselwirkungen vorzunehmen. Als Datenbasis dienen die Ergebnisse der Simulationsversuche aus Versuchsplan 2 (Tab. 8 - 12), welche die in der Praxis gängigsten Verfahrensvarianten abbilden. Alle durchgeführten Faktorvariationen sind in das Modell aufzunehmen.

Zur Beurteilung der Modellgüte werden die statistischen Größen Standardfehler S , korrigiertes Bestimmtheitsmaß R^2_{kor} und die Prognosefähigkeit R^2_{prog} herangezogen. Die Bewertung der

Gewichtung der Faktoren und Wechselwirkungen erfolgt über die korrigierte Summe der quadrierten Abweichungen SSR_{korrr} für die Koeffizienten [164, 171, 172]. Die korrigierte Summe der quadrierten Abweichungen gibt die einzelnen Beiträge der Faktoren zur Gesamtsumme der quadrierten Abweichungen an und zwar unabhängig von der Reihenfolge der Eingabe der Faktoren bei der Modellberechnung. Die Gültigkeit dieser Größe ist auf das jeweilige Modell beschränkt. Zur Berechnung des korrigierten Bestimmtheitsmaßes R^2_{korrr} wird die korrigierte Summe der quadrierten Abweichungen herangezogen und es ist bereinigt um den Effekt, dass sich mit steigender Zahl an Koeffizienten ein höheres Bestimmtheitsmaß R^2 einstellt unabhängig von der tatsächlichen Verbesserung der Modellgüte [177]. Der Standardfehler stellt den Standardabstand zwischen den tatsächlichen Werten der Antwortvariablen und den modellierten Werten dar und besitzt die Einheit der Antwortvariablen. R^2_{prog} drückt die Prognosefähigkeit des Modells aus. Bei der Ermittlung dieses Bestimmtheitsmaßes werden systematisch Datensätze entfernt und die Modellanpassung über aus dem restlichen Datensatz geschätzte Werte berechnet. Damit wird eine aussagekräftigere Angabe über die Anpassung des Regressionsmodells möglich [164, 169, 177].

Im vollständigen Modell waren zunächst alle für die jeweilige Holzart zutreffenden, durchgeführten Versuchsvariationen und als systemerklärende Komponente der pH-Wert am Ende der Inkubation sowie deren Wechselwirkungen mit dem Zeitfaktor einbezogen. Zur Bestimmung der signifikanten Prädiktoren wurde eine Varianzanalyse der ermittelten Koeffizienten durchgeführt und eine schrittweise Entfernung nicht signifikanter Faktoren (p -Wert $> 0,05$) vorgenommen. Signifikante Faktoren, die nur wenig zur Erklärung der Streuung beitragen, wurden zur weiteren Reduktion des Modells entfernt, wenn dies nur unerhebliche Auswirkungen auf den Kennwert Press (predicted sum of squares) hatte. Nebenbedingungen für die Annahme des jeweiligen Regressionsmodells waren eine Normalverteilung der Residuen, eine steile Häufigkeitsverteilung der Residuen um 0 sowie die Minimierung der Größe Press, vgl. Abb. 29.

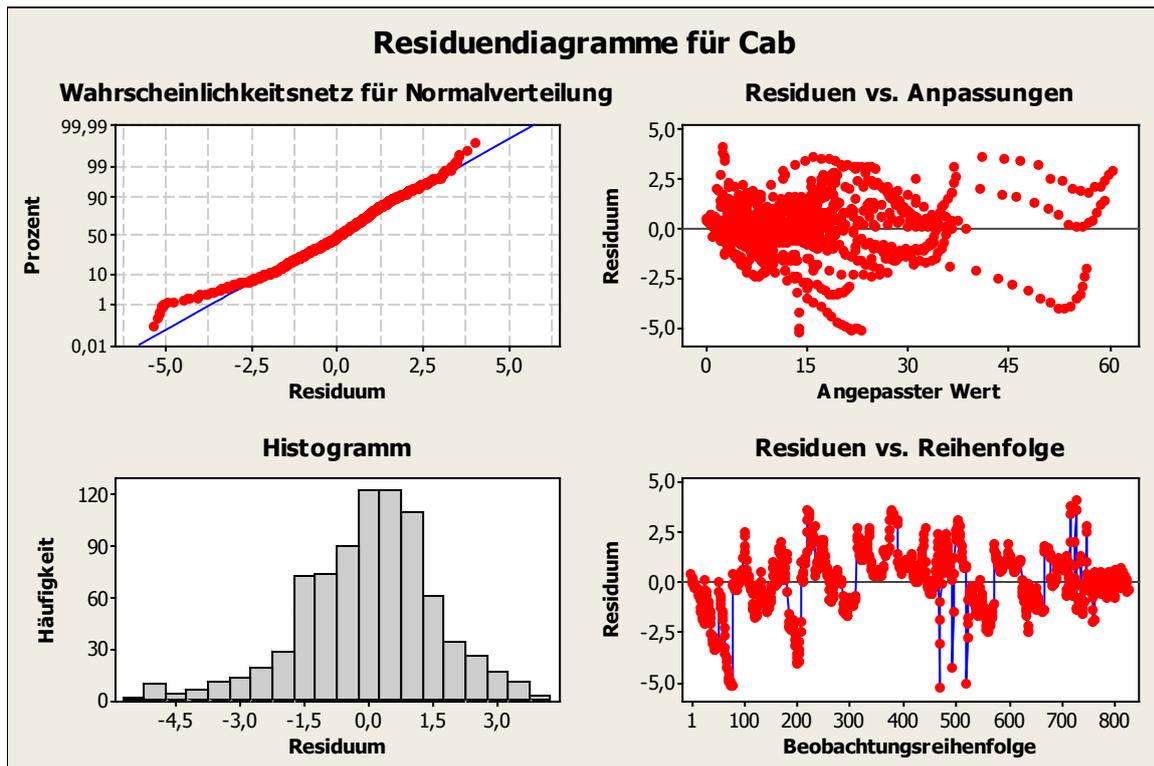


Abbildung 29: Residuendiagramme zur Kontrolle der Erfüllung der Nebenbedingungen für die Annahme des Modells, hier exemplarisch für C_{ab}^* (Holzart Eiche).

Um den Einfluss der jeweiligen Stufen der kategorialen Faktoren simultan und differenziert in der Modellgleichung abbilden zu können, wurden sog. Dummy-Variablen eingeführt, die die Werte 0 oder 1 annehmen. Diese wurden auch in Wechselwirkungstermen eingesetzt, um die Wirkungen zu erfassen. Z.B. wurde bei der Holzart Eiche der Versuch mit Mehrfachbelegung nur mit medium und medium plus getoastetem Holz durchgeführt. Also wurde der Faktor „Belegung“ nicht einzeln sondern nur in Wechselwirkung mit den angewendeten Toastingstufen ins Modell aufgenommen. Die eingesetzten Holzarten sowie die einzelnen Farbkoordinaten wurden getrennt berechnet. Zur Ermittlung der Kontaktoberfläche der Faktorstufe „Pulver, 22,5 cm²“ wurde von den durchschnittlichen Abmessungen der durch die Zerkleinerung erhaltenen Holzstäbchen ausgegangen und diese so auf 325 cm² geschätzt.

Tabelle 15: Faktoren und Faktorstufen im dynamischen Greybox-Modell.

Faktor (Prädiktor)	Abkürzung, Einheit	im Modell enthalten	Faktorstufen
Inkubationsdauer	t [d]	obligatorisch	kontinuierlich
Inkubationsdauer	\sqrt{t} [d ^{-0,5}]	obligatorisch	kontinuierlich
Toasting	Toast med [-]	fakultativ	0; 1
	Toast med+ [-]	fakultativ	0; 1
	Toast forte [-]	fakultativ	0; 1
	kein Toast [-]	fakultativ	0; 1
Oberflächen- Volumenverhältnis	Oberfl [cm ² /250 cm ³]	fakultativ	50; 27,5; 22,5; 325
Temperatur	Temp [-]	fakultativ	1 (Kühlung); 0 (Raumtemperatur (RT))
Belegung	Belegung [-]	fakultativ	1; 2; 3
pH-Wert	pH [-]	fakultativ	kontinuierlich

Mit dem vorliegenden Datensatz konnte innerhalb des Beobachtungszeitraums im Vergleich von Potenz-, Exponential- und Polynommodell die beste Gesamtanpassungsgüte für alle Farbkoordinaten mit einem Polynommodell zweiter Ordnung mit \sqrt{t} [d^{0,5}] (mit t = Inkubationsdauer) als Zeitfaktor erzielt werden, weshalb eine multiple, lineare Regression durchgeführt wurde mit der allgemeinen Form (Gl. 33):

$$Farbe_{Destillat} \begin{cases} L^* = K_{L^*} + M_{L^*,1}t + M_{L^*,2}\sqrt{t} \\ C_{ab}^* = K_{C_{ab}^*} + M_{C_{ab}^*,1}t + M_{C_{ab}^*,2}\sqrt{t} \\ h_{ab} = K_{h_{ab}} + M_{h_{ab},1}t + M_{h_{ab},2}\sqrt{t} \end{cases} \quad \text{Gl. 33}$$

wobei

$$K_{\Phi} = \sum_{j=1}^n k_{\Phi,j} \cdot P_j$$

mit

$$\Phi = L^*; C_{ab}^*; h_{ab}$$

und

$$M_{\Phi,i} = \sum_{j=1}^n m_{\Phi,i,j} \cdot P_j$$

mit

$$i = 1; 2$$

$$\Phi = L^*; C_{ab}^*; h_{ab}$$

$k_{\Phi,j}$ und $m_{\Phi,i,j}$ Koeffizienten

P_j Prädiktoren

t Inkubationsdauer [d].

7.7 Software zur Entwicklung der numerischen Prognosemethode

Die Berechnungen wurden mit dem Analysetool „Solver“ von Microsoft, einem Excel Add-in, durchgeführt.

8 Ergebnisse

8.1 Einfluss der Farbe von Destillaten nach Holzkontakt auf die spontane hedonische Präferenz von Fachleuten und Laien

8.1.1 Inkubationen mit Eichenholz

Mit Eichenholz inkubierte, präsentierte Proben (Tab. 16) sind von Experten- und Laienpanel in weitgehend gleiche Beliebtheitsrangfolge eingeordnet (Abb. 30). Ausnahme bildet die Entscheidung des Expertenpanels bei Beleuchtung TL84, bei der Rang 1 (D65) zu Rang 2 (TL84) absinkt und sich damit von den sonst einheitlichen Beliebtheitsempfinden der Panel bei den getesteten Beleuchtungsvarianten unterscheidet.

Während bei D65 die Proben C_{Eiche} und D_{Eiche} praktisch gleiche Rangsummen beim Expertenpanel erzielen, führt die Änderung der Beleuchtungssituation auf TL84 zu einer differenzierteren Beurteilung, ausgedrückt in einer größeren Differenz der Rangsummen dieser Proben. Die Lichtarten TL84 und A (nur Laienpanel) nähern im Laienpanel die Rangsummen aneinander an, d.h. die Unterschiede in der Beliebtheit der Proben sind weniger deutlich ausgeprägt als bei D65. Dies trifft auch im Expertenpanel zu.

Die Ränge 1 und 2 unterscheiden sich in beiden Panels und allen Beleuchtungssituationen nicht signifikant voneinander, diese jedoch signifikant jeweils von den Rängen 3 und 4 (im Laienpanel bei TL84 und A im paarweisen Vergleich), welche sich ebenfalls signifikant voneinander unterscheiden, vgl. Tab. 17.

Tabelle 16: Farbwerte der im hedonischen Präferenztest verwendeten Inkubationsproben mit Eichenholz (je 100 ml in Langhals-Weißglasflaschen), D65, 10°, diffus.

Inkubationen mit Eiche	L*	a*	b*	C_{ab}^*	h_{ab}	ΔE zum Weißpunkt
A	91,67	-1,52	19,03	19,09	94,57	20,8
B	88,32	-2,98	21,77	21,98	97,79	24,9
C	87,69	-3,32	26,26	26,47	97,21	29,2
D	92,91	-1,91	31,05	31,11	93,52	31,9

Ergebnisse

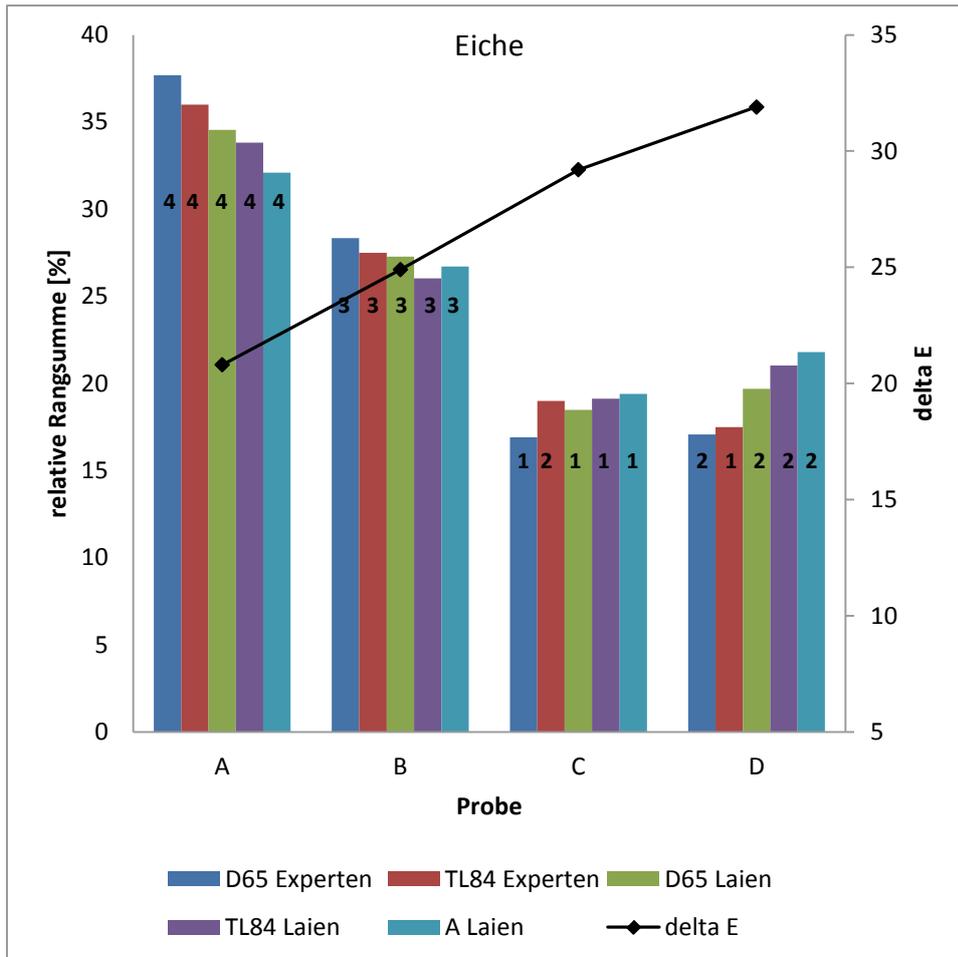


Abbildung 30: Ergebnis der Tests mit dem Experten- und dem Laienpanel auf spontane hedonische Präferenz verschiedener Inkubationen mit Eichenholz bei den Lichtarten D65, TL84 und A. Zum Ausgleich unterschiedlicher Anzahlen an gültigen Urteilen werden in dieser Darstellung normierte Rangsummen verwendet, die in Prozent der Gesamt-rangsumme eines Tests ausgedrückt sind. Angegeben ist weiterhin der Gesamtfarbabstand ΔE der präsentierten Proben zum Weißpunkt (100;0;0). In den Säulen eingetragen ist der jeweilige Rang, den die Probe im Test erreichte (Rang 1 = am beliebtesten, Rang 4 = am wenigsten beliebt).

Tabelle 17: Rangfolgen und Signifikanzen der Tests mit dem Experten- und dem Laienpanel auf spontane hedonische Präferenz verschiedener Inkubationen mit Eichenholz bei den Lichtarten D65, TL84 und A. Ränge mit unterschiedlichen Buchstaben innerhalb der Spalten unterscheiden sich signifikant auf dem Niveau $\alpha=0,018$ (gl V; globales Risiko $\alpha=0,05$) bzw. im paarweisen Vergleich (pw V) auf dem Niveau $\alpha=0,05$. Rang 1 erhält die beliebteste Probe, Rang 4 die am wenigsten beliebte.

Inkubationen mit Eiche	D65 Expertenpanel		TL84 Expertenpanel		D65 Laienpanel		TL84 Laienpanel		A Laienpanel	
	gl V	pw V	gl V	pw V	gl V	pw V	gl V	pw V	gl V	pw V
	A	4 a	4 a	4 a	4 a	4 a	4 a	4 a	4 a	4 a
B	3 b	3 b	3 b	3 b	3 b	3 b	3 bd	3 b	3 bd	3 b
C	1 c	1 c	2 cd	2 cd	1 c	1 c	1 c	1 c	1 c	1 c
D	2 cd	2 cd	1 d	1 d	2 cd	2 cd	2 cd	2 cd	2 cd	2 cd

8.1.2 Inkubationen mit Akazienholz

Experten und Laien bevorzugen unterschiedliche, mit Akazienholz inkubierte Proben (Tab. 18, Abb. 31), wobei Probe D_{Akazie} in den Panels sogar um zwei Plätze differiert. Sie ist im Expertenpanel die beliebteste Probe, bei den Laien jedoch drittplatziert. Einigkeit herrscht dagegen bei allen Lichtarten bei Rang 4 für die am wenigsten beliebten Probe B_{Akazie}.

Erkennbar ist, dass das Expertenpanel eine klarere Übereinstimmung bezüglich der Beliebtheit der Proben hat als das Laienpanel, dessen Rangsummendifferenzen für die verschiedenen Platzierungen insgesamt geringer sind. Bei Beleuchtung TL84 fallen die Beurteilungen im Laienpanel etwas differenzierter aus und auch das Expertenpanel unterscheidet die Ränge 1 bis 3 klarer.

Signifikant unterscheiden sich jeweils die Ränge 1 und 3 sowie 1 und 4 im Expertenpanel in beiden Beleuchtungssituationen, bei TL84 auch Rang 2 und Rang 3 (Tab. 19).

Tabelle 18: Farbwerte der im hedonischen Präferenztest verwendeten Inkubationsproben mit Akazienholz (je 100 ml in Langhals-Weißglasflaschen), D65, 10°, diffus.

Inkubationen mit Akazie	L*	a*	b*	C _{ab} *	h _{ab}	ΔE zum Weißpunkt
A	92,40	-5,33	54,40	54,66	95,60	55,2
B	96,87	-8,81	55,52	56,21	99,02	56,3
C	89,53	-4,18	58,12	58,27	94,11	59,2
D	93,25	-1,63	62,54	62,56	91,49	62,9

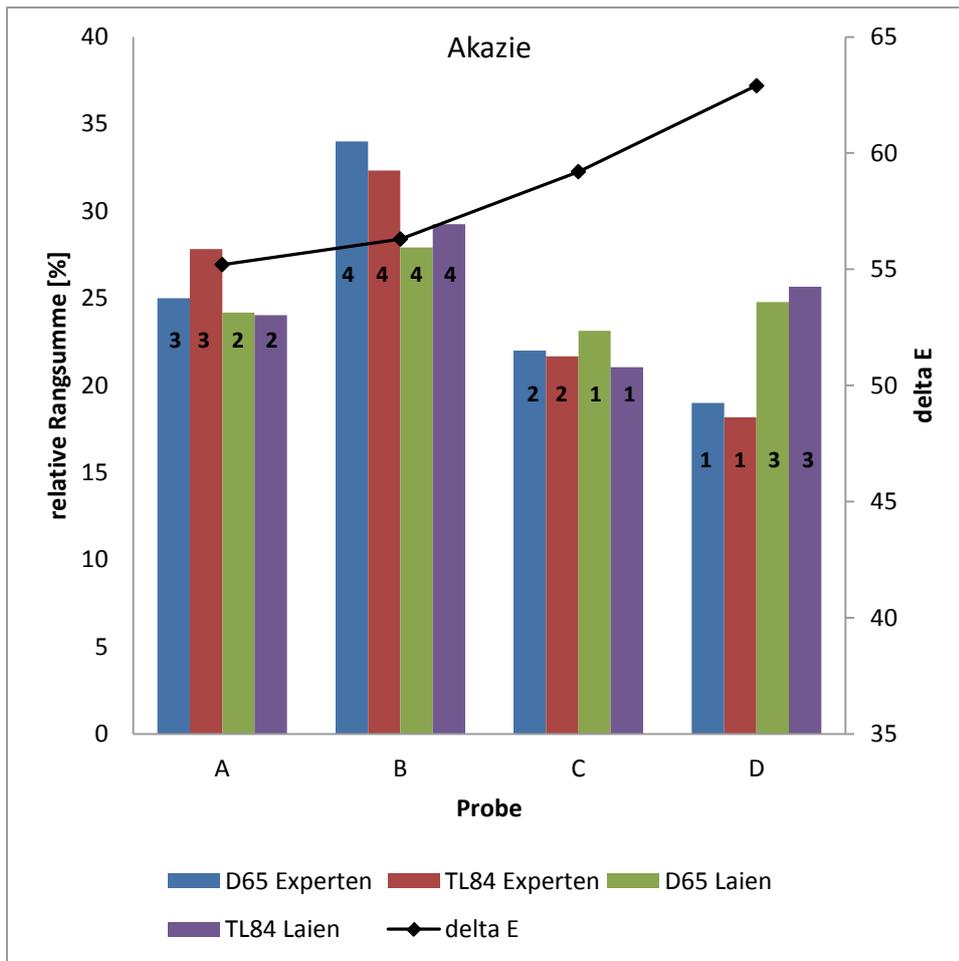


Abbildung 31: Ergebnis der Tests mit dem Experten- und dem Laienpanel auf spontane hedonische Präferenz verschiedener Inkubationen mit Akazienholz bei den Lichtarten D65 und TL84. Zum Ausgleich unterschiedlicher Anzahlen an gültigen Urteilen werden in dieser Darstellung normierte Rangsummen verwendet, die in Prozent der Gesamtrangsumme eines Tests ausgedrückt sind. Angegeben ist weiterhin der Gesamtfarbabstand ΔE der präsentierten Proben zum Weißpunkt (100;0;0). In den Säulen eingetragen ist der jeweilige Rang, den die Probe im Test erreichte (Rang 1 = am beliebtesten, Rang 4 = am wenigsten beliebt).

Tabelle 19: Rangfolgen und Signifikanzen der Tests mit dem Experten- und dem Laienpanel auf spontane hedonische Präferenz verschiedener Inkubationen mit Akazienholz bei den Lichtarten D65 und TL84. Ränge mit unterschiedlichen Buchstaben innerhalb der Spalten unterscheiden sich signifikant auf dem Niveau $\alpha'=0,018$ (gl V; globales Risiko $\alpha=0,05$) bzw. im paarweisen Vergleich (pw V) auf dem Niveau $\alpha=0,05$. Rang 1 erhält die beliebteste Probe, Rang 4 die am wenigsten beliebte.

Inkubationen mit Akazie	D65 Expertenpanel		TL84 Expertenpanel		D65 Laienpanel		TL84 Laienpanel	
	gl V	pw V	gl V	pw V	gl V	pw V	gl V	pw V
A	3 ac	3 ac	3 a	3 a	2 ac	2 ac	2 ac	2 ac
B	4 b	4 b	4 ab	4 ab	4 abcd	4 abd	4 abd	4 bd
C	2 cd	2 cd	2 cd	2 cd	1 c	1 c	1 c	1 c
D	1 d	1 d	1 d	1 d	3 acd	3 acd	3 acd	3 ad

8.1.3 Inkubationen mit Maulbeerholz

Auch bei mit Maulbeerholz inkubierten Proben differiert die vom Expertenpanel aufgestellte Rangfolge von der des Laienpanels, wobei die Lichtart bei letzterem deutlich zur Variation der Ränge beiträgt (Tab. 20, Abb. 32). Nur Probe $D_{\text{Maulbeere}}$ erhält in beiden Beleuchtungen die gleiche Platzierung im Laienpanel (Rang 3). Probe $A_{\text{Maulbeere}}$ wird von diesen Prüfern unter D65 als attraktivste, unter TL84 hingegen als am wenigsten beliebte Probe gewertet, Probe $B_{\text{Maulbeere}}$ steigt von Platz 4 (D65) auf Platz 2 (TL84) auf. Das Expertenpanel vergibt bei beiden Lichtarten gleiche Platzierungen an die Proben. Die hier erreichten Rangsummen der Plätze unterscheiden sich deutlicher bei D65 als bei TL84, was sich auch in verschobenen Signifikanzen der Platzierung zeigt (Tab. 21).

Mit TL84 erhielten die Proben $A_{\text{Maulbeere}}$ und $B_{\text{Maulbeere}}$ von beiden Prüfgruppen die Ränge 4 bzw. 2 zugeordnet. In allen anderen Situationen weichen ihre Urteile voneinander ab.

Während sich bei der Prüfgruppe der Experten bei D65 nur Platz 1 und 2 nicht signifikant unterscheiden, fällt der Rangsummenabstand unter TL84-Beleuchtung nur für Rang 4 signifikant aus. Die jeweils übernächsten Plätze unterscheidet das Laienpanel signifikant bei D65 und bei TL84 gilt dies ebenso im paarweisen Vergleich.

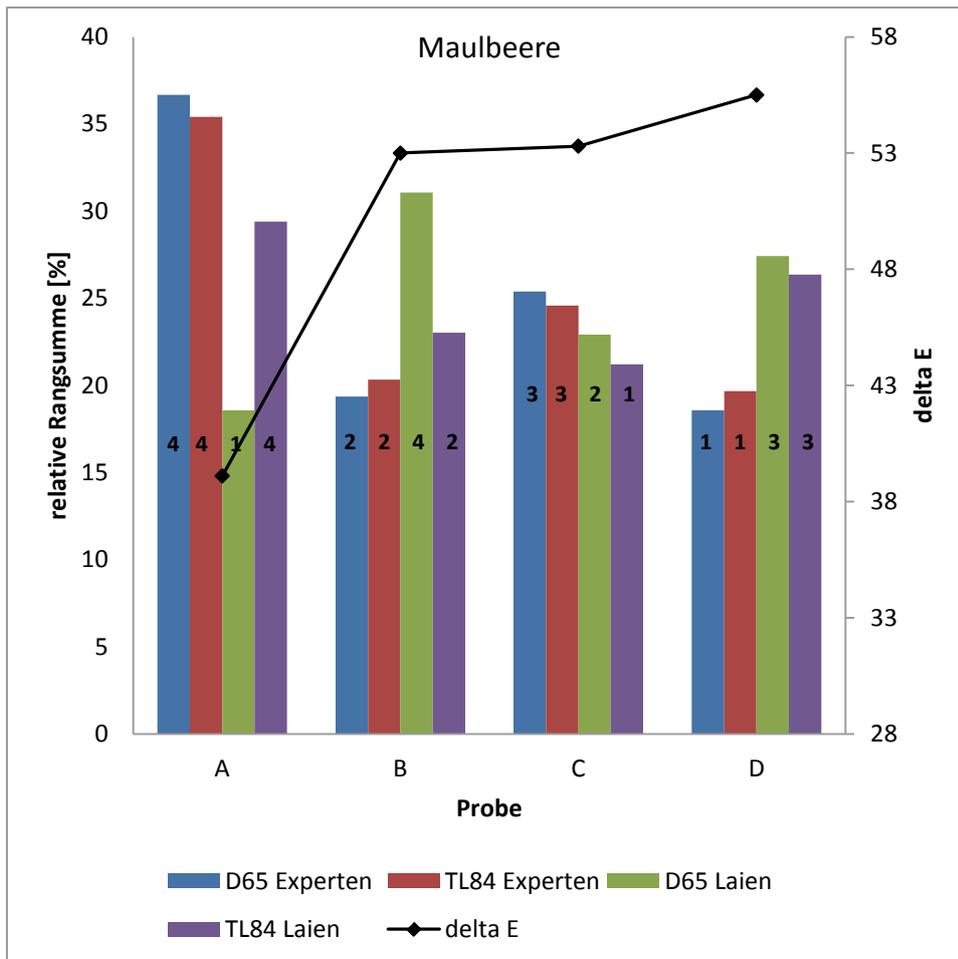


Abbildung 32: Ergebnis der Tests mit dem Experten- und dem Laienpanel auf spontane hedonische Präferenz verschiedener Inkubationen mit Maulbeerholz bei den Lichtarten D65 und TL84. Zum Ausgleich unterschiedlicher Anzahlen an gültigen Urteilen werden in dieser Darstellung normierte Rangsummen verwendet, die in Prozent der Gesamttragsumme eines Tests ausgedrückt sind. Angegeben ist weiterhin der Gesamtfarbabstand ΔE der präsentierten Proben zum Weißpunkt (100;0;0). In den Säulen eingetragen ist der jeweilige Rang, den die Probe im Test erreichte (Rang 1 = am beliebtesten, Rang 4 = am wenigsten beliebt).

Tabelle 20: Farbwerte der im hedonischen Präferenztest verwendeten Inkubationsproben mit Maulbeerholz (je 100 ml in Langhals-Weißglasflaschen), D65, 10°, diffus.

Inkubationen mit Maulbeere	L*	a*	b*	C _{ab} *	h _{ab}	ΔE zum Weißpunkt
A	90,21	-2,85	37,76	37,87	94,32	39,1
B	90,35	2,64	52,07	52,14	87,10	53,0
C	89,54	1,97	52,28	52,31	87,85	53,3
D	84,51	3,19	53,26	53,35	86,57	55,5

Tabelle 21: Rangfolgen und Signifikanzen der Tests mit dem Experten- und dem Laienpanel auf spontane hedonische Präferenz verschiedener Inkubationen mit Maulbeerholz bei den Lichtarten D65 und TL84. Ränge mit unterschiedlichen Buchstaben innerhalb der Spalten unterscheiden sich signifikant auf dem Niveau $\alpha'=0,018$ (gl V ; globales Risiko $\alpha=0,05$) bzw. im paarweisen Vergleich (pw V) auf dem Niveau $\alpha=0,05$. Rang 1 erhält die beliebteste Probe, Rang 4 die am wenigsten beliebte.

Inkubationen mit Maulbeere	D65 Expertenpanel		TL84 Expertenpanel		D65 Laienpanel		TL84 Laienpanel	
	gl V	pw V	gl V	pw V	gl V	pw V	gl V	pw V
	A	4 a	4 a	4 a	4 a	1 a	1 a	4 ad
B	2 bd	2 bd	2 bd	2 bd	4 bd	4 bd	2 bc	2 bc
C	3 c	3 c	3 bcd	3 bcd	2 ac	2 ac	1 c	1 c
D	1 d	1 d	1 d	1 d	3 cd	3 cd	3 bcd	3 bd

8.1.4 Vergleich der beliebtesten Proben der verschiedenen Holzarten

Im Vergleich der jeweils vom Expertenpanel erstplatzierten Proben der verwendeten Holzarten bewerteten beide Prüfgruppen das mit Maulbeerholz inkubierte Exponat signifikant am beliebtesten (Abb. 33, Tab. 22). Platz 2 und 3 unterscheiden sich nicht signifikant.

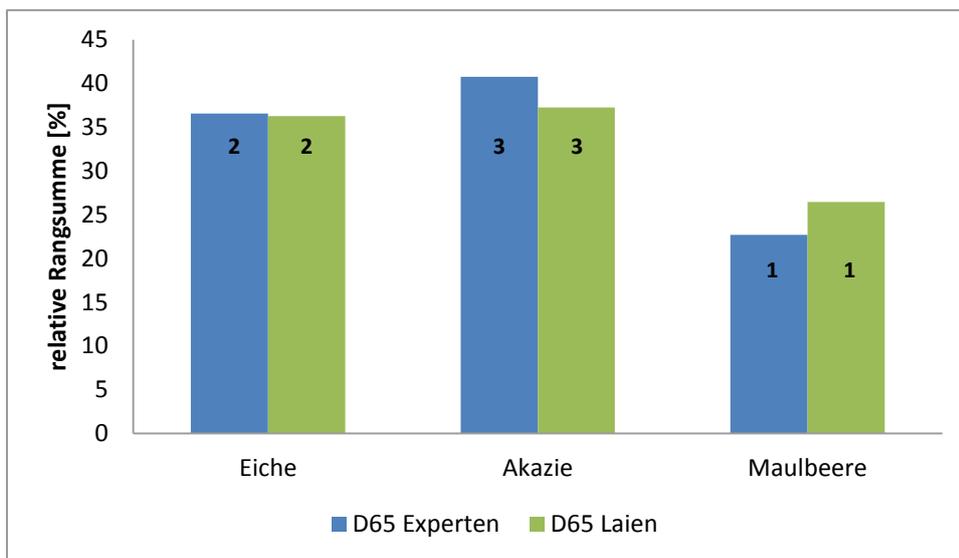


Abbildung 33: Ergebnis der Tests mit dem Experten- und dem Laienpanel auf spontane hedonische Präferenz beim Vergleich der jeweils im Expertenpanel beliebtesten Proben der verwendeten Holzarten bei der Lichtart D65. Zum Ausgleich unterschiedlicher Anzahlen an gültigen Urteilen werden in dieser Darstellung normierte Rangsummen verwendet, die in Prozent der Gesamtrangsumme eines Tests ausgedrückt sind. In den Säulen eingetragen ist der jeweilige Rang, den die Probe im Test erreichte (Rang 1 = am beliebtesten, Rang 3 = am wenigsten beliebt).

Tabelle 22: Rangfolgen und Signifikanzen der Tests mit dem Experten- und dem Laienpanel auf spontane hedonische Präferenz der jeweils im Expertenpanel beliebtesten Proben der verwendeten Holzarten bei der Lichtart D65. Ränge mit unterschiedlichen Buchstaben innerhalb der Spalten unterscheiden sich signifikant auf dem Niveau $\alpha'=0,018$ (gl V ; globales Risiko $\alpha=0,05$) bzw. im paarweisen Vergleich (pw V) auf dem Niveau $\alpha=0,05$. Rang 1 erhält die beliebteste Probe, Rang 3 die am wenigsten beliebte.

Holzart	D65 Expertenpanel		D65 Laienpanel	
	gl V	pw V	gl V	pw V
Eiche	2 a	2 a	2 a	2 a
Akazie	3 ab	3 ab	3 ab	3 ab
Maulbeere	1 c	1 c	1 c	1 c

8.1.5 Entscheidungsgrundlage für die spontane hedonische Präferenz

Die Urteile der Experten bei D65 scheinen für alle getesteten Holzarten tendenziell einen generellen Zusammenhang zwischen dem Farbabstand ΔE zum Weißpunkt und dem erzielten Beliebtheitsrang (Abb. 34) aufzuzeigen. Bei genauerer Betrachtung der Lage der Datenpunkte relativ zur Ausgleichsgeraden und zueinander sowie bzgl. signifikanter Rangunterscheidung kann die Entscheidung des Expertenpanels (D65) jedoch nicht ausschließlich darauf begründet sein.

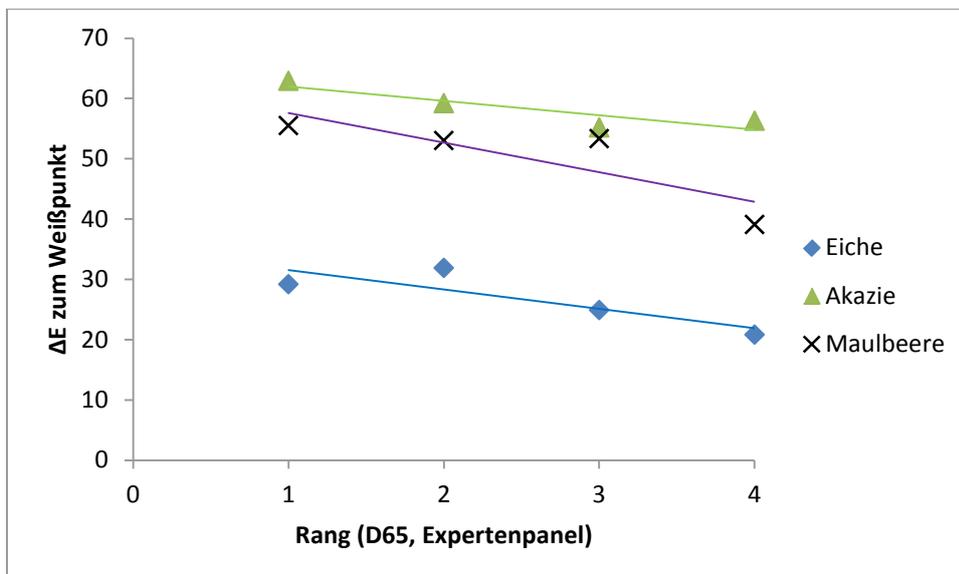


Abbildung 34: Probenrang (Bewertung durch das Expertenpanel, D65) in Abhängigkeit vom Gesamtfarbabstand ΔE zum Weißpunkt (100;0;0). Die Korrelationskoeffizienten R^2 der eingetragenen Ausgleichsgeraden betragen 0,727 (Eiche), 0,797 (Akazie) und 0,709 (Maulbeere)

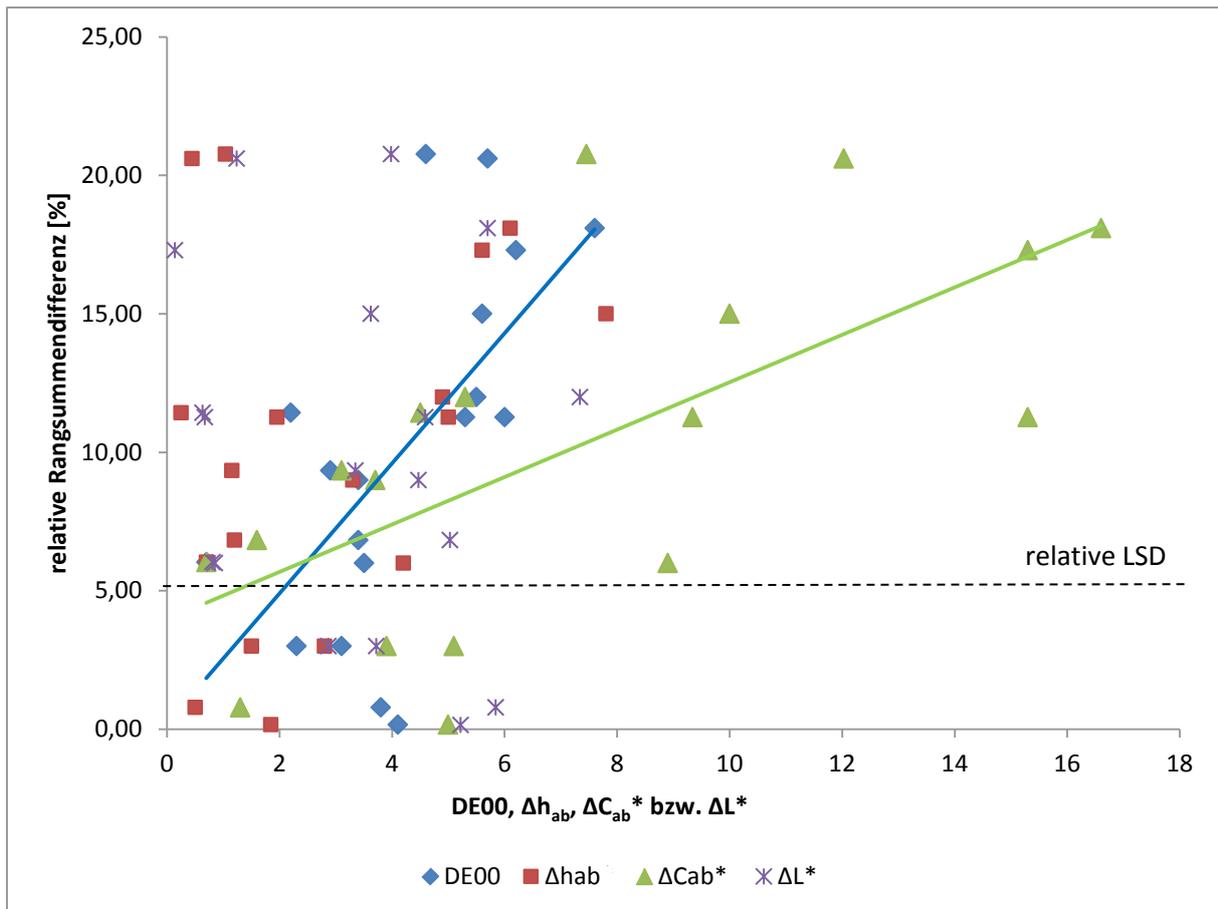


Abbildung 35: Darstellung relativer Rangsummendifferenzen (alle getesteten Holzarten, D65) und zugehörige Differenzen in den Farbparametern (Farbabstand DE00, Bunttonwinkeldifferenz Δh_{ab} , Chromadifferenz ΔC_{ab}^* und Luminanzdifferenz ΔL^*). Als gestrichelte Linie ist eine Least Significant Difference (LSD; Vergleich Inkubationen mit Eiche) eingetragen.

Die jeweils ersten beiden Ränge jeder Holzart unterscheiden sich nicht signifikant in der Beliebtheit. Bei Eiche wurden praktisch gleiche Rangsummen für Rang 1 und 2 vergeben (104 und 105), d.h. die Proben wurden gleich bewertet, obwohl die Probe des Ranges 2 stärker gefärbt war. Bei Maulbeerholz hingegen erreichten die Proben der Ränge 1 bis 3 bei sehr ähnlichen ΔE zum Weißpunkt signifikant unterschiedliche Beliebtheiten (Rang 1 zu Rang 3, Rang 2 zu Rang 3). Bei mit Akazienholz inkubierten Proben findet sich auf Rang 4 gegenläufig zum Verlauf der Ausgleichsgeraden die Probe mit höherem Gesamtfarbabstand zum Weißpunkt auf Rang 3.

Zur differenzierteren Betrachtung der Ursachen für unterschiedliche Beliebtheit der Proben werden die jeweiligen Abstände der Rangsummen zwischen Vergleichsproben innerhalb einer Holzart und die zugehörigen Abstände verschiedener Farbkoordinaten bzw. der Farbabstand DE00 ermittelt (Abb. 35).

Der Tabelle 23 kann entnommen werden, dass sowohl der Farbabstand DE00 als auch die Chromadifferenz zwischen den Proben mit den relativen Rangsummendifferenzen moderat korrelieren. Die Werte der Korrelationskoeffizienten bewegen sich jedoch auch im Fall von DE00 und ΔC_{ab}^* auf zu niedrigem Niveau um davon ausgehen zu können, dass dieser Unterschied zwischen Probenpaaren innerhalb einer Holzart allein für Abweichungen in der relativen Rangsumme verantwortlich ist. Daher werden verschiedene weitere, statistische Ansätze herangezogen.

Tabelle 23: Linearer Zusammenhang zwischen relativer Rangsummendifferenz und Differenzen der Farbkoordinaten bzw. dem Gesamtfarbabstand aller Proben (alle Holzarten).

rel. Rangsummendifferenz als Funktion von:	DE00	Δh_{ab}	ΔC_{ab}^*	ΔL^*
lineare Regressionsgleichung	$y = 2,35x + 0,20$	$y = 0,89x + 7,63$	$y = 0,86x + 3,96$	$y = -0,54x + 11,92$
Korrelationskoeffizient R^2	$R^2 = 0,398$	$R^2 = 0,099$	$R^2 = 0,444$	$R^2 = 0,034$

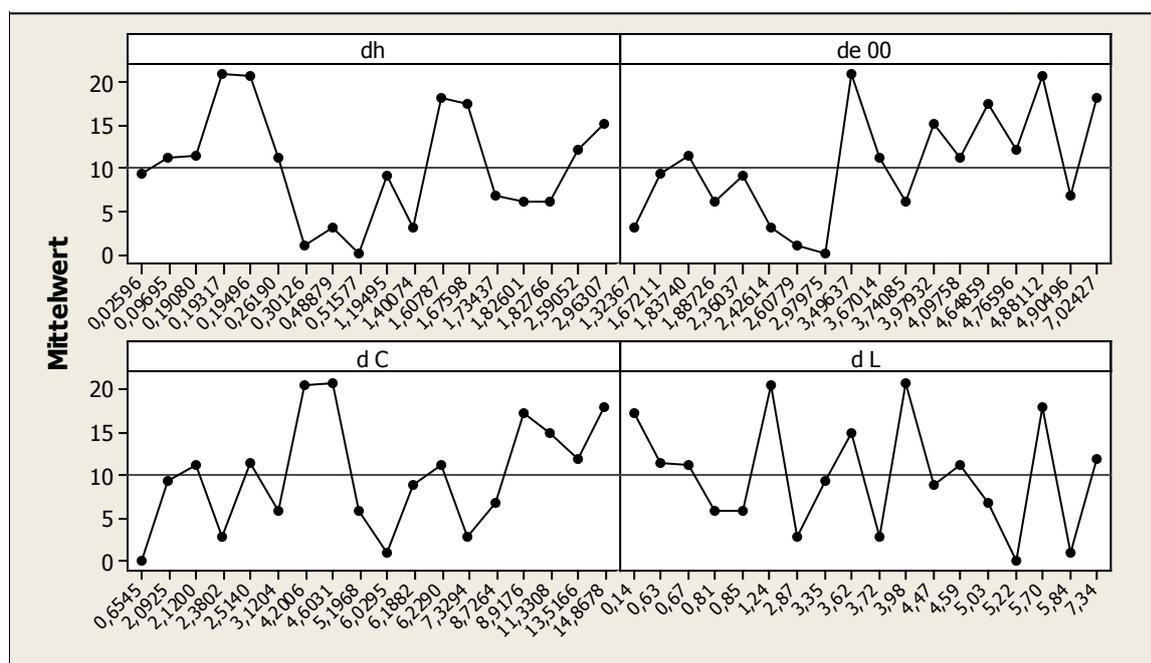


Abbildung 36: Haupteffektdiagramme für die relative Rangsummendifferenz zwischen einzelnen Probenpaarungen (alle Holzarten) mit den Faktoren Δh_{ab} (dh), DE00 (de00), ΔC_{ab}^* (dC) und ΔL^* (dL).

Abbildung 36 zeigt auf, dass die relativen Rangsummendifferenzen keinem einzelnen Farbfaktor direkt zugeordnet werden können.

Signifikanten Einfluss ($\alpha \leq 5\%$) auf die Differenz der jeweiligen relativen Rangsummendifferenz bei multipler linearer Regression zeigen der Farbabstand DE00 zwischen den Probenpaaren ($p=0,002$),

der Helligkeitsunterschied ΔL^* ($p=0,049$) sowie die Wechselwirkung (WW) zwischen Δh_{ab} und DE00 ($p=0,037$) sowie zwischen Δh_{ab} und ΔC_{ab}^* ($p=0,043$). Es wird ein korrigiertes Bestimmtheitsmaß $R^2(\text{korr})$ von 48,34 % erreicht ($R^2=60,50$ %).

Bei Einbeziehung von Wechselwirkungen zwischen drei Faktoren zeigen neben DE00 ($p=0,001$) die Wechselwirkung DE00- ΔL^* - Δh_{ab} ($p=0,029$) und die Wechselwirkung ΔC_{ab}^* - ΔL^* - Δh_{ab} ($p=0,041$) einen signifikanten Einfluss auf die Höhe der relativen Rangsummendifferenz der jeweiligen Probenpaarung. Das korrigierte Bestimmtheitsmaß R^2 (korr) beträgt 45,30 % ($R^2=54,96$ %).

Korrelationen (linear, polynom, exponentiell, Potenz) zwischen der jeweiligen relativen Rangsummendifferenz mit Summen aus allen vier herangezogenen Farbkoordinatendifferenzen bzw. verschiedenen Summen aus drei oder zwei Farbdifferenzwerten können nicht angenommen werden ($R^2(\text{korr}) \leq 16,5$ %, vgl. Abb. 37).

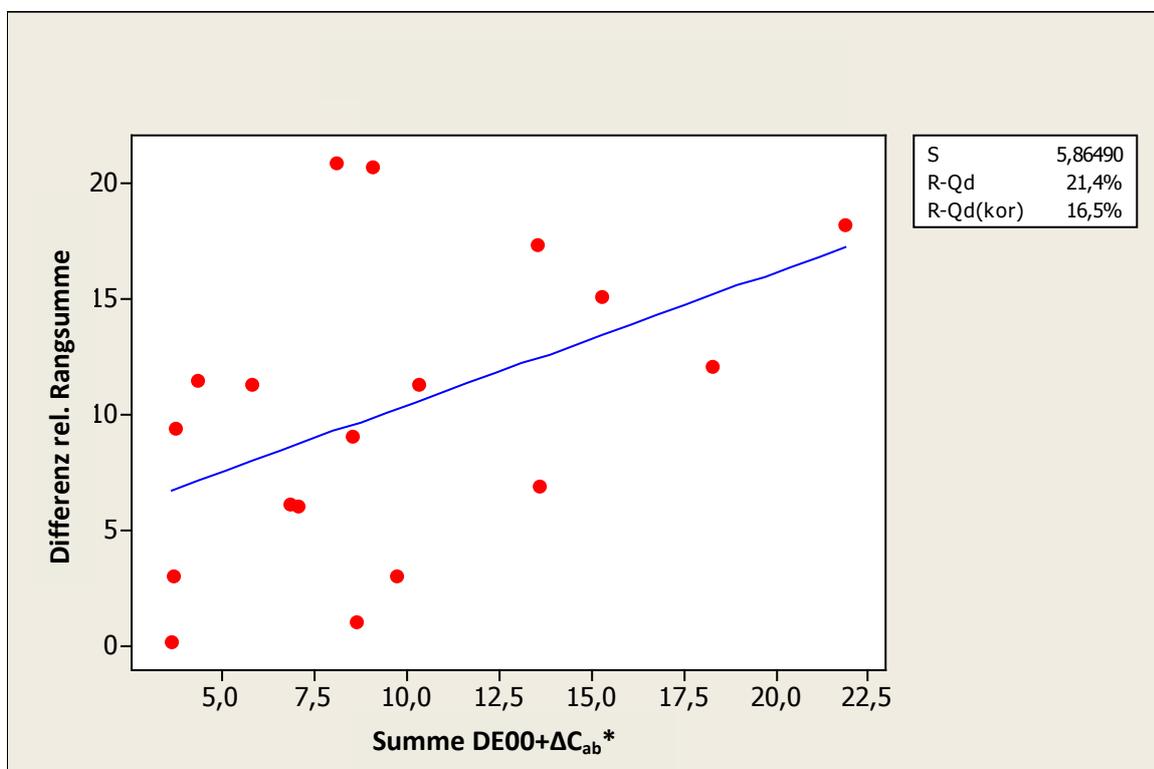


Abbildung 37: Differenz der relativen Rangsumme zwischen einzelnen Probenpaarungen (alle Holzarten) als Funktion der Summe des Farbabstandes DE00 und der Chromadifferenz ΔC_{ab}^* .

8.1.6 Test auf Unterschied bei Verkostung

Keine der im Test auf spontane hedonische Präferenz vom Expertenpanel bei D65 signifikant unterschiedlich beliebten Probenpaare aus den Inkubationen mit den Holzarten Eiche, Akazie und Maulbeere konnten von geschulten Prüfpersonen im sensorischen Dreieckstest (Geruch und Geschmack) unterschieden werden, vgl. Tab. 24.

Tabelle 24: Ergebnis der Tests auf Unterschied (Dreieckstest) bei Verkostung von signifikant unterschiedlich präferierten Proben im spontan hedonischen Test auf visueller Basis .

Verglichene Inkubationen: Holzart, Proben, Ränge	Anzahl Wertungen, Anzahl richtige Wertungen	Ergebnis
Eiche Probe C gegen B Rang 1 gegen 3 (Ergebnis Expertenpanel D65)	8 Wertungen, 0 richtige Wertungen	kein Unterschied feststellbar
Akazie Probe D gegen A Rang 1 gegen 3 (Ergebnis Expertenpanel D65)	8 Wertungen, 2 richtige Wertungen	kein Unterschied feststellbar
Maulbeere Probe D gegen A Rang 1 gegen 4 (Ergebnis Expertenpanel D65)	8 Wertungen, 2 richtige Wertungen davon 1 geraten	kein Unterschied feststellbar

8.2 Absorption- und Transmissionsspektren ethanolischer Holzextrakte

8.2.1 Inkubationen mit Eichenholz

Im sichtbaren Wellenlängenbereichs des Lichts (380 – 780 nm) absorbieren mit medium getoastetem Eichenholz inkubierte Proben von 380 bis etwa 650 nm (Abb. 38). Über 650 nm beträgt die gemessene Transmission auch bei Proben mit 120 Tagen Lagerdauer mehr als 98% (Abb. 39). Die hauptsächlichen Unterschiede des transmittierenden Lichtes in Abhängigkeit von der Lagerdauer treten in dem Bereich von 380 bis 600 nm auf ($\geq 1\%$ Transmissionsdifferenz zwischen den dargestellten Proben).

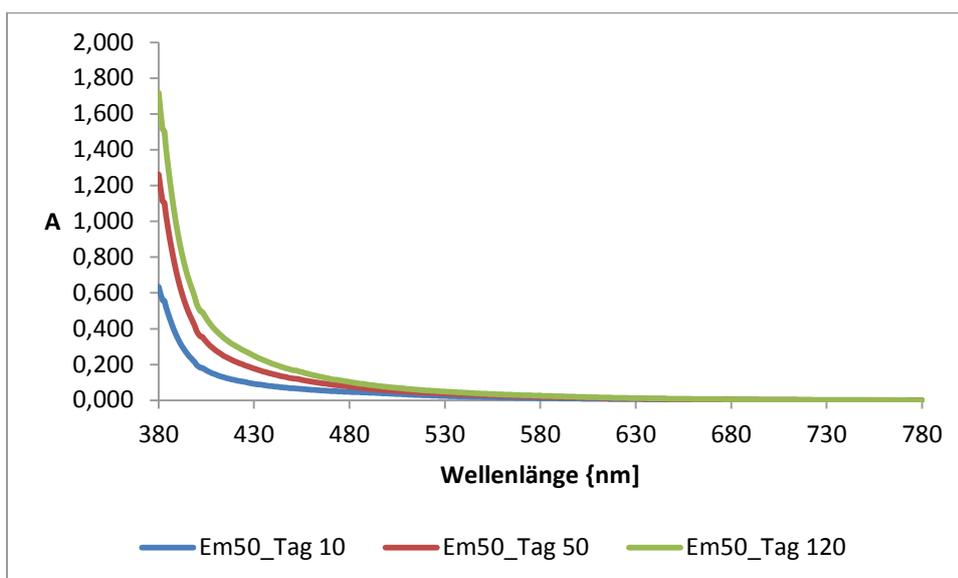


Abbildung 38: Absorptionsspektren von Inkubationen 60 % v/v Ethanol mit Eichenholz, medium Toasting, zu verschiedenen Zeitpunkten.

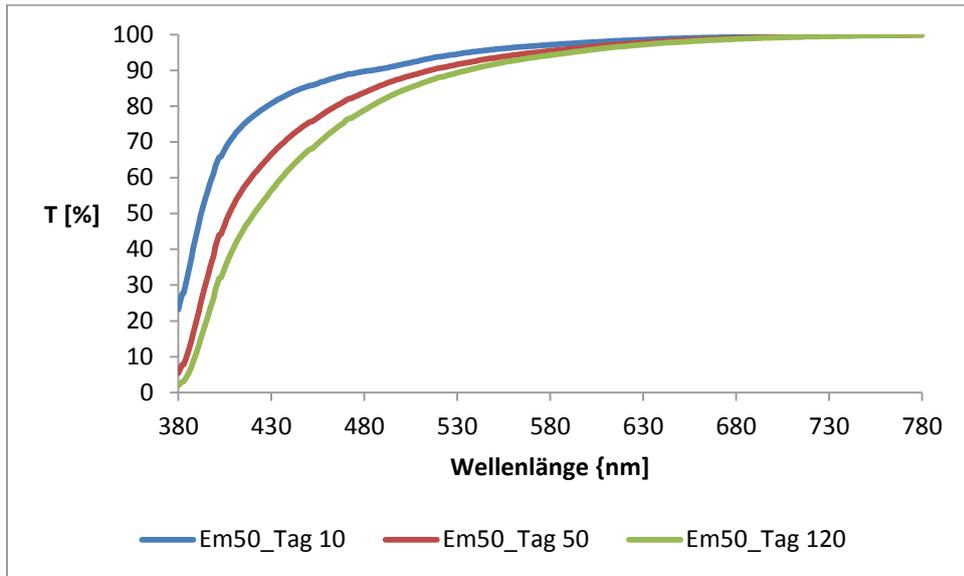


Abbildung 39: Transmissionsspektren von Inkubationen 60 % v/v Ethanol mit Eichenholz, medium Toasting, zu verschiedenen Zeitpunkten.

8.2.2 Inkubationen mit Kastanienholz

Sehr ähnlich verhalten sich die Inkubationen mit Kastanienholz, medium Toasting (Abb. 40 und Abb.41). Eine Transmission über 98 % ist ab 630 nm feststellbar, die Differenzen zwischen unterschiedlichen Lagerdauern treten im Wellenlängenbereich von 380 bis 600 nm auf (≥ 1 % Transmissionsunterschied).

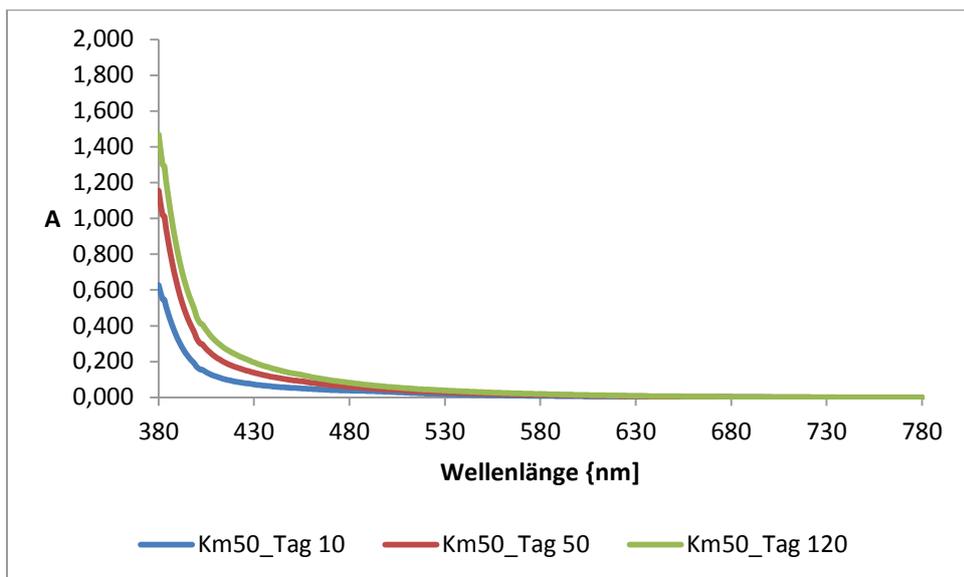


Abbildung 40: Absorptionsspektren von Inkubationen 60 % v/v Ethanol mit Kastanienholz, medium Toasting, zu verschiedenen Zeitpunkten.

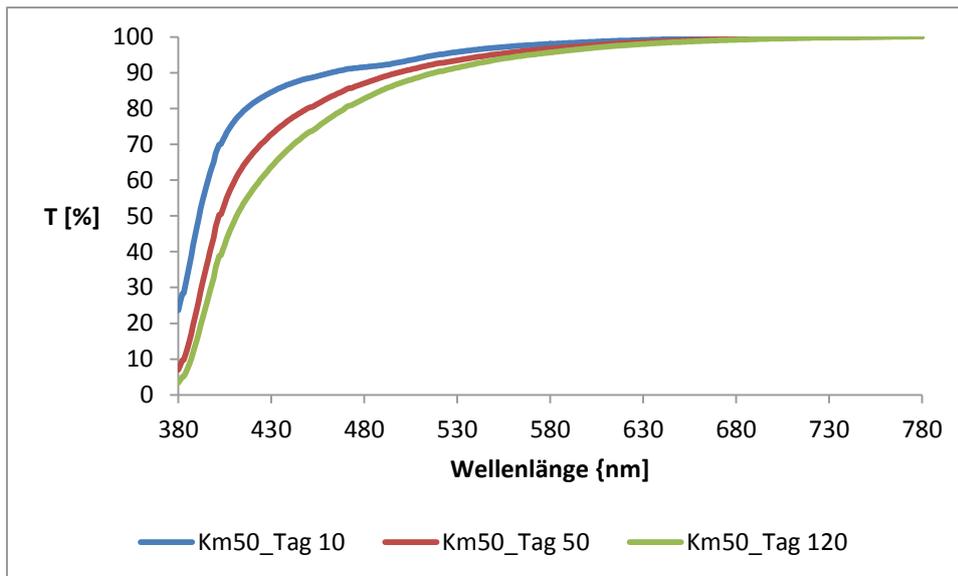


Abbildung 41: Transmissionsspektren von Inkubationen 60 % v/v Ethanol mit Kastanienholz, medium Toasting, zu verschiedenen Zeitpunkten.

8.2.3 Inkubationen mit Akazienholz

Bei mit Akazienholz, medium Toasting, inkubierten Proben erfolgt eine Transmission erst ab 400 nm (Tag 10) bzw. ab 420 nm (Tag 120; Transmission $\geq 0,1\%$), vgl. Abb. 42 und Abb. 43. Über 700 nm transmittiert mehr als 98 % der Strahlung.

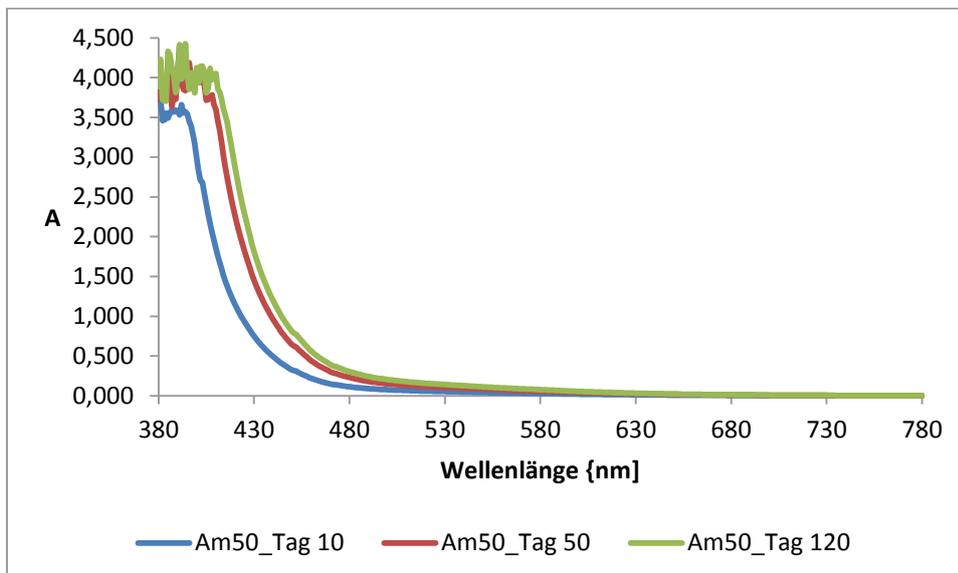


Abbildung 42: Absorptionsspektren von Inkubationen 60 % v/v Ethanol mit Akazienholz, medium Toasting, zu verschiedenen Zeitpunkten.

Ergebnisse

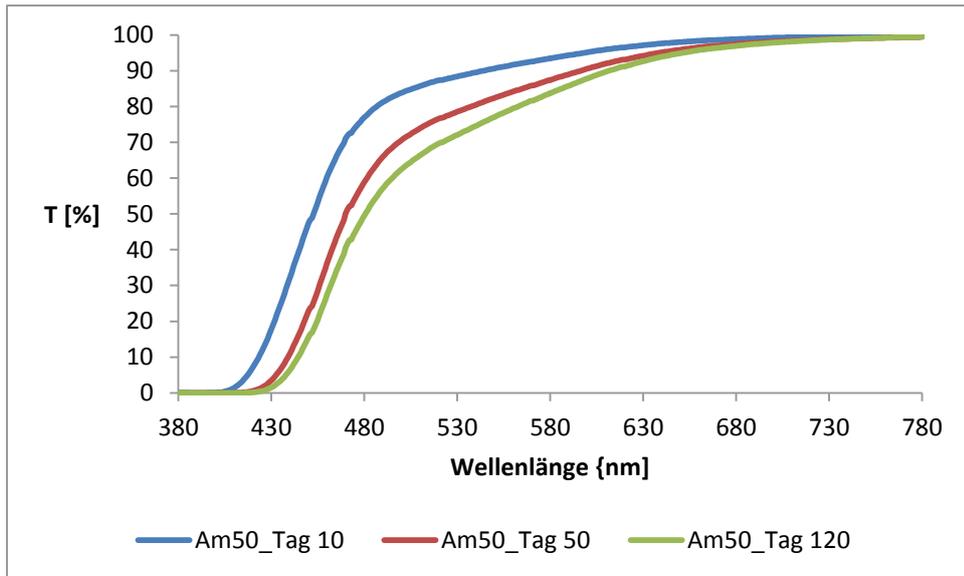


Abbildung 43: Transmissionsspektren von Inkubationen 60 % v/v Ethanol mit Akazienholz, medium Toasting, zu verschiedenen Zeitpunkten.

8.2.4 Inkubationen mit Maulbeerholz

Proben, die mit Maulbeerholz, medium Toasting, in Kontakt waren, zeigen eine Schulter im Transmissionsspektrum bei ca. 470 nm. Werte über 98 % Transmission werden ab 770 nm erreicht, vgl. Abb. 44 und 45.

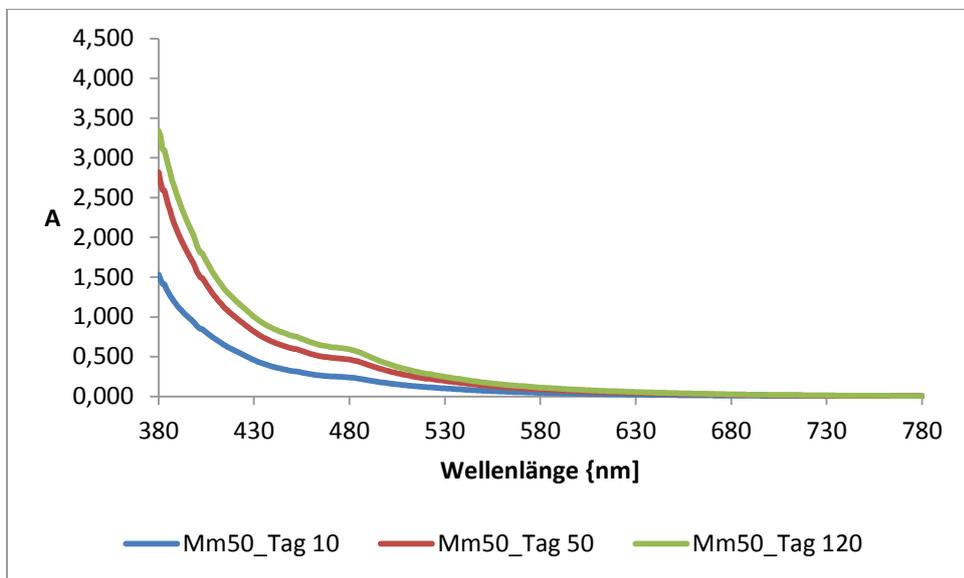


Abbildung 44: Absorptionsspektren von Inkubationen 60 % v/v Ethanol mit Maulbeerholz, medium Toasting, zu verschiedenen Zeitpunkten.

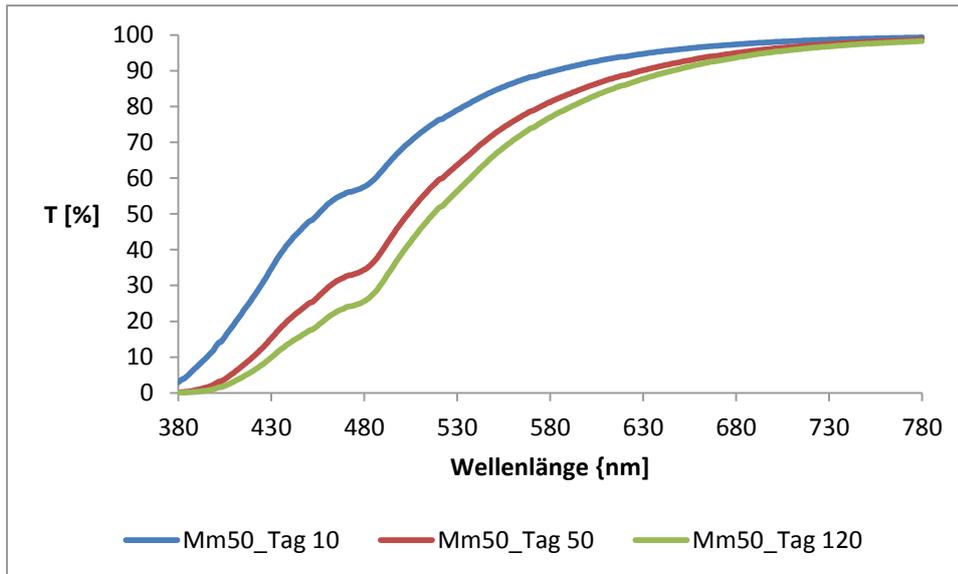


Abbildung 45: Transmissionsspektren von Inkubationen 60 % v/v Ethanol mit Maulbeerholz, medium Toasting, zu verschiedenen Zeitpunkten.

8.3 Farbentwicklung von Ethanol 60% v/v bei Holzkontakt - Simulationsversuch 2

Alle Ansätze mit verschiedenen Hölzern der applizierten Toastingstufen, Oberflächen-Volumenverhältnisse und Inkubationstemperaturen unterscheiden sich an allen Messzeitpunkten signifikant von der Kontrolle ohne Holz. Die Kontrolle (Ethanol, 60 % v/v) weist vor und nach der Versuchsdauer keine sicht- oder messbare Farbe auf.

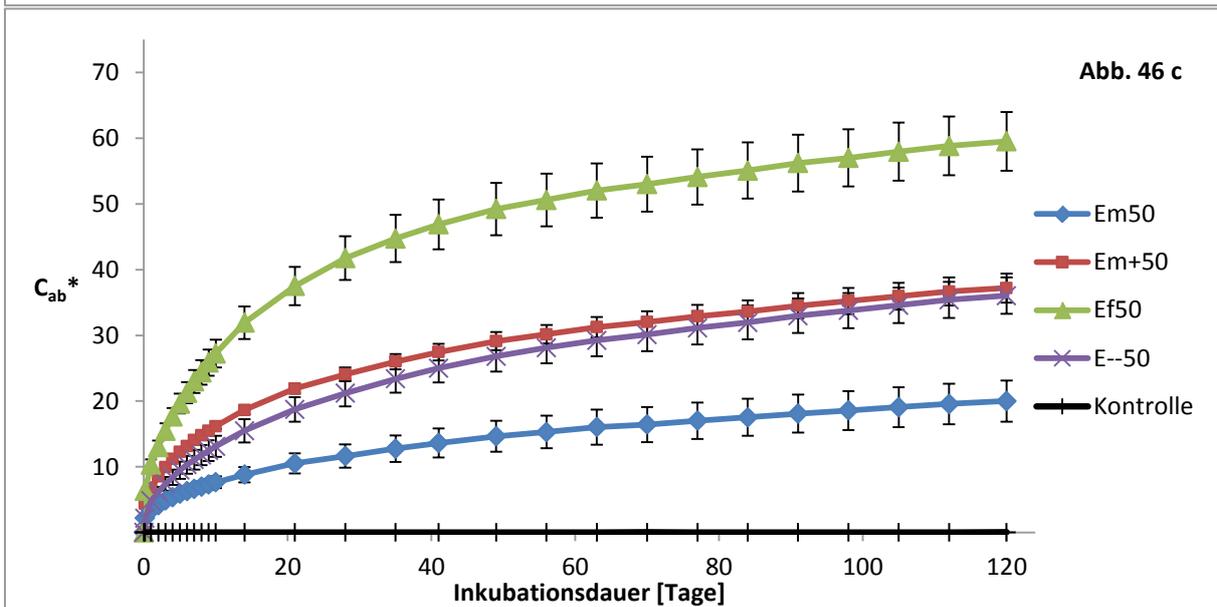
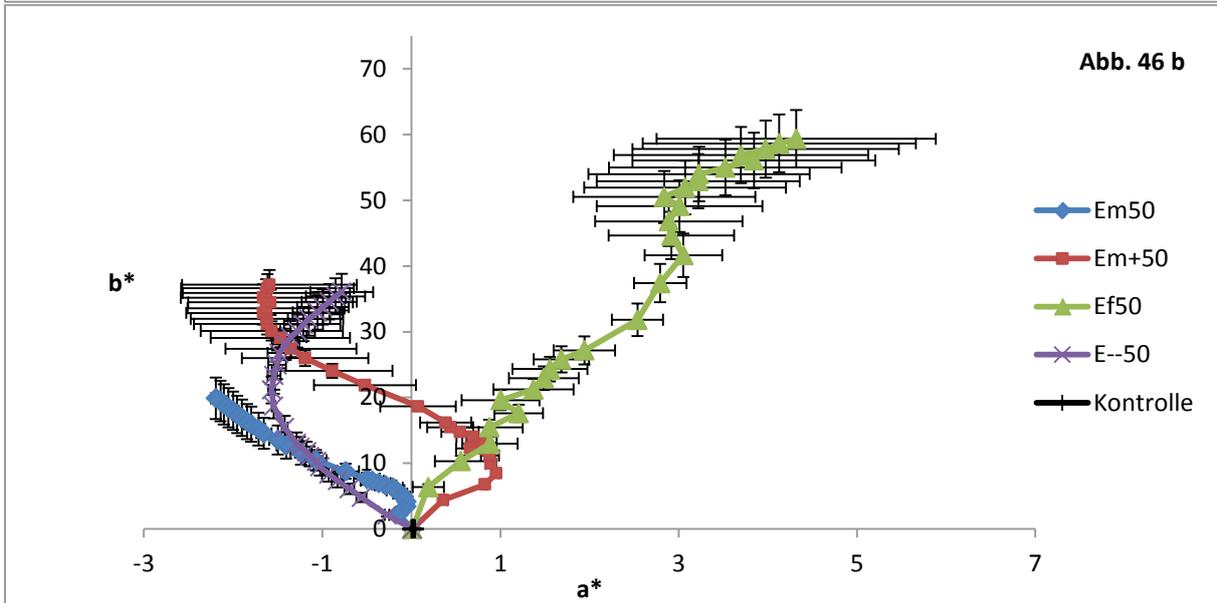
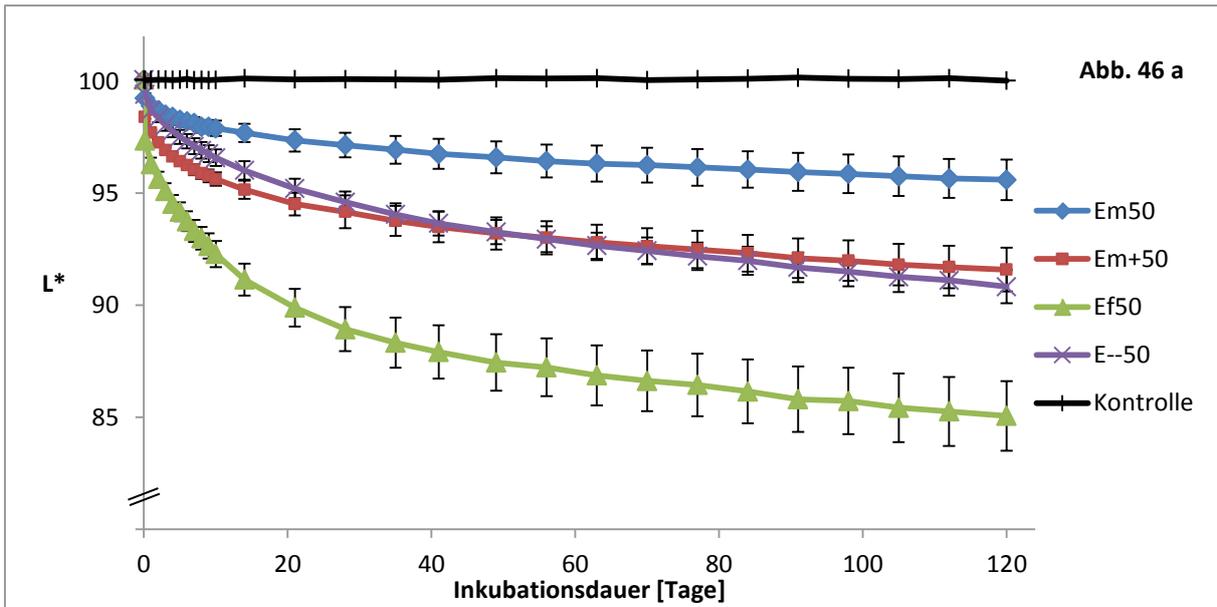
8.3.1 Variation Toasting

8.3.1.1 Inkubationen mit Eichenholz

Im Simulationsversuch mit Eichenholzstücken in Ethanol, 60 % v/v, haben alle getesteten Toastingstufen signifikanten Einfluss auf die Farbe der Lösung (Abb. 46 a-f). Die Signifikanz bestätigt sich in jedem Vergleich der Toastingvariationen im zeitlichen Verlauf der Inkubation.

Die Farbmittelwerte der Ansätze mit Eiche ungetoastet und in Stufe medium plus getoastet ähneln sich ab Versuchstag 41 und sind visuell zunächst nur unter optimalen Bedingungen unterscheidbar. Der rechnerische Farbabstand DE00 beträgt bis Versuchsende zwischen 0,8 und 1,2 (vgl. Abb 46 a-d). Abbildung 46 f jedoch zeigt die individuell abweichenden Farbausprägungen der Wiederholungen, aufgrund derer auch in diesem Vergleich der Toastingstufen signifikante Unterschiede bestehen. Die Hitzeeinwirkung der Stufe medium bewirkt eine Dämpfung der Färbung im Vergleich zu ungetoastetem Holz, forte-Toasting erreicht die stärkste Färbung.

Ergebnisse



Ergebnisse

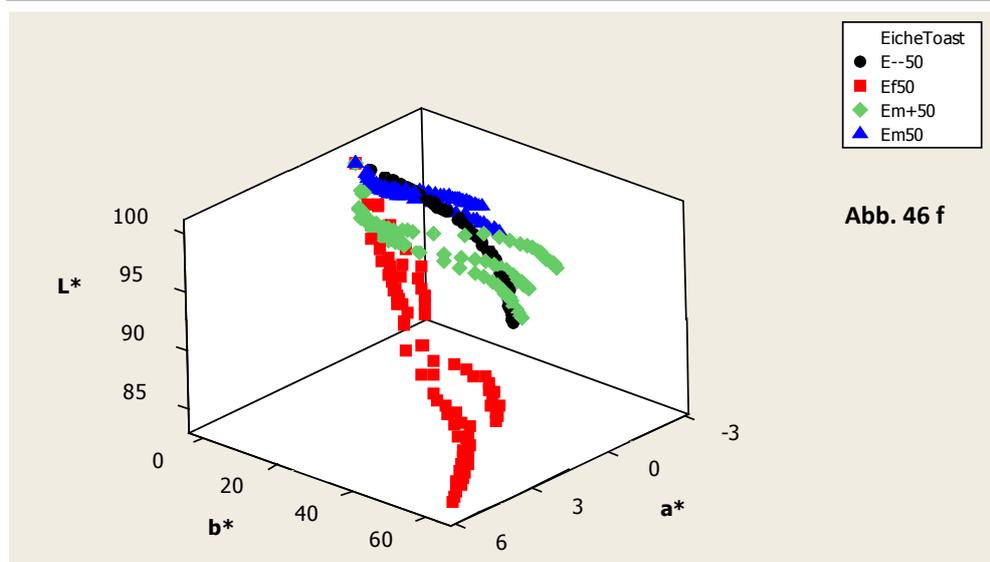
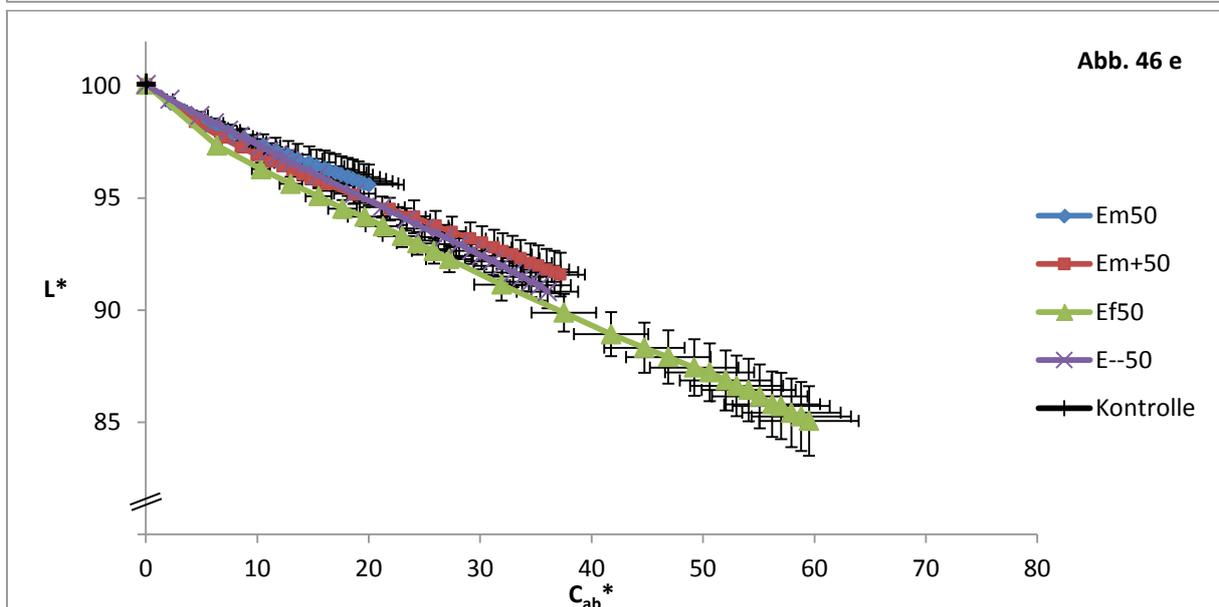
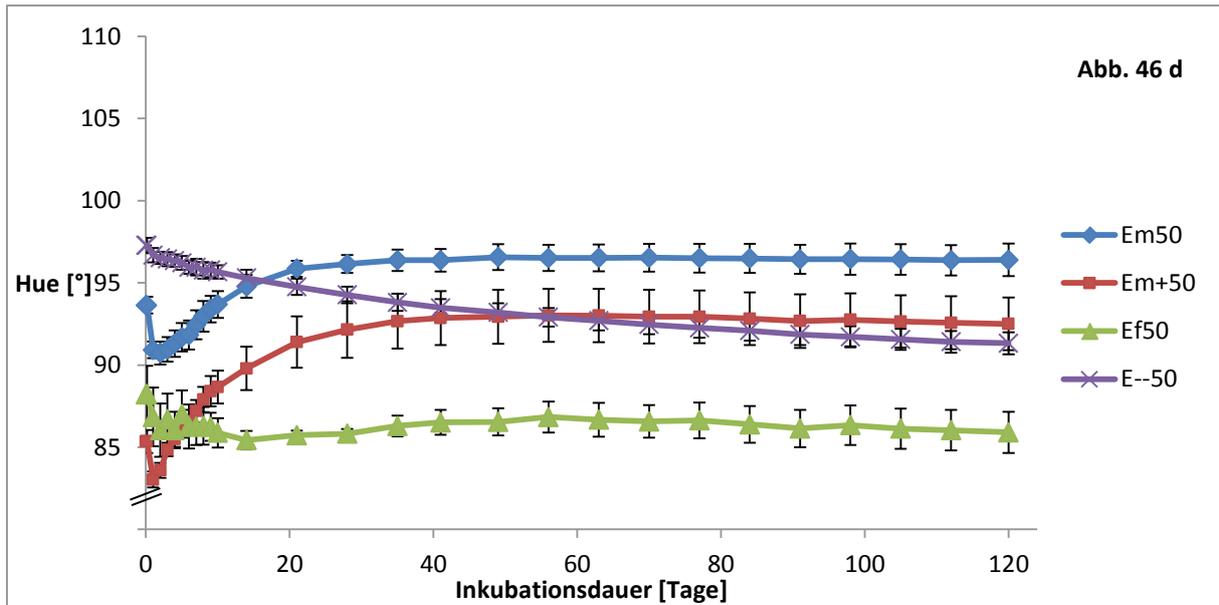


Abbildung 46 a-f: Farbentwicklung von Ethanol 60 % v/v bei Kontakt mit Eichenholz verschiedener Toastingstufen und Zusammenhang der Farbkoordinaten L* und C_{ab}^* (Abb. 46 e).

Der a^* -Wert entwickelt sich bei den Inkubationen mit Eichenhölzern verschiedener Toastingstufen absolut nur wenig und bewegt sich zwischen -3 und 6 am Versuchsende während der b^* -Wert der getesteten Ansätze in diesem Zeitraum zwischen 20 und 60 annimmt. Deshalb spiegeln die Chromawerte weitestgehend die Entwicklung der b^* -Werte wieder. Von den mittleren Farbwerten L^* und C_{ab}^* werden 50 % des Versuchsendwertes in Abhängigkeit vom Toasting nach unterschiedlichen Zeiten erreicht (Tab. 25). Auch hier ist der Einfluss des Toastings erkennbar. Mit steigender Hitzeentwicklung auf das Holz erhöht sich die Anfangsgeschwindigkeit der relativen Farbentwicklung.

Tabelle 25: Inkubationsdauern [d] zum Erreichen von 50 % des jeweiligen mittleren Farbwertes nach 120 Tagen Inkubation (Helligkeit und Chroma) von Ethanol, 60 % v/v mit Eichenholz verschiedenem Toastings.

Farbwert\ Toasting	E--50	Em50	Em+50	Ef50
L^*	19	12	9	9
C_{ab}^*	20	19	14	12

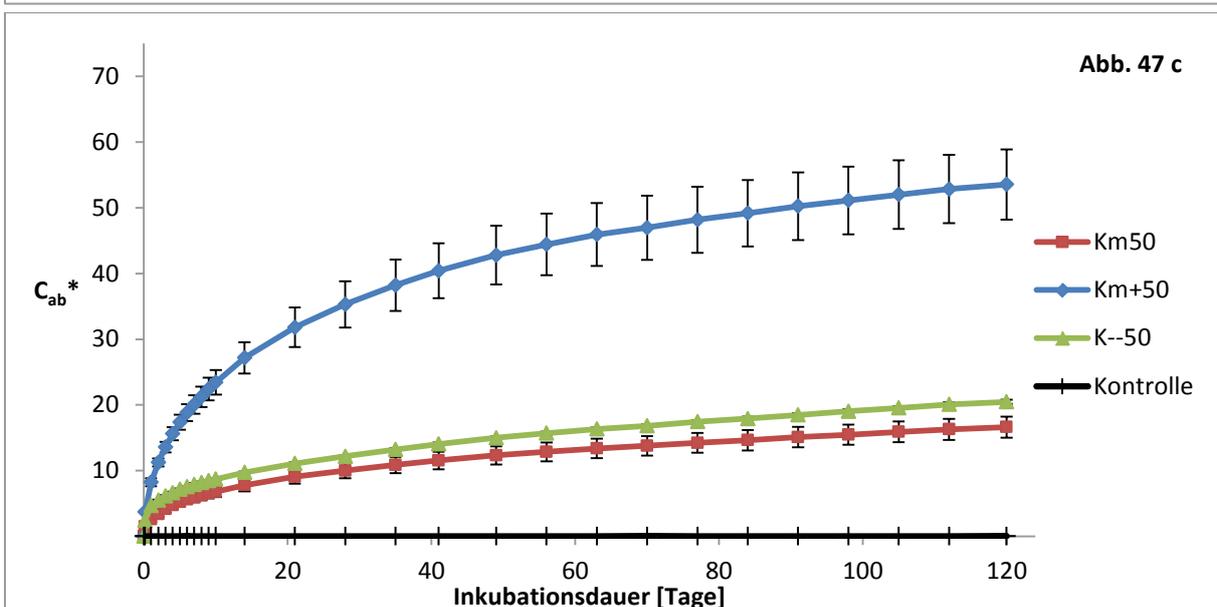
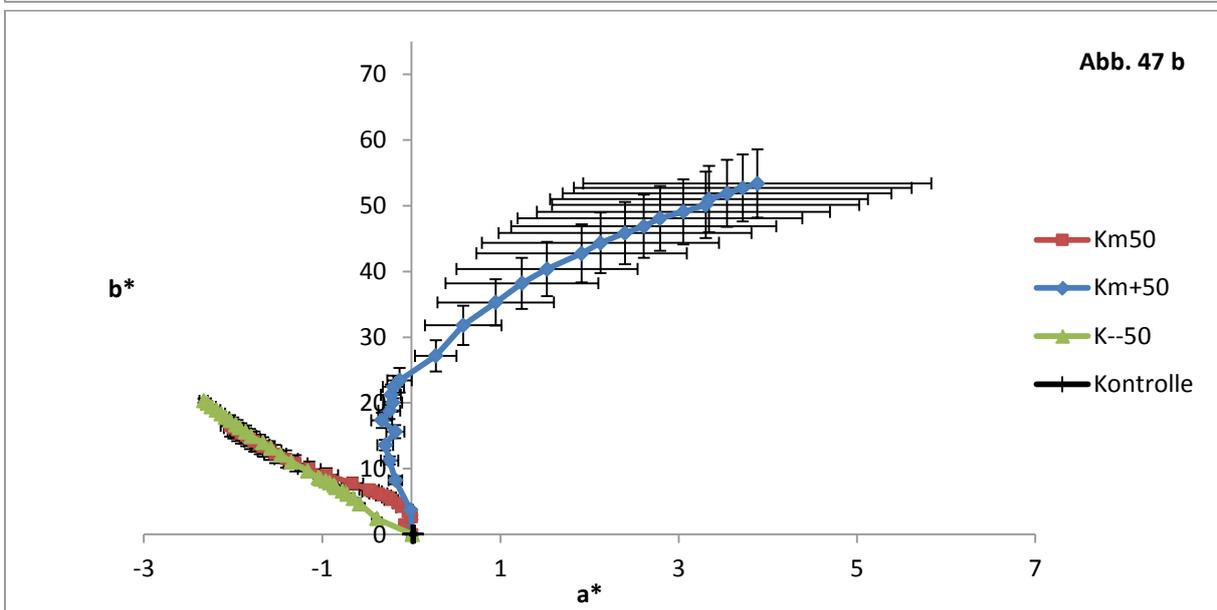
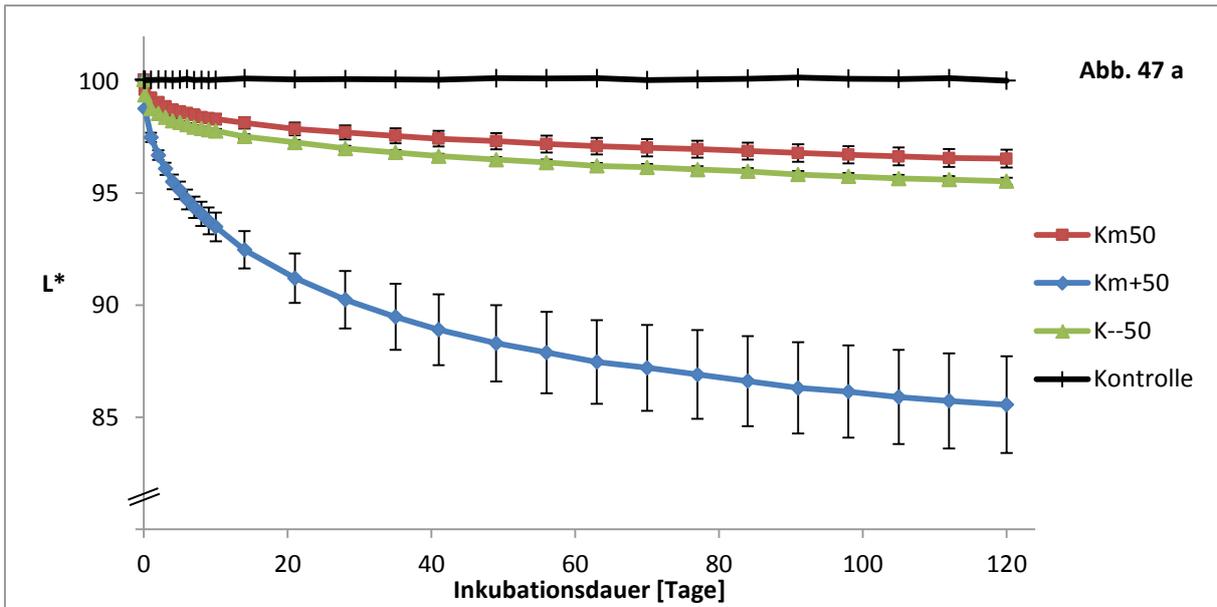
Zwischen den Farbwerten L^* und C_{ab}^* besteht bei allen getesteten Toastingstufen des Eichenholzes ein linearer Zusammenhang mit Bestimmtheitsmaßen $R^2 \geq 0,99$ (Abb. 46e). Der Bunttonwinkel der getoasteten Varianten verändert sich ab Tag 42 nur noch geringfügig (Abb. 46 d) .

8.3.1.2 Inkubationen mit Kastanienholz

Alle erprobten Toastingstufen des Kastanienholzes haben signifikanten Einfluss auf die Farbe des Ethanols und sie unterscheiden sich untereinander signifikant im Verlauf der Inkubationsdauer, vgl. Abb. 47 a-f. Die Variante Toasting medium plus ist von Beginn der Inkubation an am farbigsten, die medium getoasteten Ansätze sind im Vergleich dazu und auch zur ungetoasteten Variante am wenigsten gefärbt. Der Farbunterschied zwischen den Stufen ungetoastet und medium getoastet ist jedoch nicht stark ausgeprägt und beträgt über die gesamte Versuchsdauer an den einzelnen Mess-tagen jeweils zwischen $DE00 = 1,0$ bis maximal 2,2 an Tag 120.

Der Ansatz Km50 hat von Tag 63 bis zum Ende der Inkubation praktisch identische Farbentwicklung wie K--50 zwischen Tag 28 bis Tag 84. Die Farbabstände der zeitlich verschoben verglichenen Mess-werte liegen bei $0,2 \leq DE00 < 0,8$ und sind damit visuell i.d.R. nicht unterscheidbar.

Ergebnisse



Ergebnisse

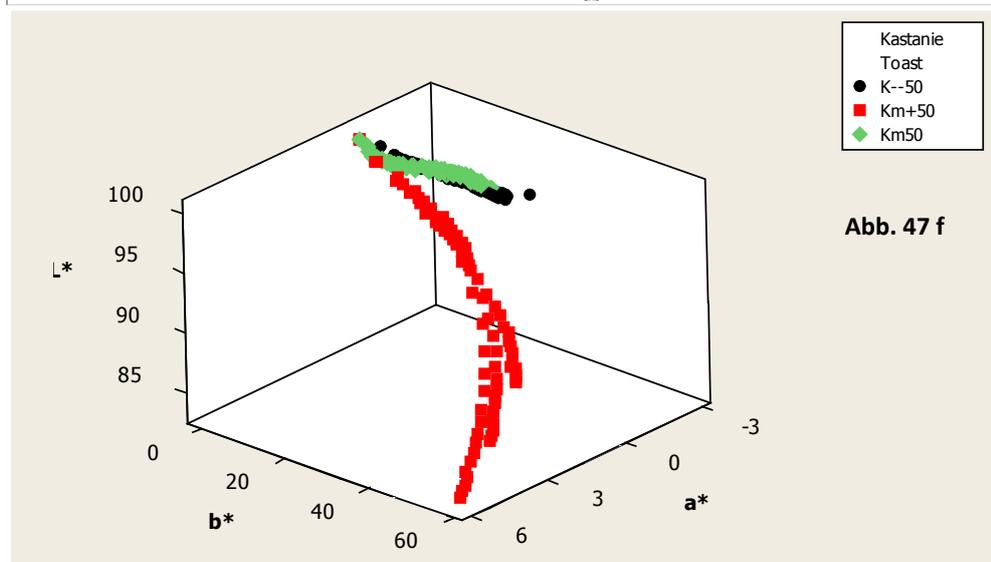
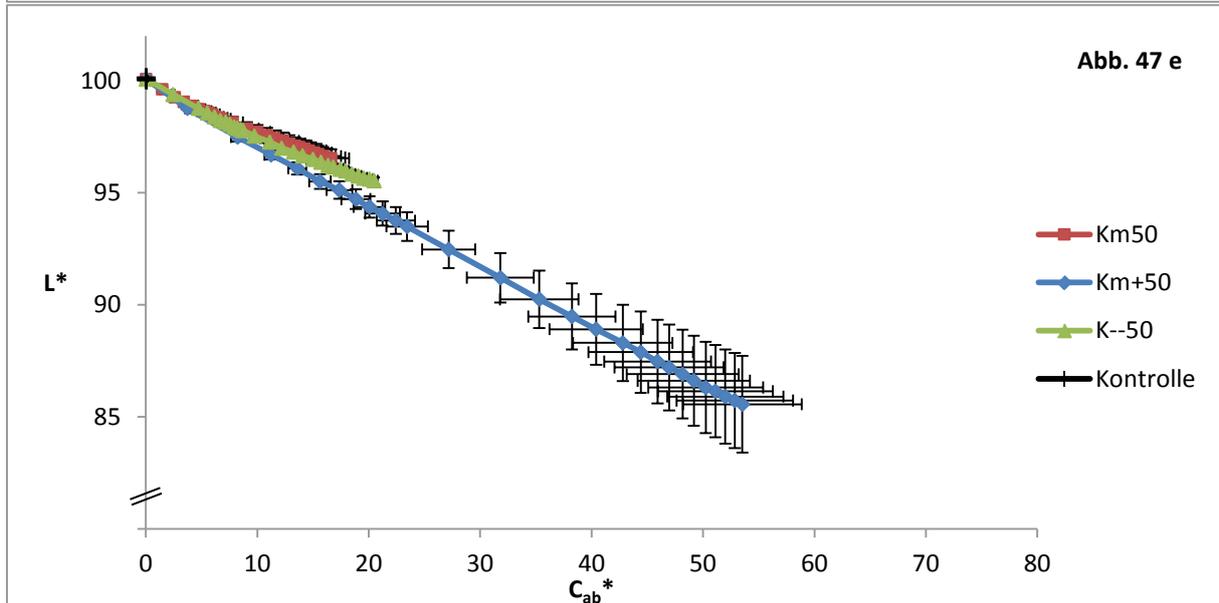
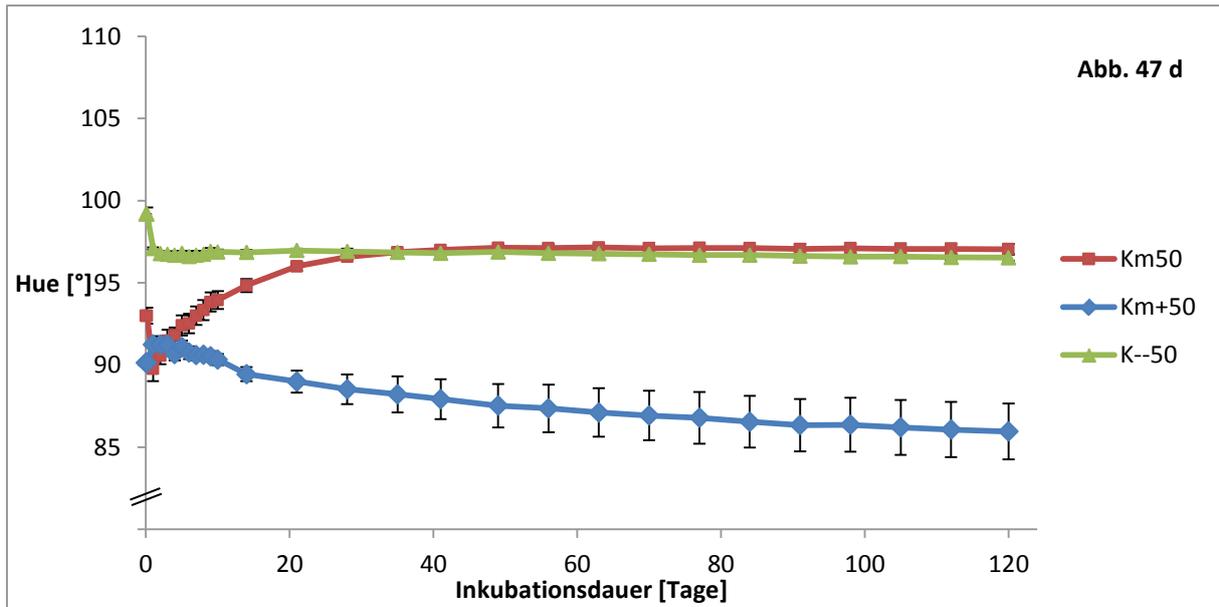


Abbildung 47 a-f: Farbentwicklung von Ethanol 60 % v/v bei Kontakt mit Kastanienholz verschiedener Toastingstufen und Zusammenhang der Farbkoordinaten L^* und C_{ab}^* (Abb. 47 e).

Die Chromaänderungen beruhen auch bei den Ansätzen mit Kastanienholz verschiedenen Toastings vorwiegend auf Änderungen des b^* -Wertes auf Endwerte zwischen 15 (Km50) bis 53 (Km+50), der a^* -Wert liegt nach 120 Inkubationstagen zwischen -2 und 4, siehe Abb. 47 b.

Einen Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit der Farbentwicklung und dem Grad der thermischen Vorbehandlung des Holzes wie bei Eichenholz ist bei den durchgeführten Versuchen mit Kastanienholz nicht ersichtlich. Während die Hälfte der L^* -Wertveränderung mit medium plus getoastetem Holz erst 2 Tage später erreicht wird, (vgl. Tab. 26), ist die Farbtiefe (Chroma) bereits 3 Tage früher am 50 %-Level angekommen als dies bei ungetoastetem bzw. medium getoastetem Holz der Fall ist.

Tabelle 26: Inkubationsdauern [d] zum Erreichen von 50 % des jeweiligen mittleren Farbwertes nach 120 Tagen Inkubation (Helligkeit und Chroma) von Ethanol, 60 % v/v mit Kastanienholz verschiedenen Toastings.

Farbwert\ Toasting	K--50	Km50	Km+50
L^*	10	11	13
C_{ab}^*	17	17	14

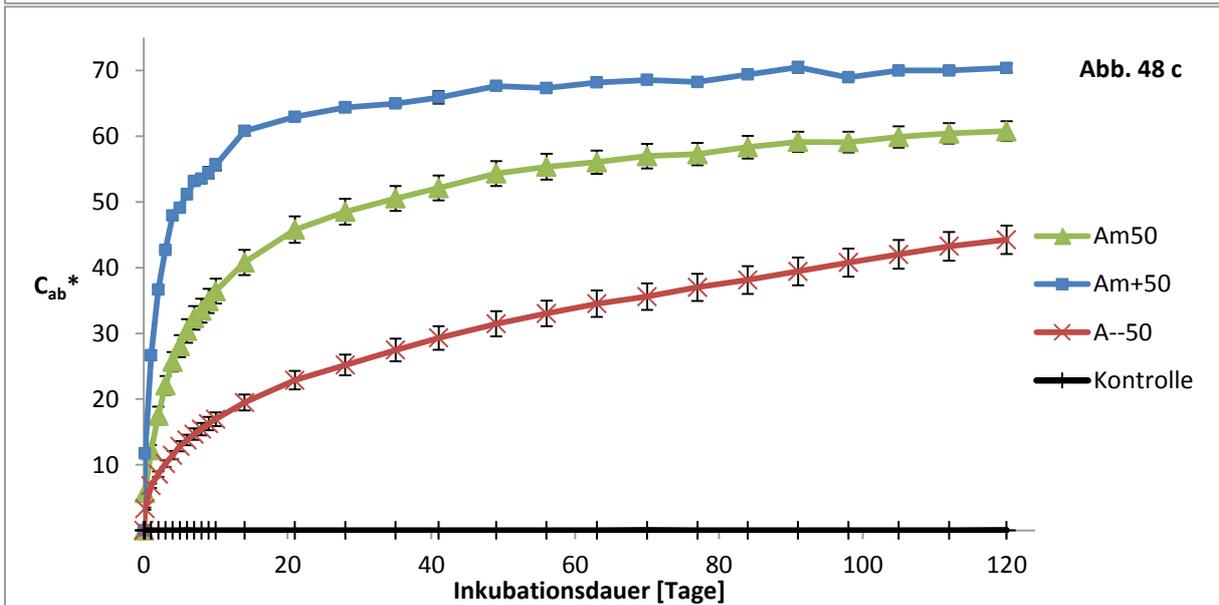
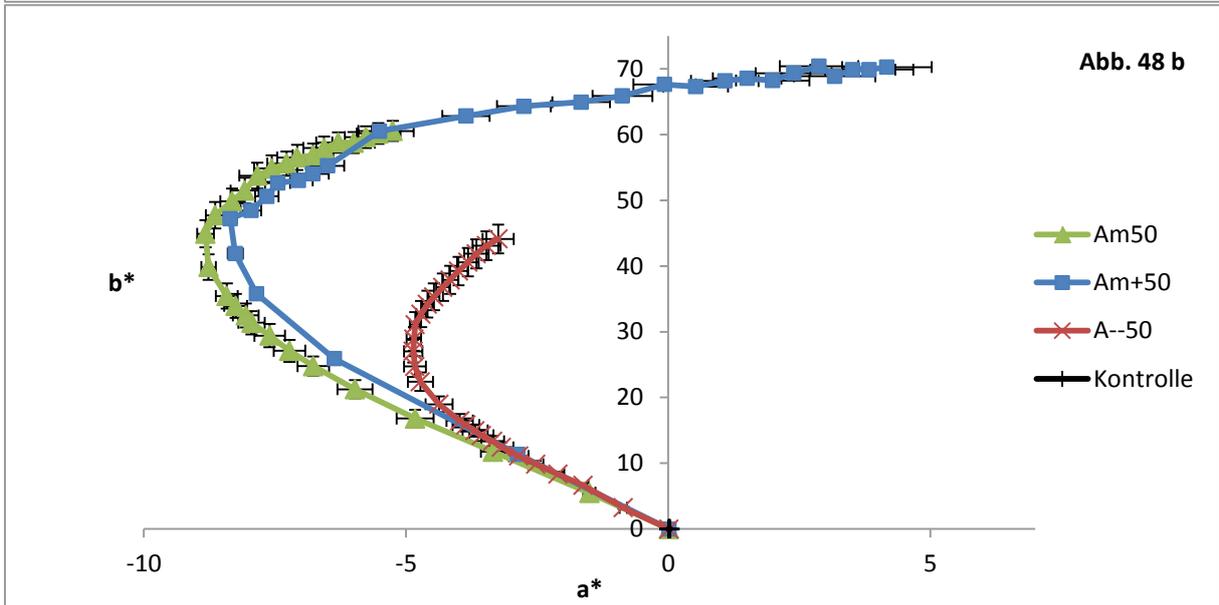
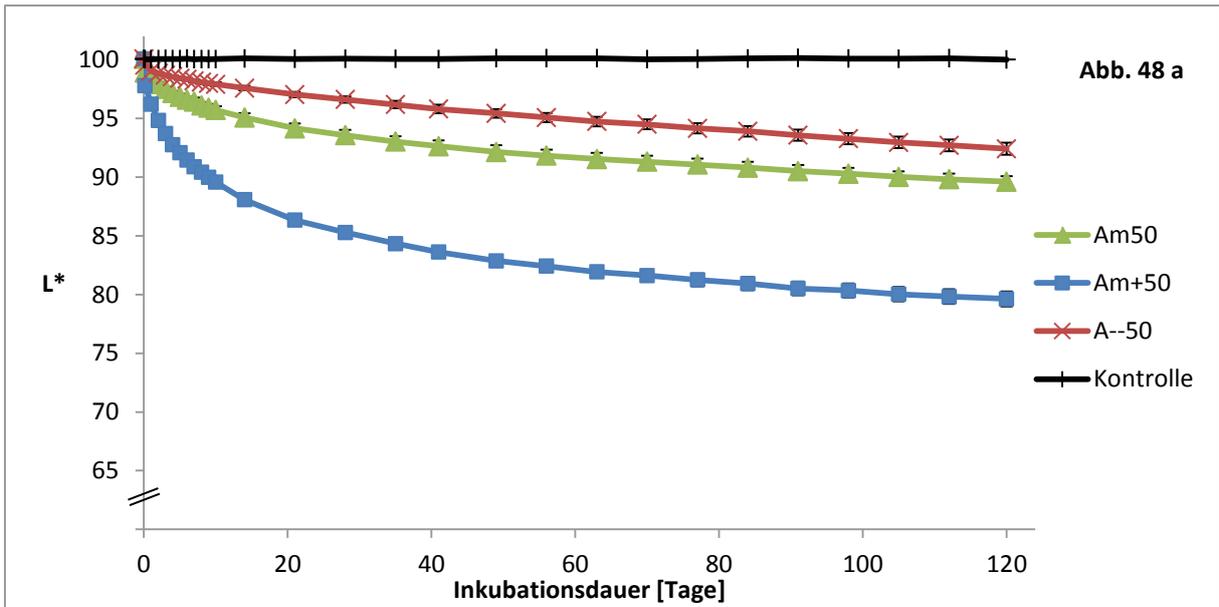
Ebenso wie bei Eichenholz-Inkubationen zeigen die Farbwerte L^* und C_{ab}^* von Kastanienholz-Inkubationen verschiedener Toastings eine lineare Abhängigkeit mit Bestimmtheitsmaßen $R^2 > 0,99$ (Abb. 47e).

8.3.1.3 Inkubationen mit Akazienholz

Toasting von Akazienholz hat bei Kontakt mit Ethanol (60 %, v/v) eine signifikante Auswirkung auf dessen resultierende Farbe in Abhängigkeit von der Zeit (Abb. 48 a-f). Die Unterschiede bestehen zwischen allen betrachteten Varianten über die gesamte getestete Inkubationsdauer.

Mit zunehmendem Toasting des Holzes verstärkt sich die Färbung des Extraktionsmittels und die Geschwindigkeit der Farbentwicklung nimmt zu, ähnlich den Eichenholzinkubationen (Tab. 27). Die Versuchswiederholungen mit medium getoastetem Akazienholz durchlaufen von Versuchstag 1 bis 70 eine ähnliche Farbentwicklung wie die Varianten mit medium plus getoastetem Holz während der Messpunkte 0,16 bis 10. Visuell wären die sich entsprechenden Probenmittelwerte zu Beginn der Überlappung unter optimalen Bedingungen gerade differenzierbar (Farbabstände von $0,5 < DE00 < 1,2$).

Ergebnisse



Ergebnisse

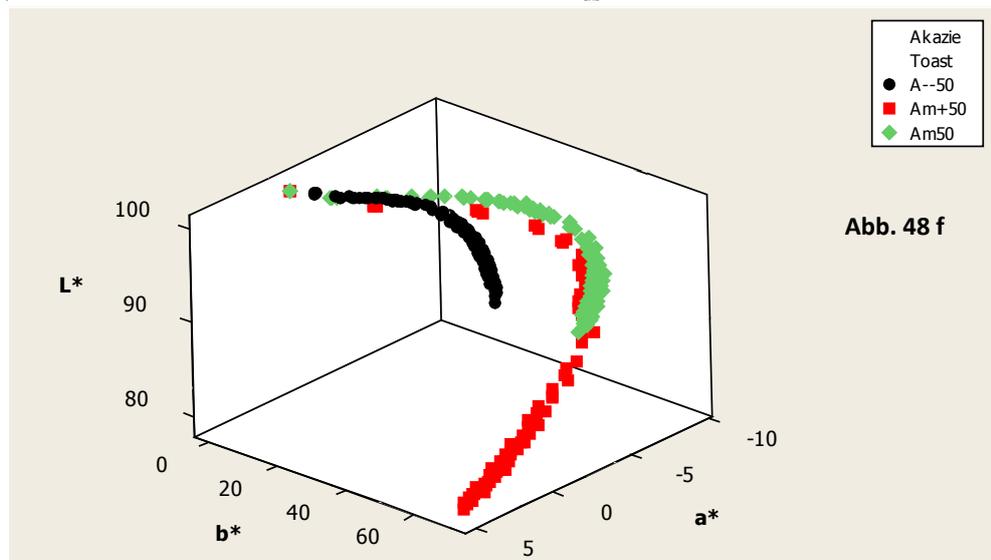
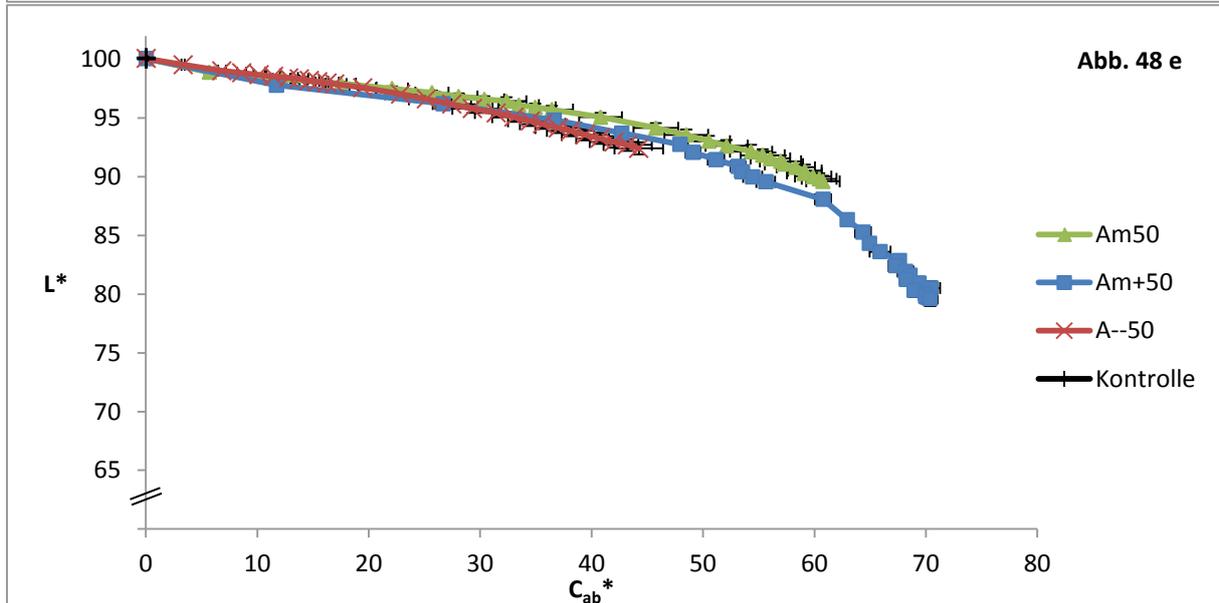
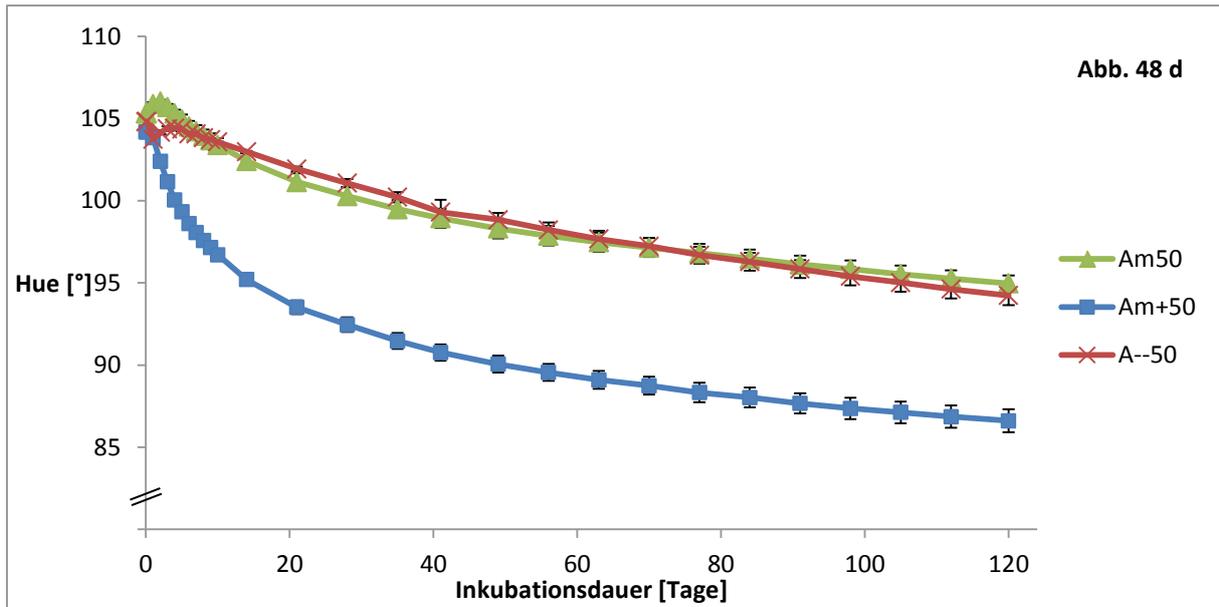


Abbildung 48 a-f: Farbentwicklung von Ethanol 60 % v/v bei Kontakt mit Akazienholz verschiedener Toastingstufen und Zusammenhang der Farbkoordinaten L* und C_{ab}* (Abb. 48 e).

Der Bunttonwinkel der Ansätze mit ungetoastetem sowie derjenigen mit medium getoastetem Akazienholz nimmt den gleichen Verlauf von 103,4 ° an Tag 10 bis 94,6 ° an Tag 120. Zwischen L^* und C_{ab}^* besteht ab einem C_{ab}^* -Wert von ca. 40 kein linearer Zusammenhang mehr, wie bei Eichenholz- und Kastanienholzkubationen erkennbar, sondern der Graph beschreibt eine Krümmung (Abb. 48 e).

Tabelle 27: Inkubationsdauern [d] zum Erreichen von 50 % des jeweiligen mittleren Farbendwertes nach 120 Tagen Inkubation (Helligkeit und Chroma) von Ethanol, 60 % v/v mit Akazienholz verschiedenen Toastings.

Farbwert\ Toasting	A--50	Am50	Am+50
L^*	35	16	9
C_{ab}^*	19	6	2

8.3.1.4 Inkubationen mit Maulbeerholz

Aufgrund der Vergleichbarkeit mit der Praxis wurden mit Maulbeerholz nur zwei Toastingstufen getestet, nämlich medium gegen ungetoastet. Letztere induziert eine deutlich stärkere Färbung des Extraktionsmittels Ethanol (60 % v/v) als dies durch medium getoastetes Holz der Fall ist, wie den Abb. 49 a-f zu entnehmen ist. Die Farben unterscheiden sich während der Inkubationsdauer an den jeweiligen Messzeitpunkten signifikant. Ein linearer Zusammenhang des Farbwertes L^* mit C_{ab}^* kann wie auch bei Akazienholz nicht angenommen werden (Abb. 49 e)

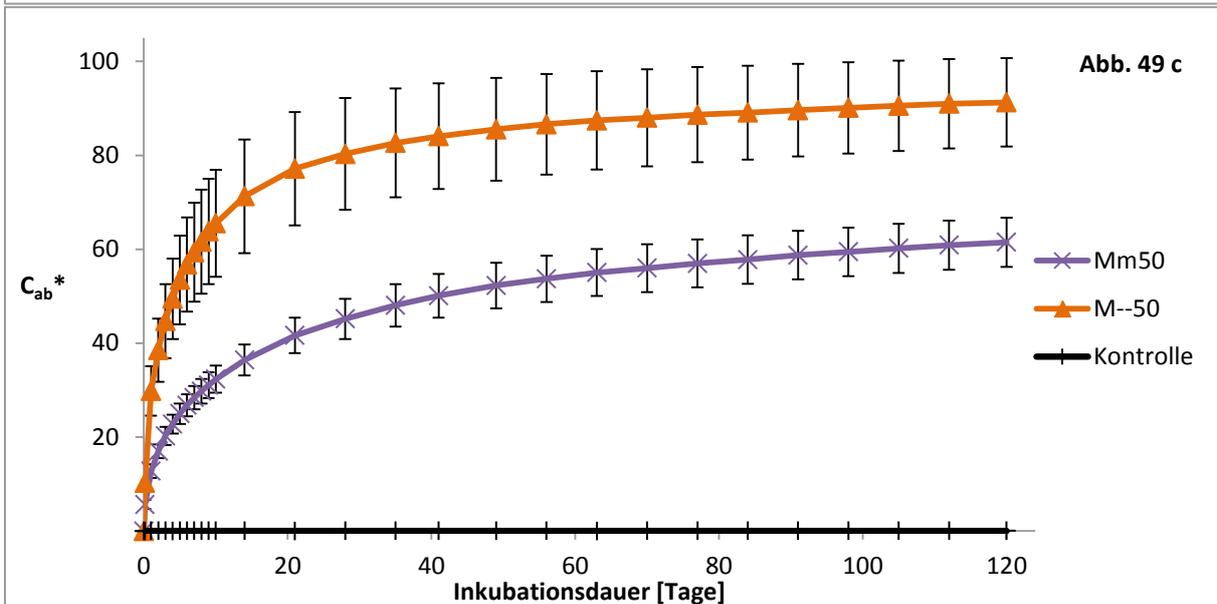
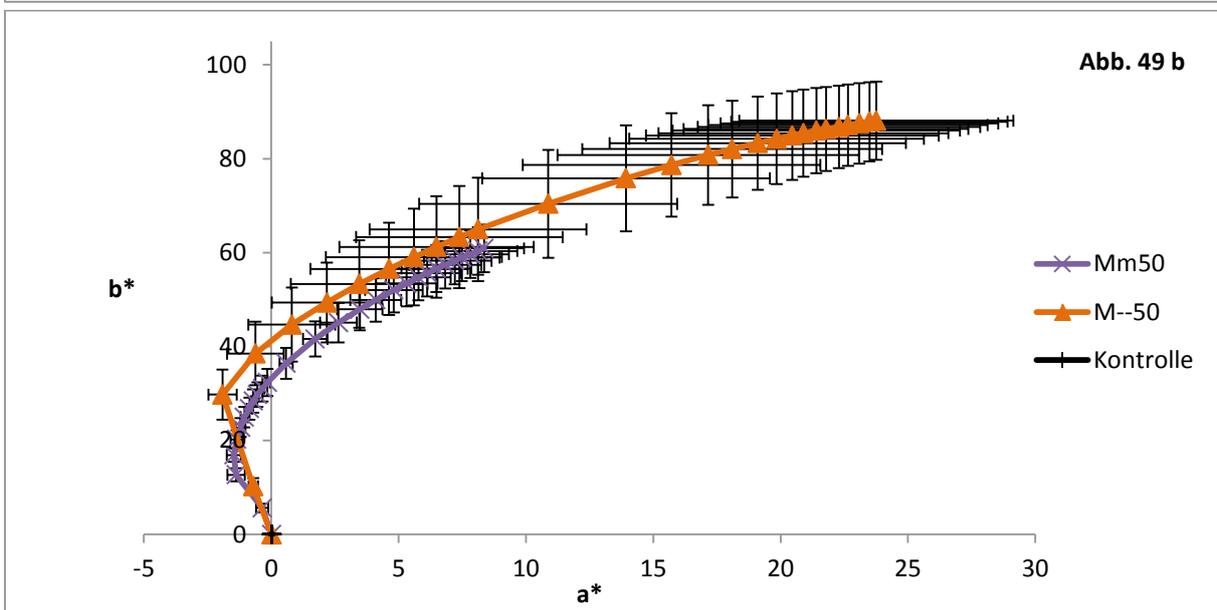
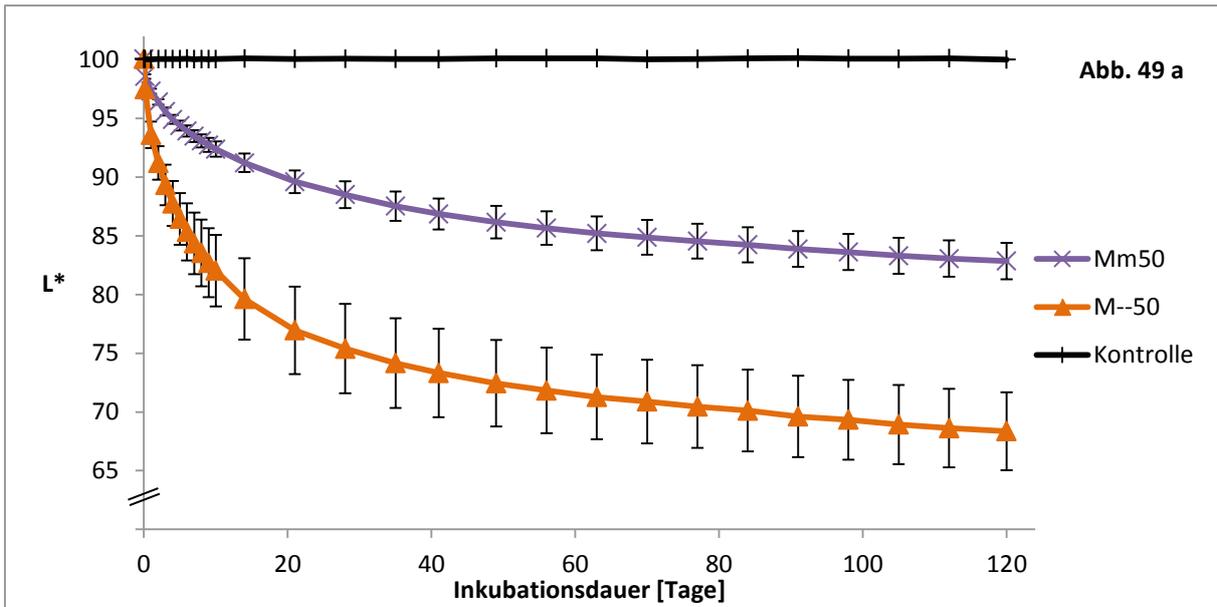
Die Farbverläufe jedoch sind ähnlich und die Extraktfarbe des getoasteten Holzes beschreibt im Gesamtinkubationszeitraum praktisch die gleiche Kurve im Farbraum wie die des ungetoasteten Holzes bis Tag 10 (Mittelwert DE00 = 1,3, Median DE00 = 1,2; Abb. 49f). Dies weist darauf hin, dass durch das medium Toasting keine anderen farbwirksamen Moleküle entstanden sind oder aus dem Holz extrahiert werden.

50 % der Endwerte der Farbkoordinaten L^* und C_{ab}^* erreichen Inkubationen mit ungetoasteten Holz in etwa der Hälfte der Zeit verglichen zu medium getoastetem Holz, vgl. Tab. 28.

Tabelle 28: Inkubationsdauern [d] zum Erreichen von 50 % des jeweiligen mittleren Farbendwertes nach 120 Tagen Inkubation (Helligkeit und Chroma) von Ethanol, 60 % v/v mit Maulbeerholz mit medium bzw. ohne Toasting.

Farbwert\ Toasting	M--50	Mm50
L^*	7	13
C_{ab}^*	3	7

Ergebnisse



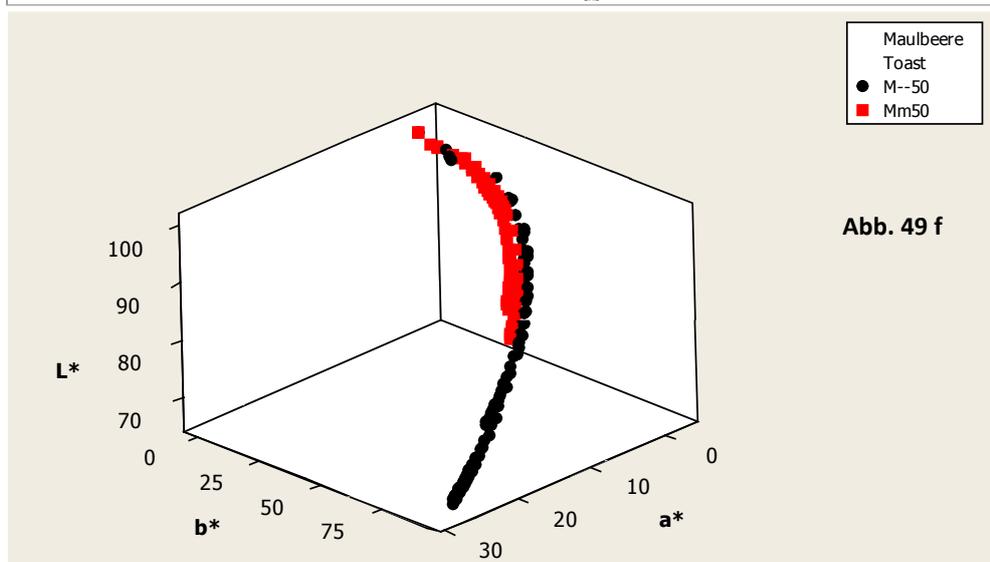
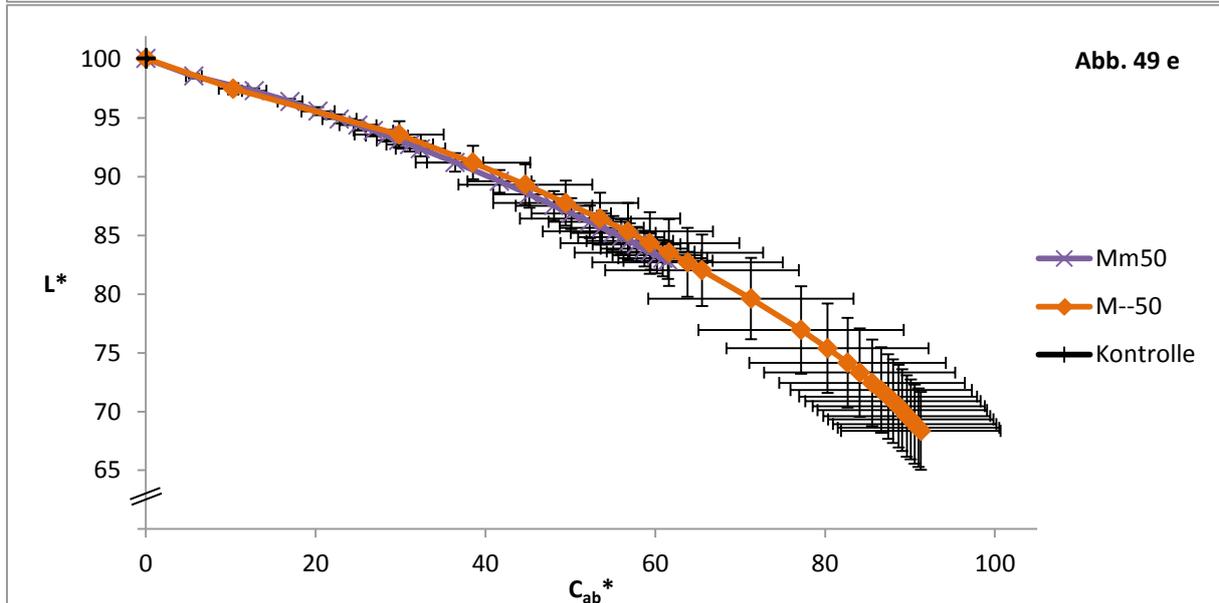
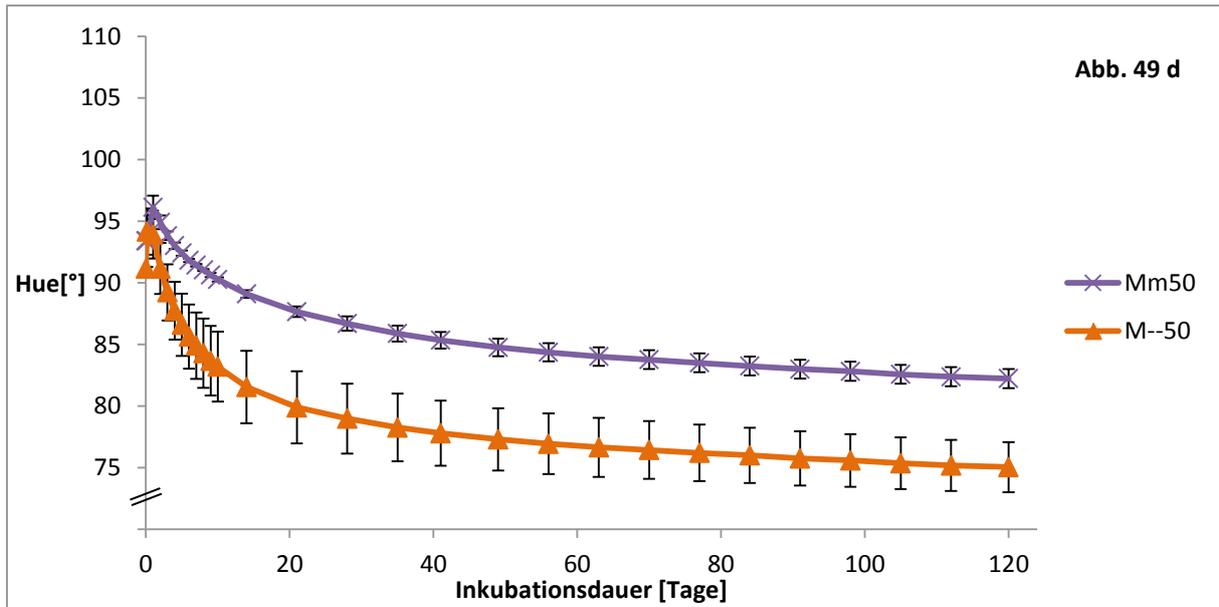
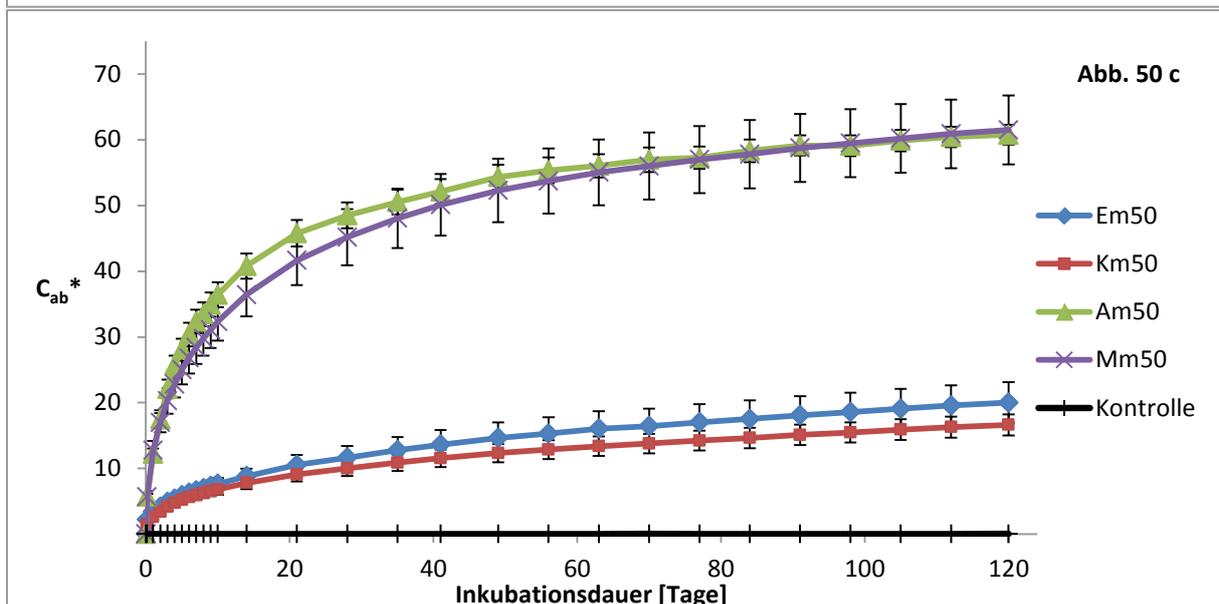
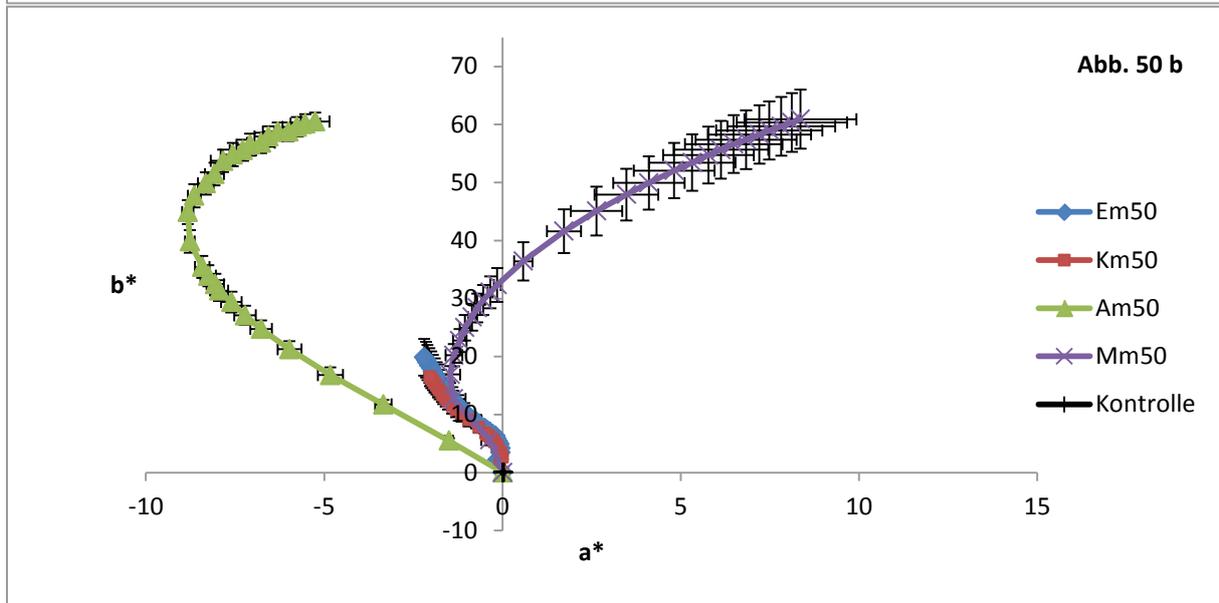
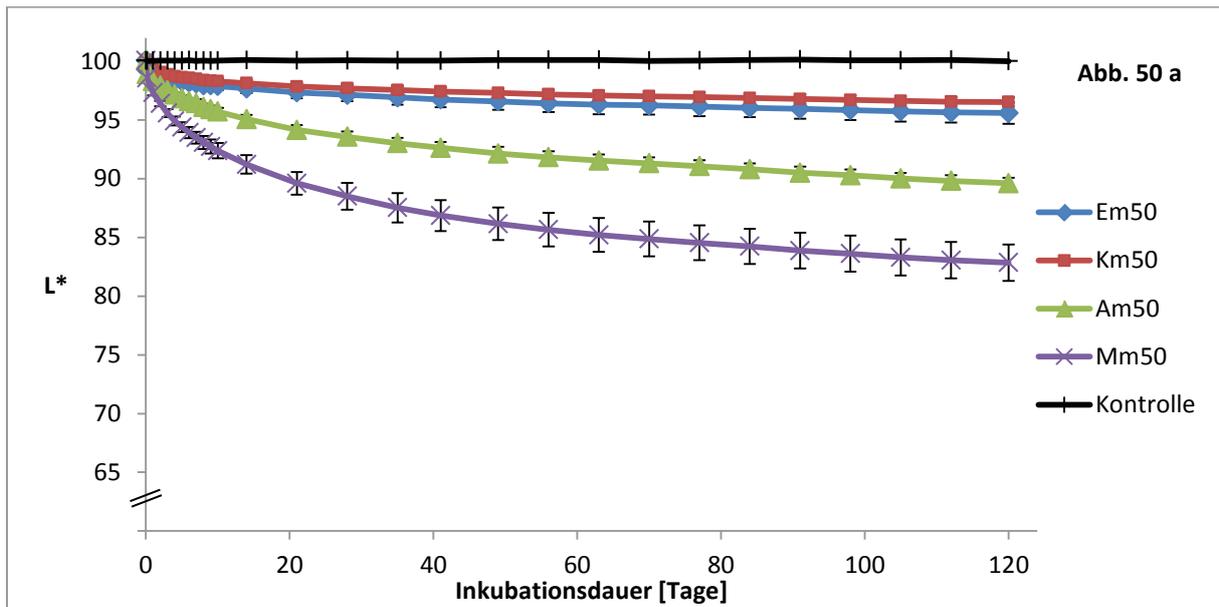


Abbildung 49 a-f: Farbentwicklung von Ethanol 60 % v/v bei Kontakt mit Maulbeerholz verschiedener Toastingstufen und Zusammenhang der Farbkoordinaten L* und C_{ab}* (Abb. 49 e).

8.3.1.5 Vergleich der Holzarten bei gleicher Toastingstufe



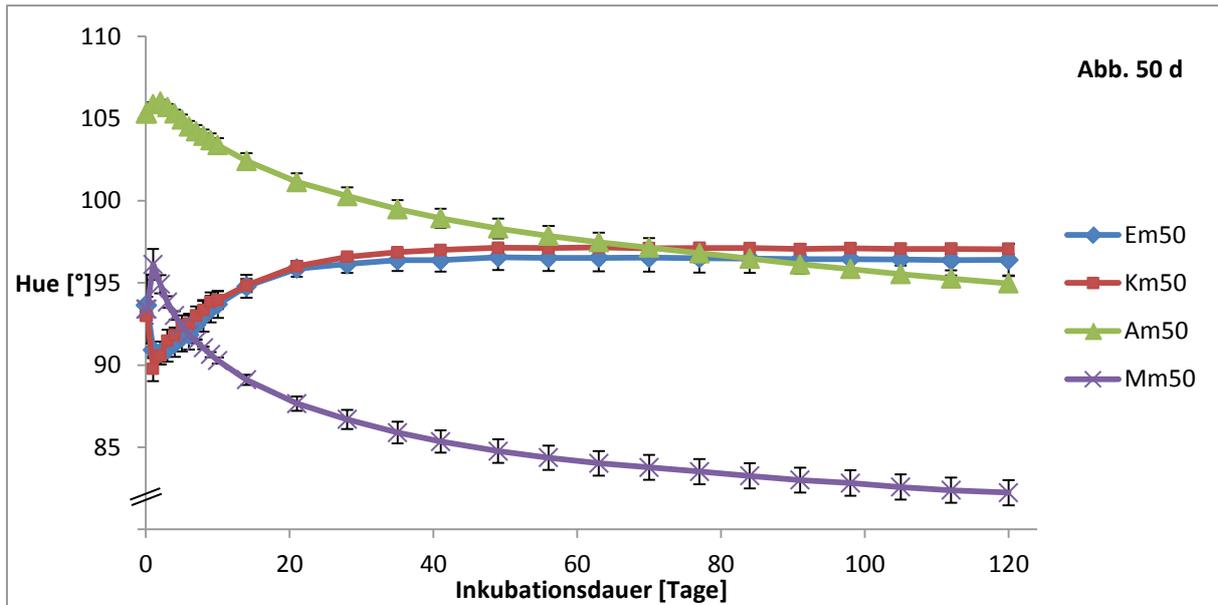
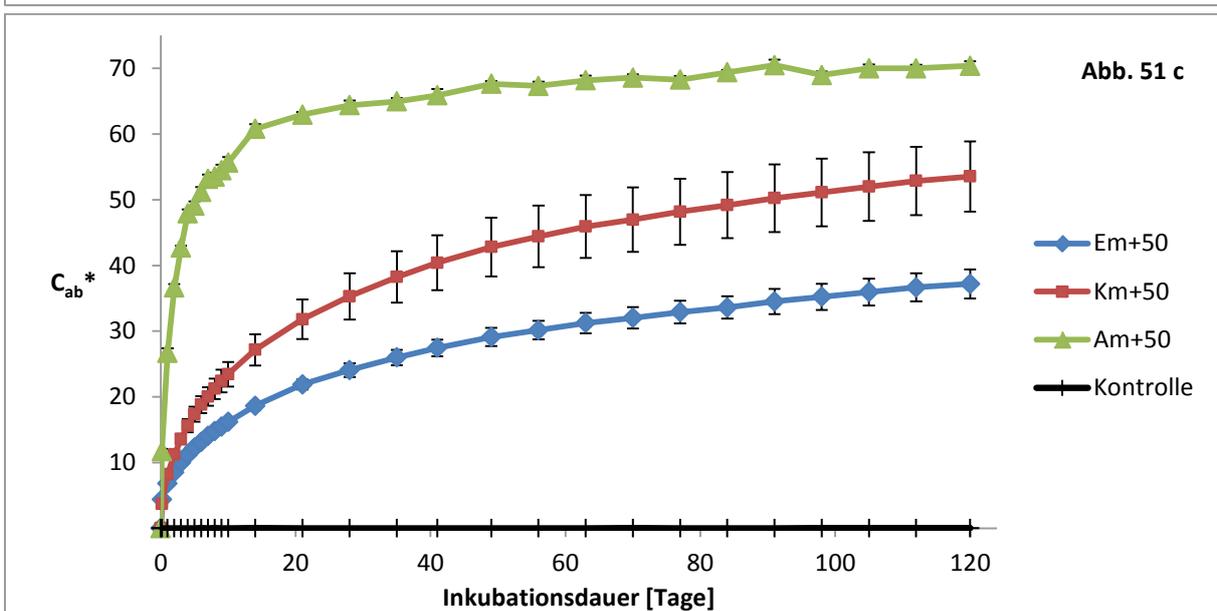
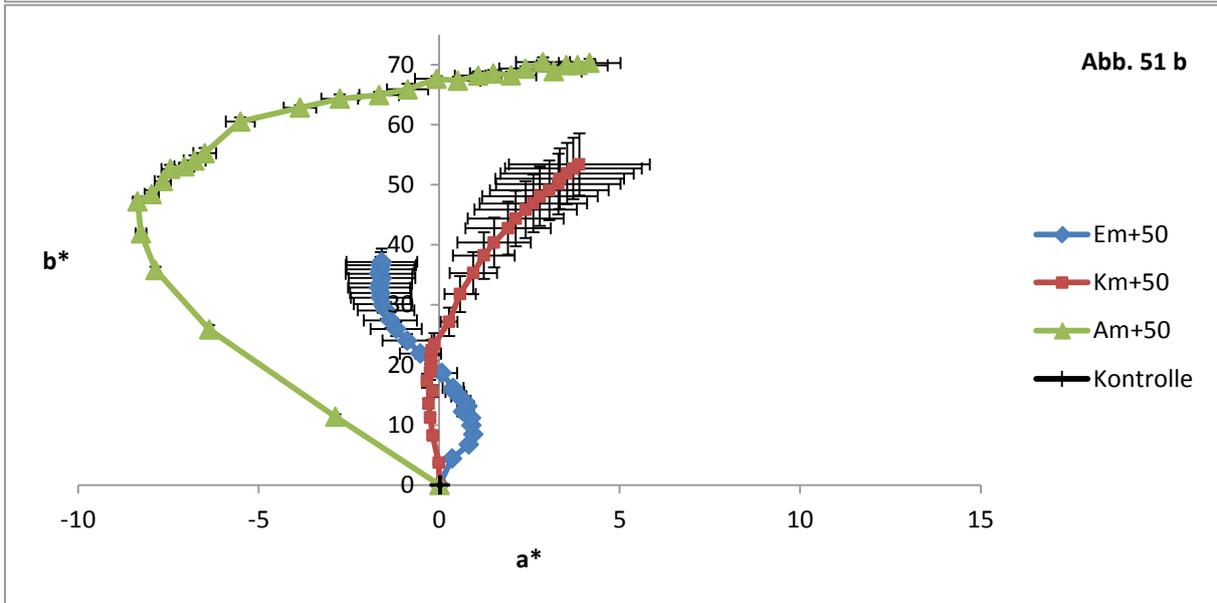
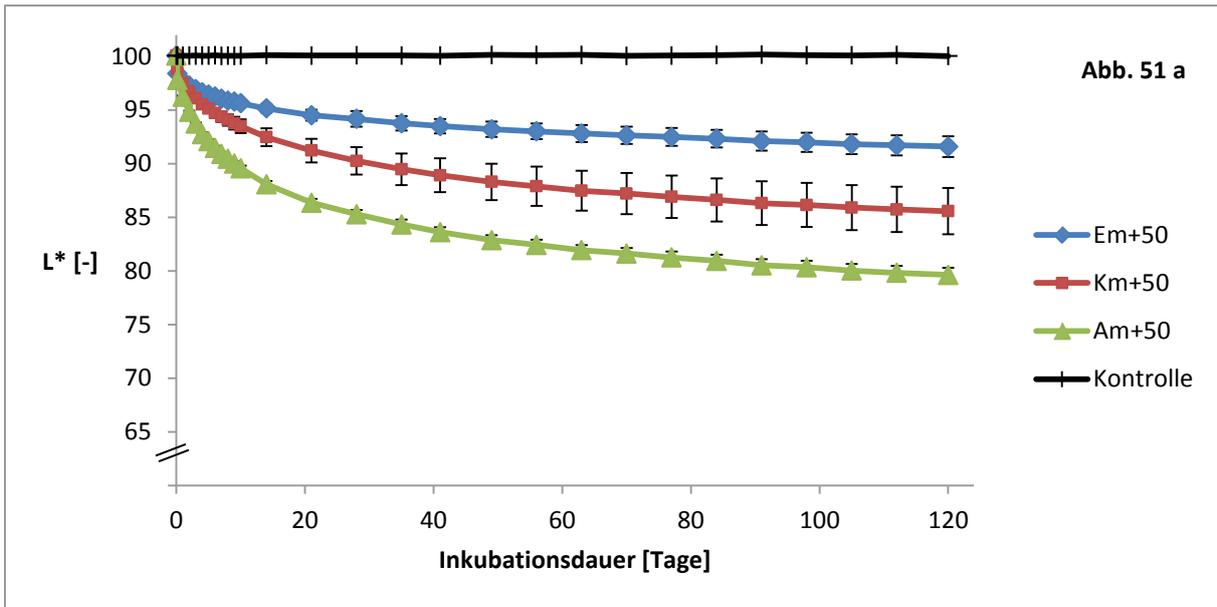


Abbildung 50 a-d: Vergleich der Farbentwicklung von Ethanol 60 % v/v bei Kontakt mit Eichen-, Kastanien, Akazien, Maulbeerholz, medium Toasting

Ein Vergleich der Holzarten Eiche, Kastanie, Akazie und Maulbeere der Toastingstufe medium, die in 60 % v/v Ethanol extrahiert wurden, zeigt eine relative Ähnlichkeit der Hölzer Eiche und Kastanie, die sich jedoch bis auf die Vergleichstage 5 und 21 ebenso wie die beiden weiteren Holzarten signifikant unterscheiden (Abb. 50 a-d). Auf dem Signifikanzniveau $\geq 99,75\%$ können die Farbwerte der Variationen mit Eichen- und Kastanienholz, medium Toasting, von Tag 5 bis Tag 70 nicht als signifikant unterschiedlich angesehen werden (Mahalanobisdistanz $d < 35$). Akazien- und Maulbeerholz färben das Extraktionsmittel deutlich stärker als Eichen- und Kastanienholz. Maulbeerholz hat mit einem Endwert von 82° einen von den verglichenen, anderen Holzarten abweichenden Bunttonwinkel ($MW_{\text{Tag } 120} = 96^\circ$), was einem rötlichen Farbton der Lösung entspricht.

Ergebnisse



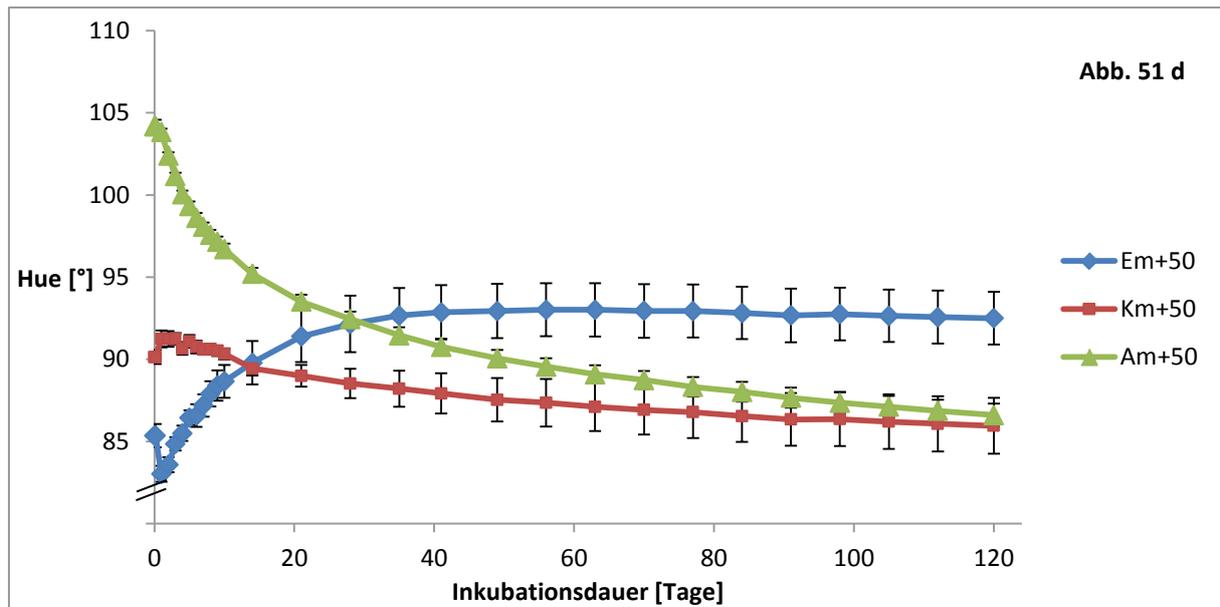
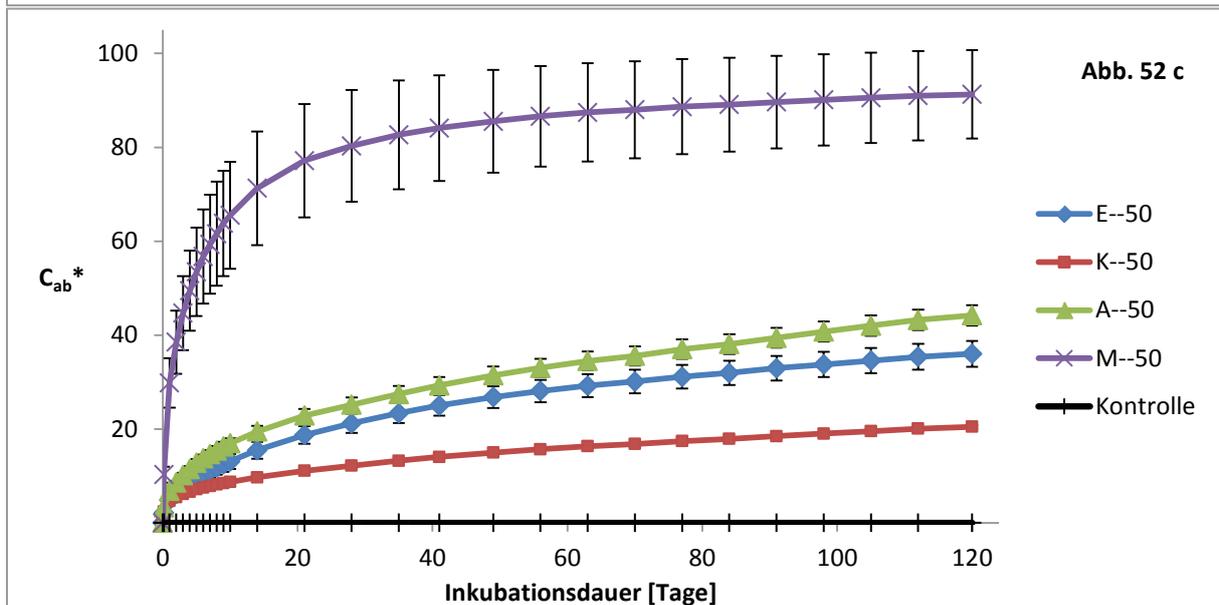
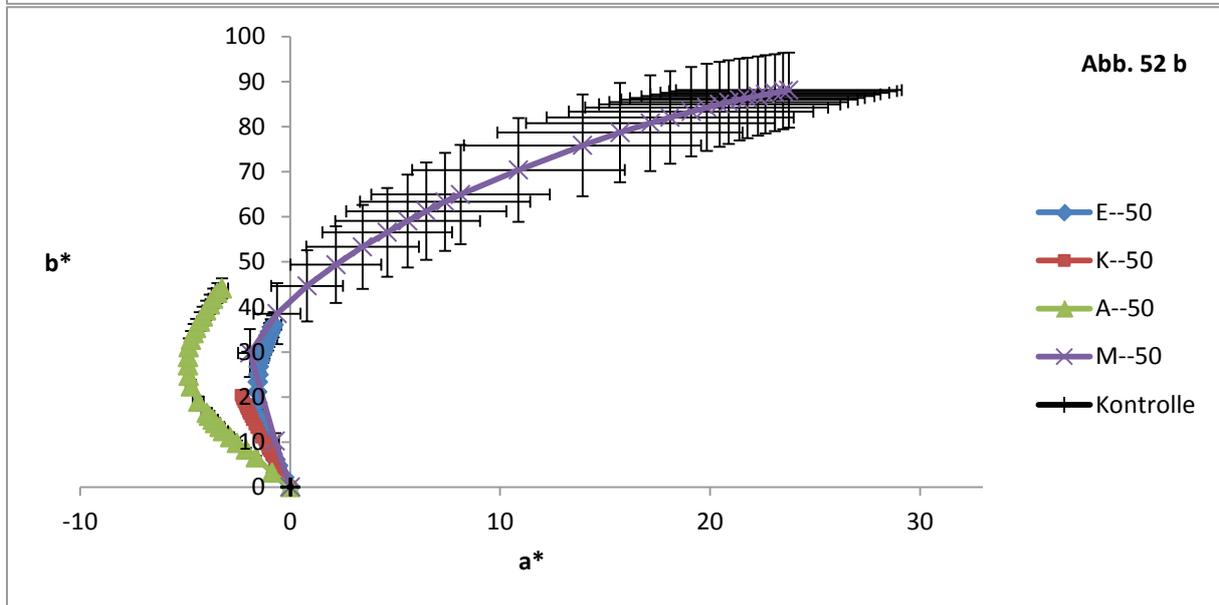
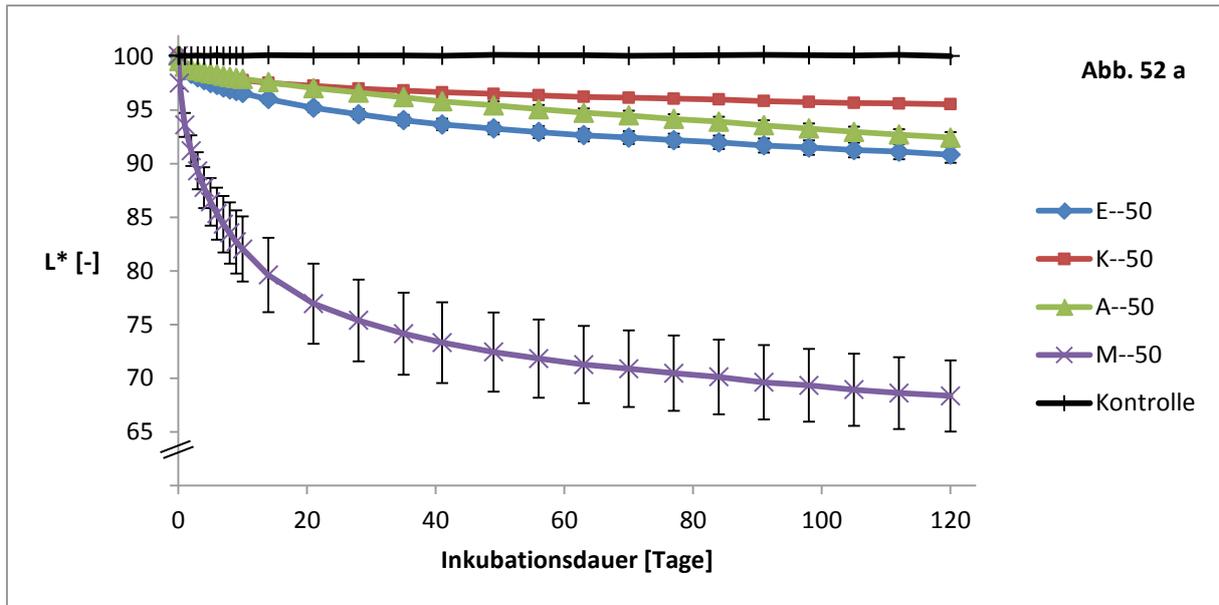


Abbildung 51 a-d: Vergleich der Farbentwicklung von Ethanol 60 % v/v bei Kontakt mit Eichen-, Kastanien, Akazien- und Maulbeerholz, medium plus Toasting.

Die induzierten Färbungen der ethanolischen Lösung (60 % v/v) durch die medium plus getoasteten Holzarten Eiche, Kastanie und Akazie unterscheiden sich signifikant während des Versuchszeitraumes (vgl. Abb. 51 a-d). In dieser Toastingstufe sind keine Ähnlichkeiten mehr zwischen der Farbe von Eichen- und Kastanienholzextrakt in den getesteten Varianten festzustellen, wie dies bei medium Toasting der Fall war. Inkubationen mit Kastanienholz medium plus Toasting sind im Mittel dunkler ($\Delta L^*_{120} = 6$) und besitzen eine tiefere Färbung ($\Delta C_{ab}^*_{120} = 16$) als diejenigen mit Eichenholz gleicher Toastingstufe. In diesem Vergleich der Toastingstufe medium plus induziert Akazienholz die dunkelste und stärkste Färbung.

Ergebnisse



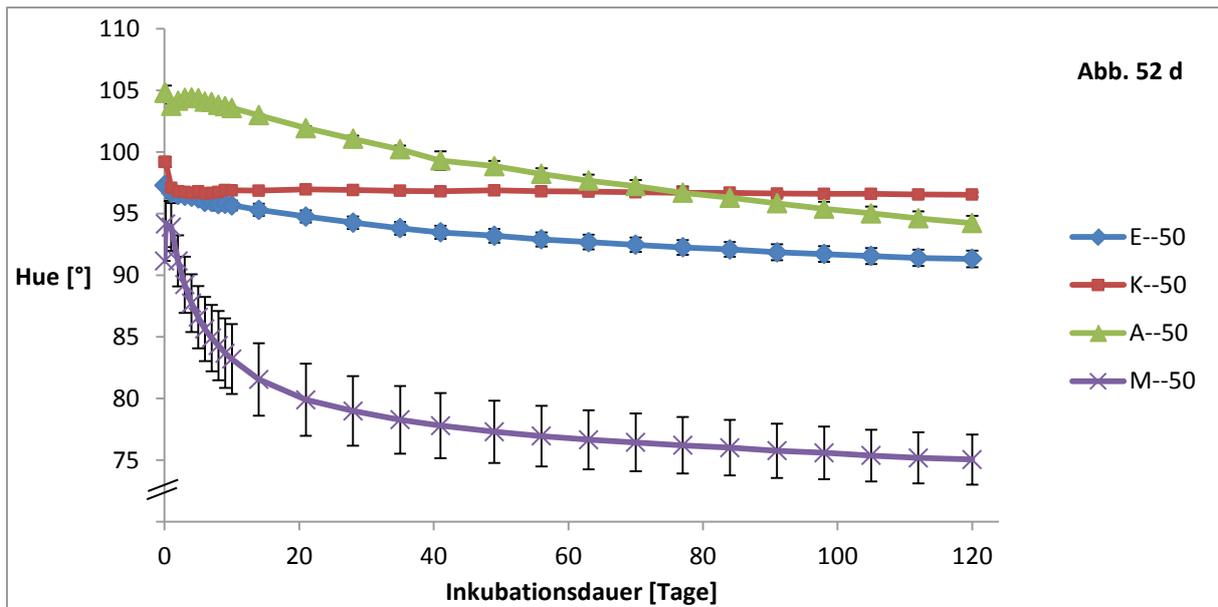


Abbildung 52 a-d: Vergleich der Farbentwicklung von Ethanol 60 % v/v bei Kontakt mit Eichen-, Kastanien, Akazien- und Maulbeerholz, ungetoastet.

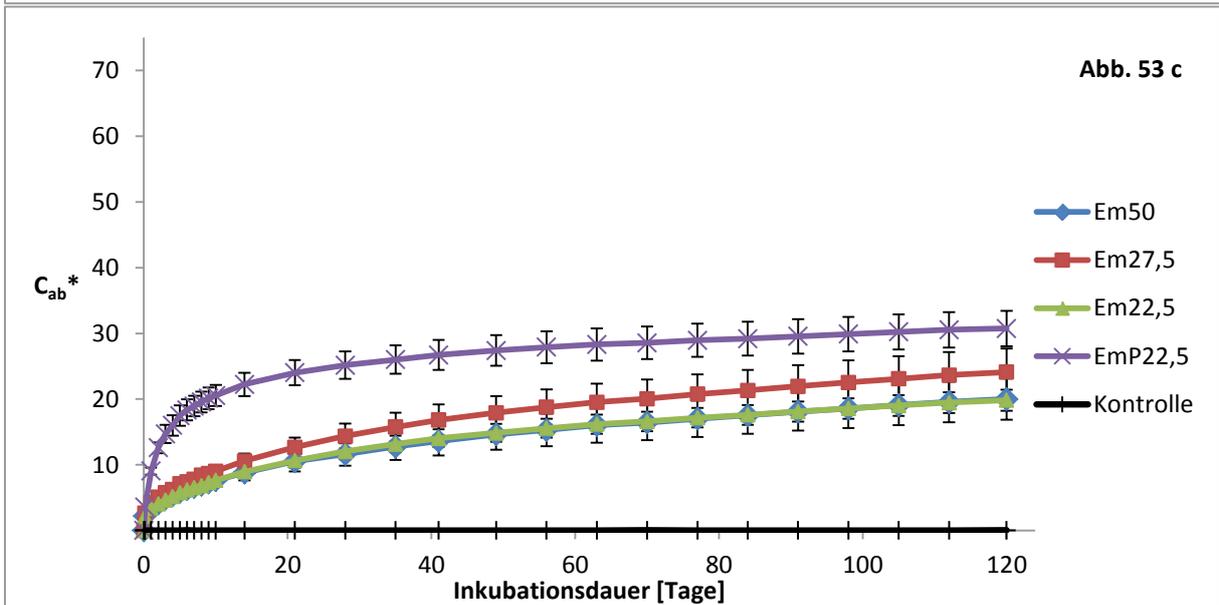
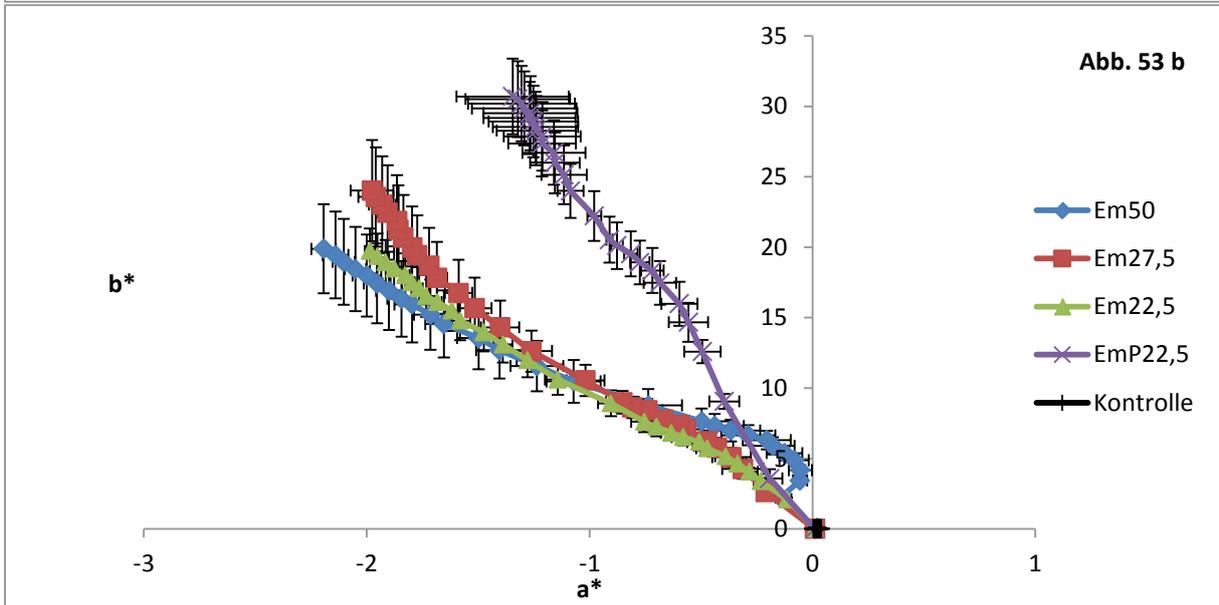
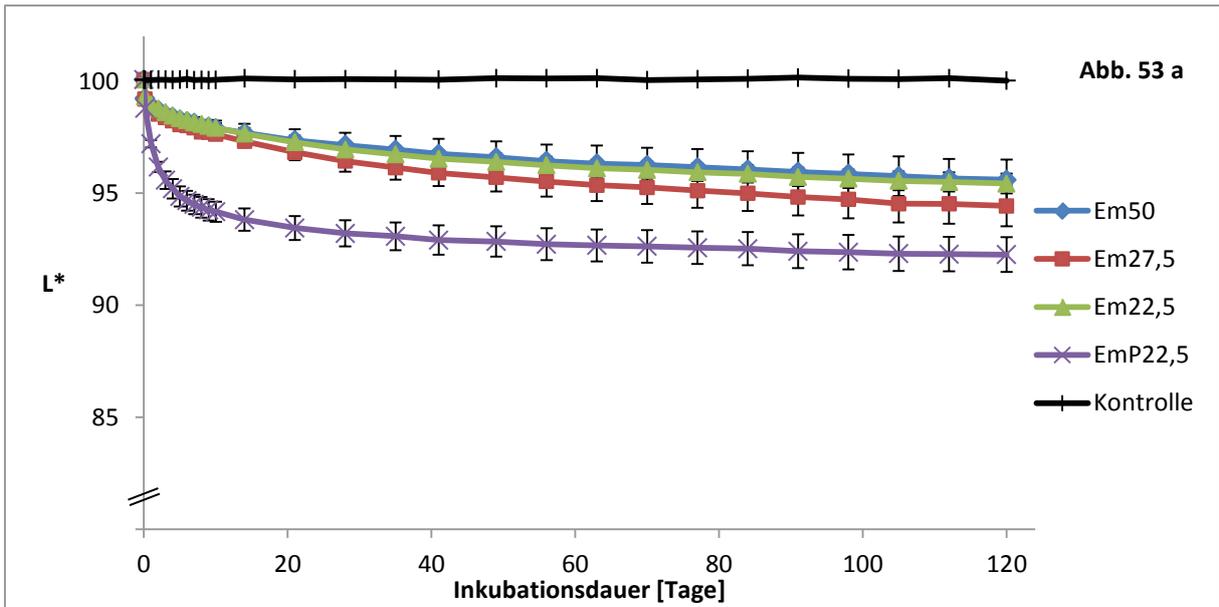
Obleich sich alle Inkubationen der ungetoasteten Hölzer sehr deutlich und signifikant unterscheiden, fällt Maulbeerholz in der gesamten Versuchszeit durch weitaus höhere bzw. bei L^* niedrigere Farbwerte der ethanolischen Lösung auf, vgl. Abb. 52 a-d. Die schwächste Färbung in diesem Vergleich wird durch ungetoastetes Kastanienholz herbeigeführt.

8.3.2 Variation Oberflächen-Volumenverhältnis

8.3.2.1 Inkubationen mit Eichenholz

Die simulierte Variation von Fassgrößen über das Oberflächen-Volumenverhältnis von 50 cm² pro 250 ml Ansatz (20 l Fass), 27,5 cm²/250 ml (100 l Fass) sowie 22,5 cm²/250 ml (200 l Fass) lassen bei medium getoastetem Eichenholz vergleichsweise geringe Unterschiede in der Färbung des Alkohols erkennen (Abb. 53 a-f). So differieren die Ansätze Em50 gegen Em22,5, die Ansätze Em50 gegen Em27,5 sowie die Ansätze Em22,5 gegen Em27,5 nicht signifikant an mindestens 3 Vergleichszeitpunkten während der Inkubationsdauer. Die Farbabstände der Mittelwerte über die Inkubationszeit betragen beim Vergleich von Em50 und Em27,5 $0,4 \leq DE_{00} \leq 2,2$, bei Vergleich von Em22,5 zu Em27,5 $0,5 \leq DE_{00} < 2,3$ und bei Gegenüberstellung der Ansätze Em50 mit Em22,5 lediglich $0,1 \leq DE_{00} \leq 0,4$, was eine visuelle Unterscheidung dieser nicht zuließe.

Ergebnisse



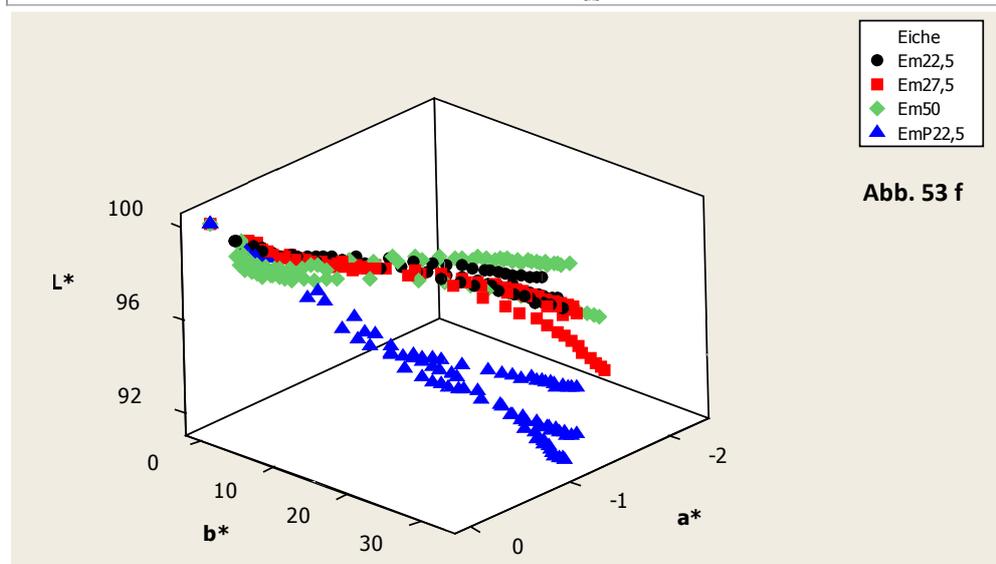
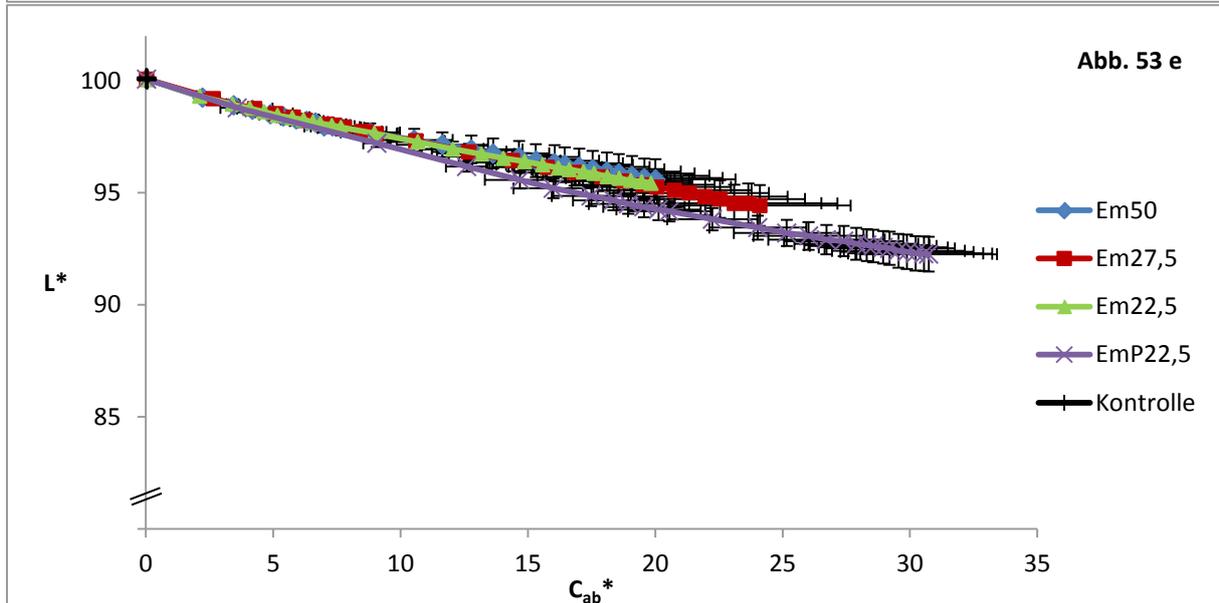
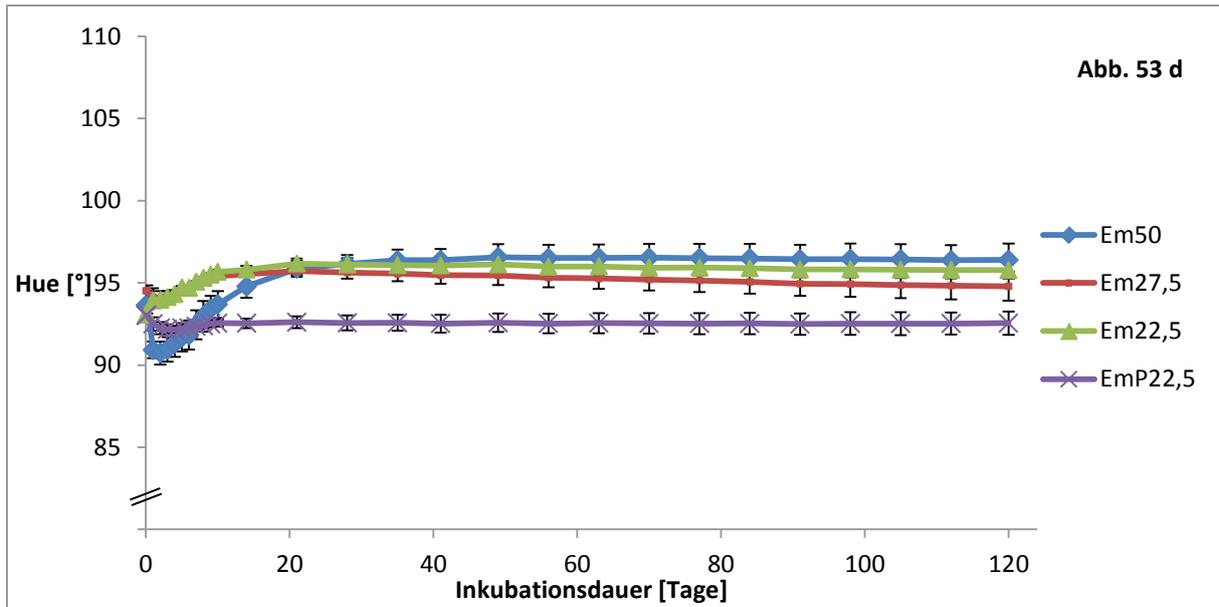


Abbildung 53 a-f: Farbentwicklung von Ethanol 60 % v/v bei Kontakt mit Eichenholz in verschiedenem Oberflächen-Volumenverhältnis, medium Toasting und Zusammenhang der Farbkoordinaten L* und C_{ab}^* (Abb. 53 e).

Die hypothetischen Ansätze EmP22,5, die einer maximalen Extraktion der alkohollöslichen Holz-inhaltsstoffe aus einem 200 Liter Fass bis in eine Schichttiefe des Holzes von 2,5 mm entsprechen, weisen von den gezogenen Vergleichen die stärkste Farbentwicklung auf und unterscheiden sich signifikant von den Vergleichsproben. Mit einem stabilen Farbabstand von DE00 = 1,4 besteht nur an den Tagen 1 bis 9 Ähnlichkeit der partikulären Variante mit den Farbmittelwerten der Tage 21, 35, 56, 63, 91, 98, 105, 112 und Tag 120 der 200 Liter Fass-Simulation (Em22,5) mit intakter Holzmatrix. An allen anderen Versuchszeitpunkten bzw. Vergleichen sind die Farbabstände größer.

Wie bei Toasting-Variationen des Eichenholzes zeigen die Simulationen von 100 Liter und 200 Liter Fässern ebenfalls den linearen Zusammenhang der Farbmaßzahlen Helligkeit L* und Chroma C_{ab}* mit Bestimmtheitsmaßen R² > 0,99, vgl. Abb. 53 e. Die Zeitdauern bis 50% der Farbwert L* und C_{ab}* erreicht werden stimmen bei intakter Holzmatrix überein, bei der partikulären Variante wird diese Marke erwartungsgemäß sehr viel schneller erreicht, siehe dazu Tab. 29.

Tabelle 29: Inkubationsdauern [d] zum Erreichen von 50 % des jeweiligen mittleren Farbwertes nach 120 Tagen Inkubation (Helligkeit und Chroma) von Ethanol, 60 % v/v, mit Eichenholz medium Toasting mit verschiedenem Oberflächen-Volumenverhältnis.

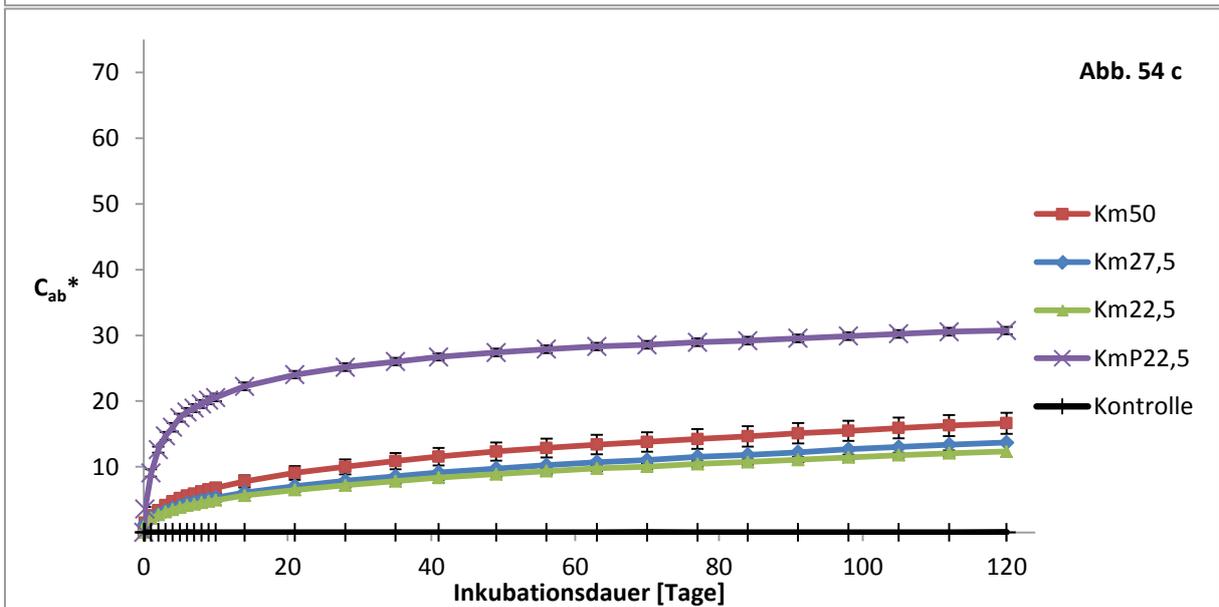
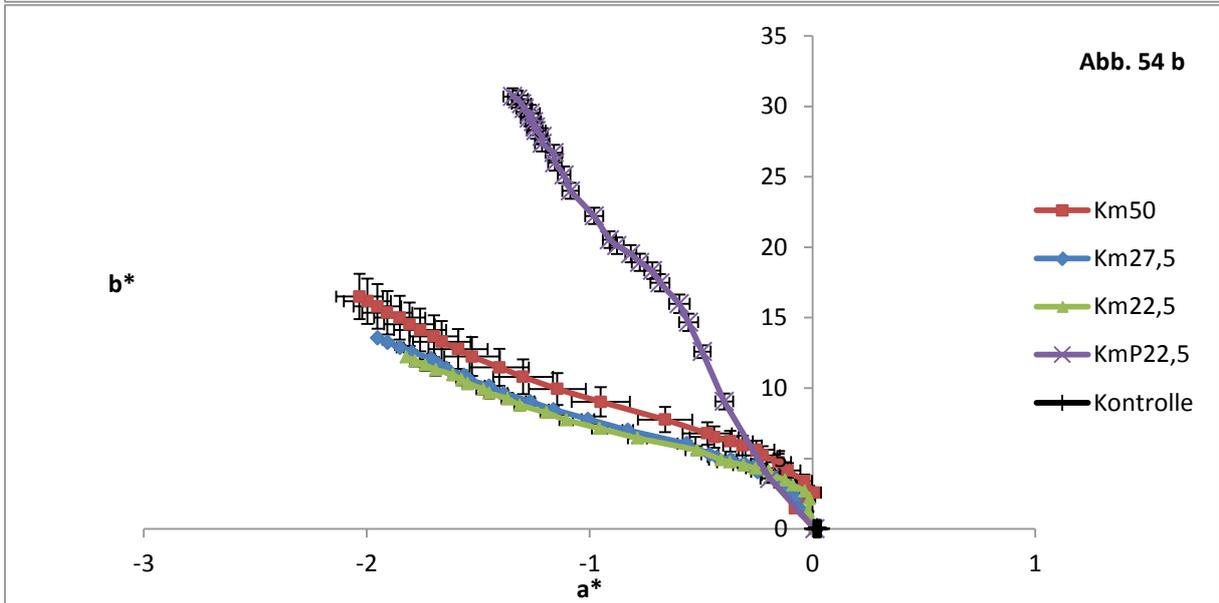
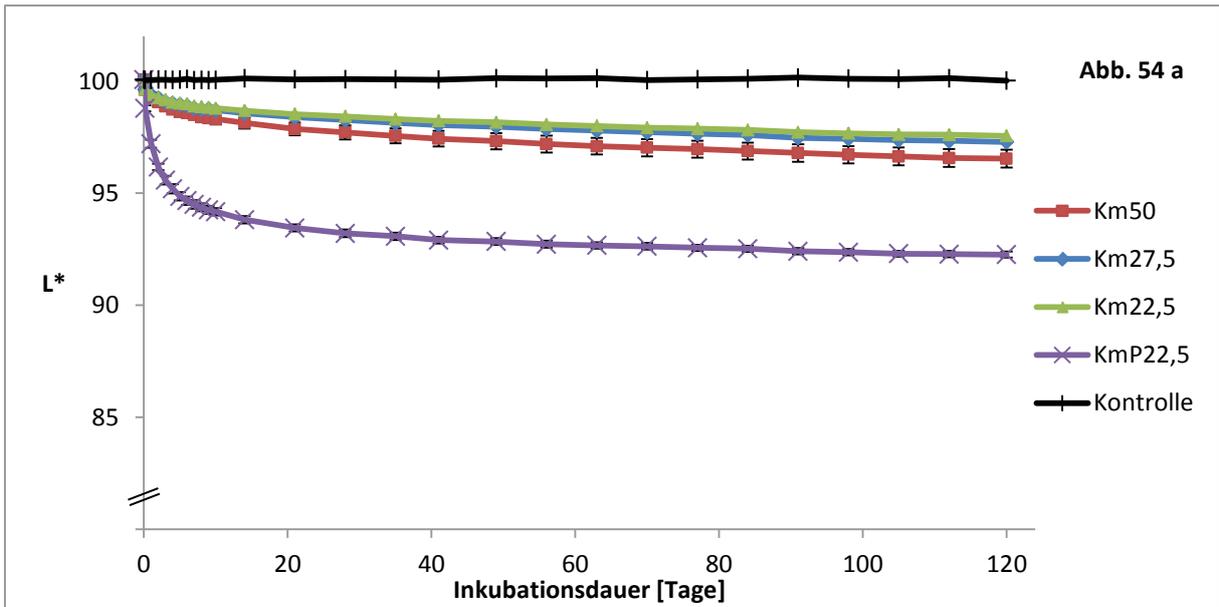
Farbwert\ Toasting	Em50	Em27,5	Em22,5	EmP22,5
L*	12	15	13	2
C _{ab} *	19	19	18	4

8.3.2.2 Inkubationen mit Kastanienholz

Wie bei den Inkubationen mit Eichenholz zeigen auch die ethanolischen Extrakte von medium getoastetem Kastanienholz mit unterschiedlichem Oberflächen-Volumenverhältnis ähnliche Farbverläufe im Farbraum (Abb. 54 a-f). Bei der Betrachtung der Farbentwicklung während der Versuchslaufzeit unterscheiden sich alle Variationen auch aufgrund der hohen Reproduzierbarkeit in diesen Experimenten signifikant.

Zwischen den Farbmittelwerten bestehen im Verlauf der Inkubation Farbabstände zwischen Km50 und Km27,5 von DE00=0,9 an Tag 1 bis DE00=3,8 an Tag 120, zwischen Km50 und Km22,5 von DE00=1,0 bis 4,6. Von einem Betrachter könnten die Farbmittelwerte von Km27,5 und Km22,5 erst im fortgeschrittenen Verlauf der Inkubationsdauer unterschieden werden ($0,1 \leq DE00 \leq 0,9$), vgl. Abb. 54 f.

Ergebnisse



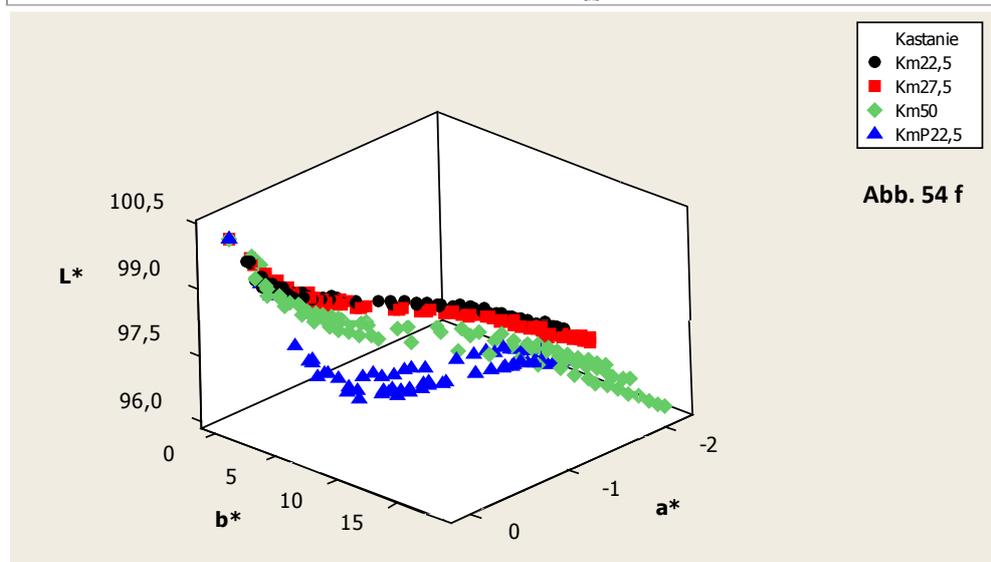
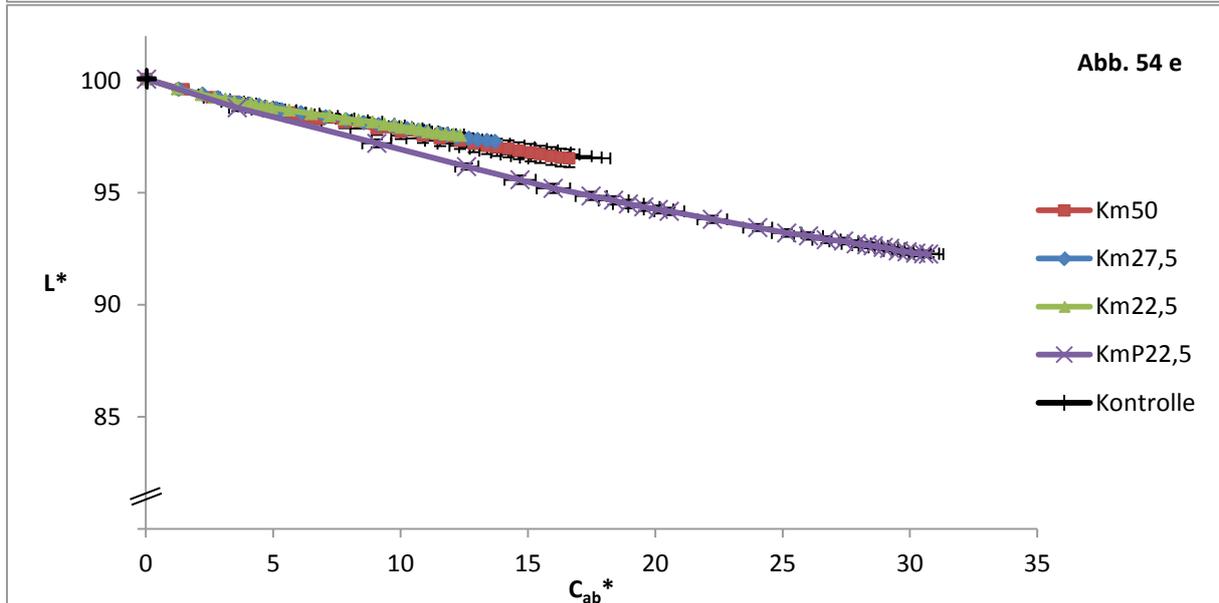
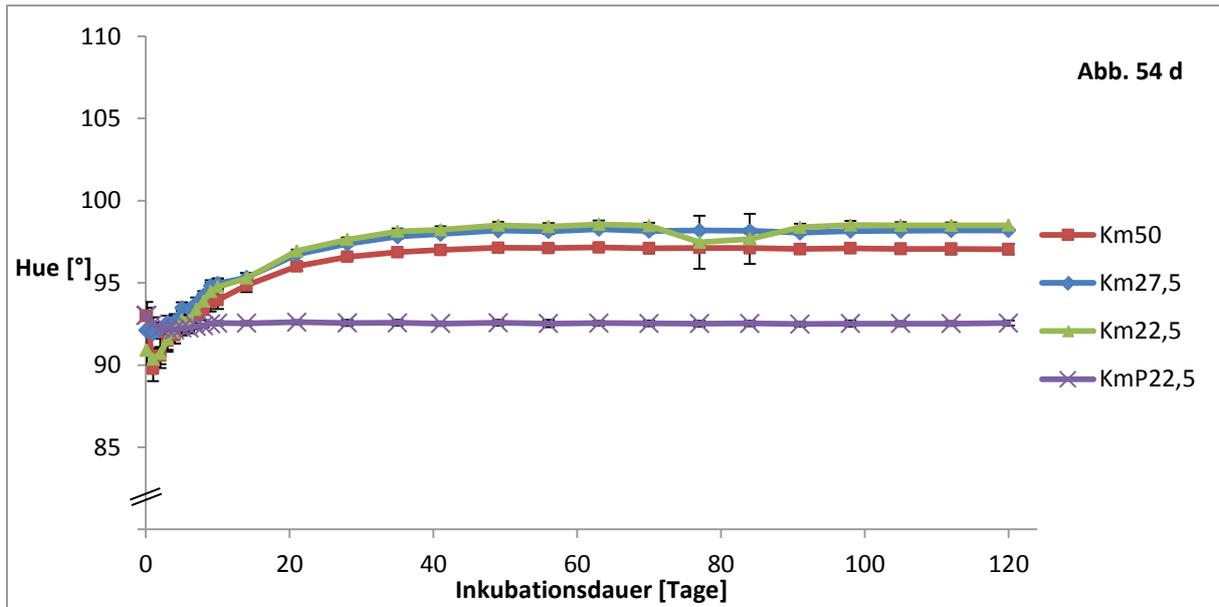


Abbildung 54 a-f: Farbentwicklung von Ethanol 60 % v/v bei Kontakt mit Kastanienholz in verschiedenem Oberflächen-Volumenverhältnis, medium Toasting und Zusammenhang der Farbkoordinaten L^* und C_{ab}^* (Abb. 54 e).

In der C_{ab}^* - L^* -Darstellung liegen die Farbwerte aller Simulationen von verschieden großen Kastanienholzfasern mit Ausnahme der partikulären Variante KmP22,5 auf einer Geraden (Abb. 54 e). Die Versuchsvarianten unterscheiden sich also lediglich in der Geschwindigkeit, mit der sich diese Farbwerte im Verhältnis $L^* = -0,2 C_{ab}^* + 99,7$ innerhalb der Versuchsdauer verändern. Der lineare Zusammenhang bestätigt sich über sehr hohe Bestimmtheitsmaße der Regression von $R^2 > 0,99$. Nach durchschnittlich 11 bzw. 18 Tagen erreichen die Mittelwerte der Experimente mit Variation der Kontaktfläche 50 % der Endwerte von Helligkeit bzw. Chroma (Tab. 30).

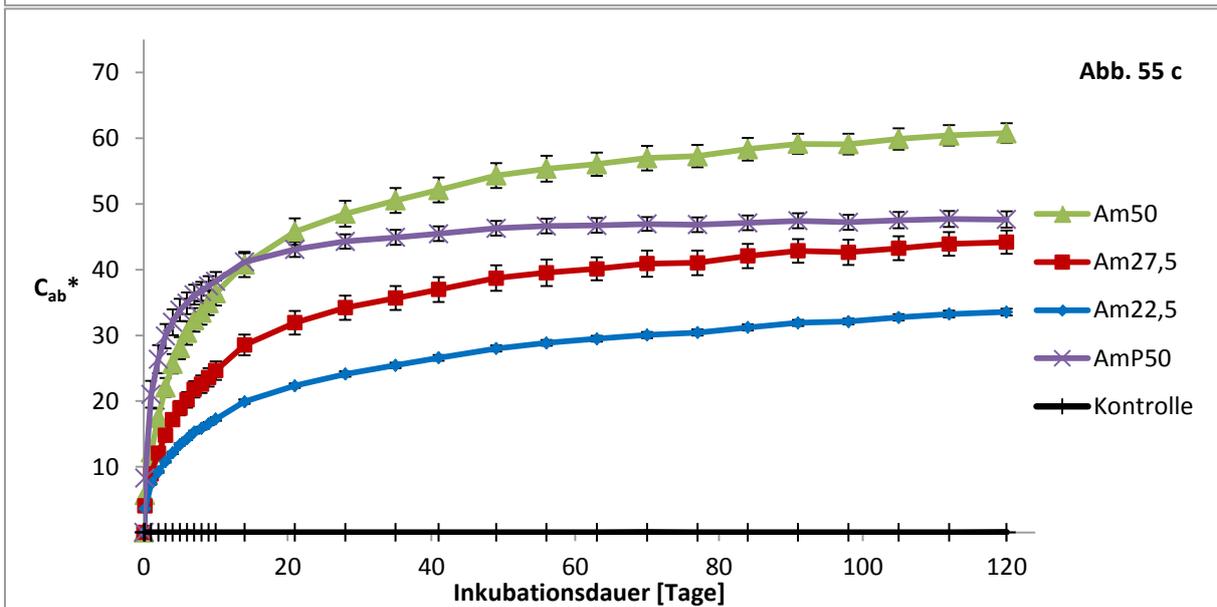
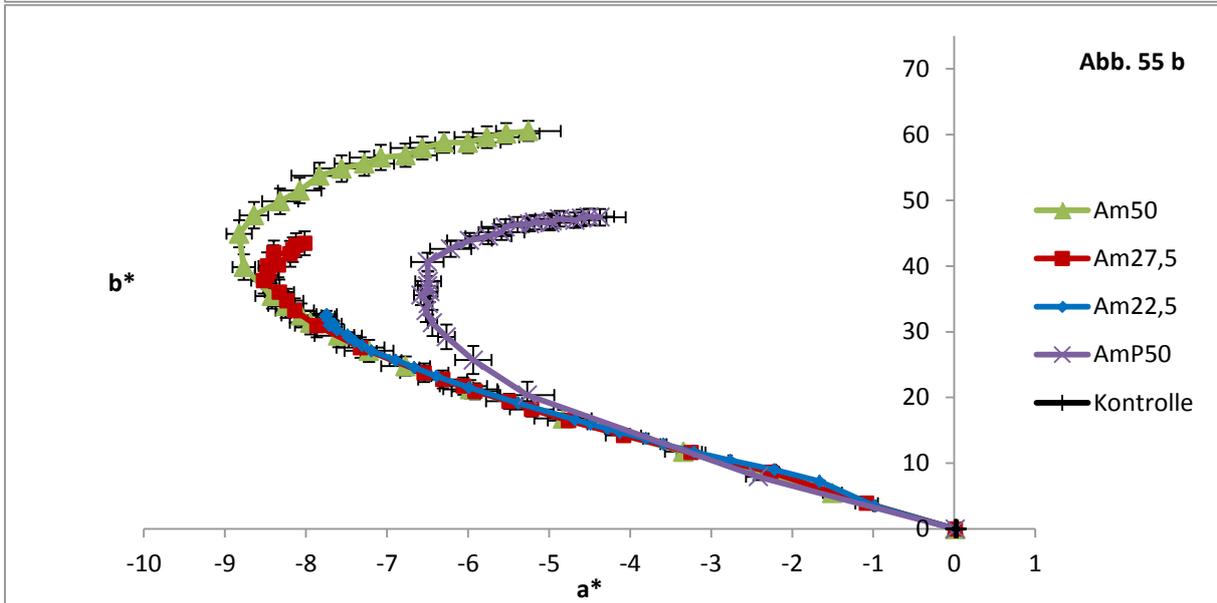
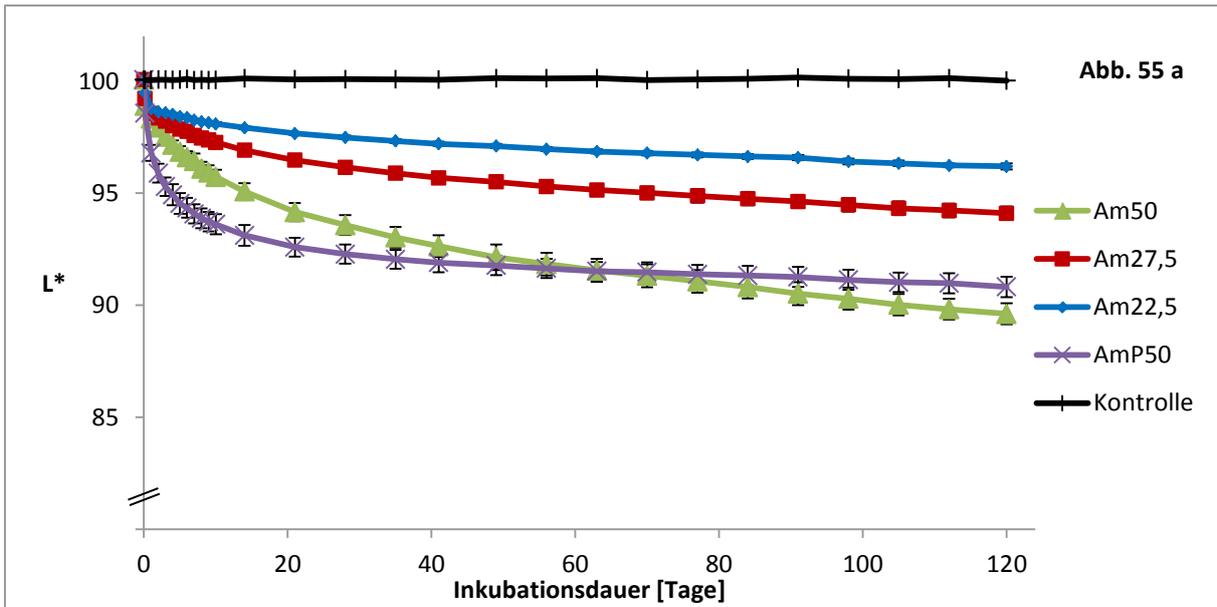
Tabelle 30: Inkubationsdauern [d] zum Erreichen von 50 % des jeweiligen mittleren Farbwertes nach 120 Tagen Inkubation (Helligkeit und Chroma) von Ethanol, 60 % v/v mit Kastanienholz medium Toasting mit verschiedenem Oberflächen-Volumenverhältnis.

Farbwert\ Toasting	Km50	Km27,5	Km22,5	KmP22,5
L^*	11	12	10	1
C_{ab}^*	17	19	18	1

8.3.2.3 Inkubationen mit Akazienholz

Signifikant unterscheiden sich auch die Farbmittelwerte von Versuchsvarianten mit Akazienholz, medium Toasting, mit verschiedenen Oberflächen-Volumenverhältnissen im Inkubationsverlauf (Abb. 55 a-f). Über unterschiedlich lange Zeit decken sich die Farbverläufe der Graphen im CIELAB-Farbraum (vgl. Abb. 55 f und Abb. 55 b). Die 100 Liter Fass-Simulation (Am27,5) entwickelt über 120 Tage die gleichen Farben wie die 20 Liter Fasssimulation (Am50) bis Tag 21 und weicht von den entsprechenden Vergleichsfarbwerten nur geringfügig mit $0,1 \leq DE00 \leq 0,7$ (MW $DE00 = 0,31$) ab. Ebenso nah liegen die Inkubationen Am50 und Am22,5 (200 Liter Fass-Simulation) zusammen. Bereits in 8 Tagen erreicht die 20 Liter Fass-Simulation den Farbwert der 200 Liter Fass-Simulation nach 120 Inkubationstagen. Die zeitlich versetzten Vergleiche der Farbwerte ergeben minimale Farbabstände von $0,1 \leq DE00 \leq 0,4$ (MW $DE00 = 0,23$).

Ergebnisse



Ergebnisse

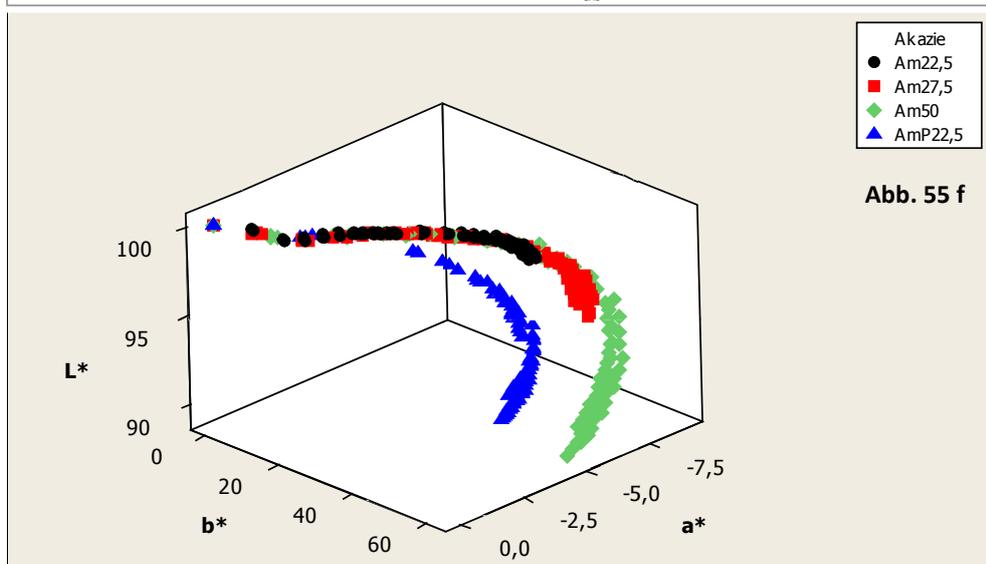
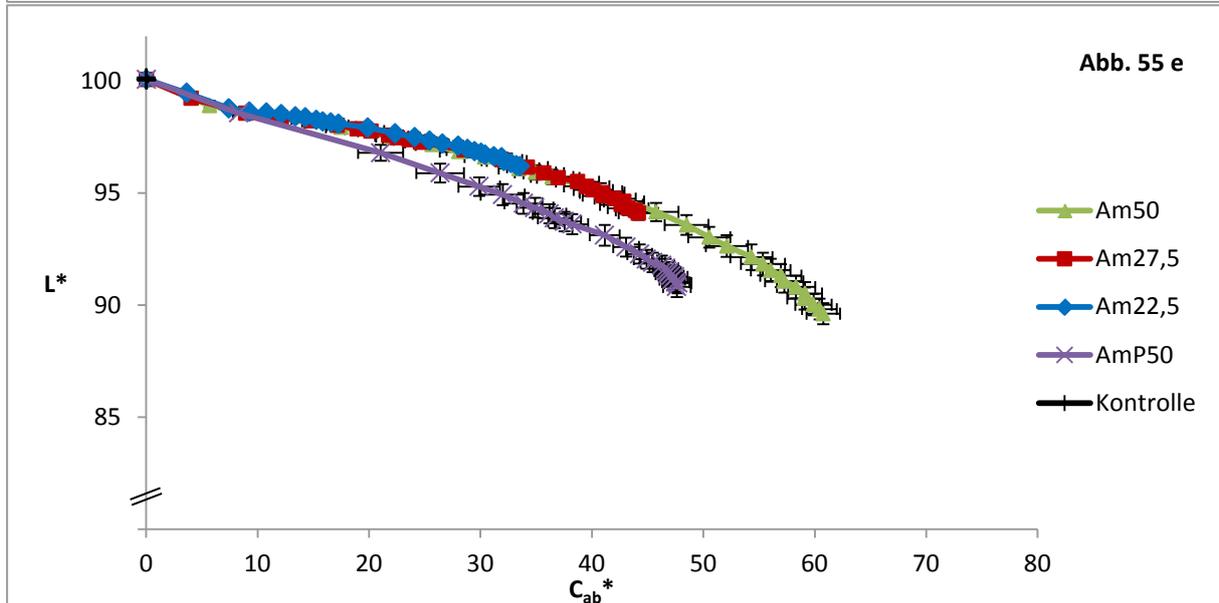
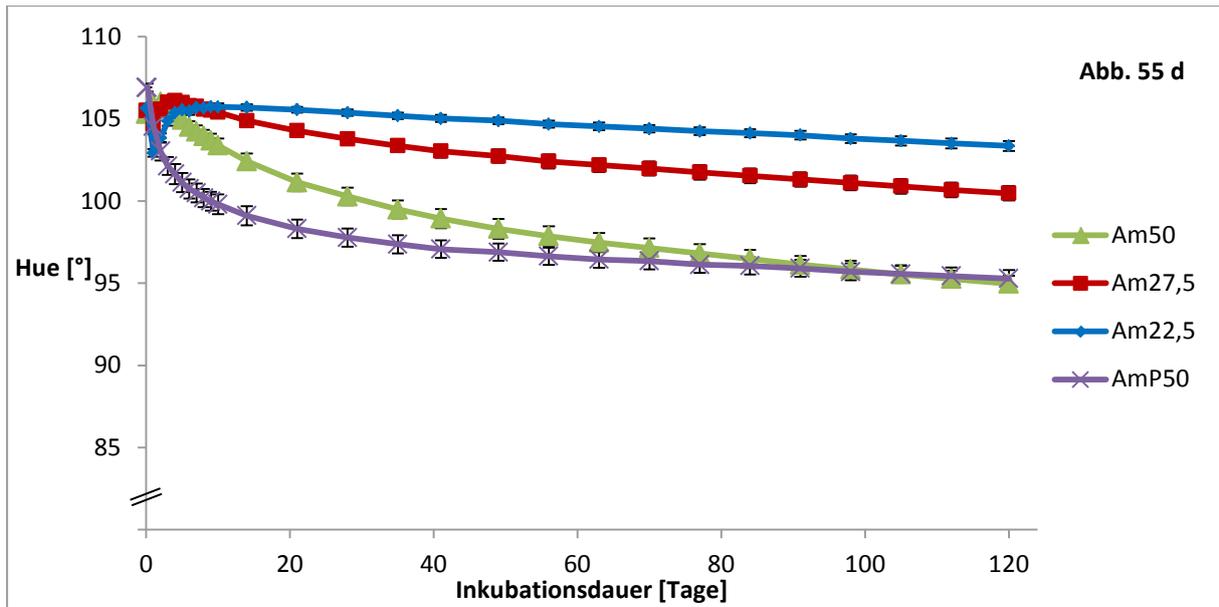


Abbildung 55 a-f: Farbentwicklung von Ethanol 60 % v/v bei Kontakt mit Akazienholz in verschiedenem Oberflächen-Volumenverhältnis, medium Toasting und Zusammenhang der Farbkoordinaten L* und C_{ab}* (Abb. 55 e).

Die Farborte dieser Experimente mit Akazienholz verschiedener Oberflächen-Volumenverhältnisse verlaufen schraubenförmig im Farbraum (Abb. 55 f). Es besteht daher kein linearer Zusammenhang zwischen C_{ab}^* - L^* wie dies bei Eichen- und Kastanienholzkubationen der Fall ist (Abb. 55 e). Im Versuchszeitraum kann auch bei ethanolischen Extrakten von Akazienholz mit intakter Holzmatrix keine zu den Variationen mit zerkleinertem Holz vergleichbare Farbe erreicht werden. Während 50 % der jeweiligen Maximalwerte von den Farbkordinaten L^* in kürzerer Zeit erreicht werden, je größer die simulierte Fassgröße ist, verhält sich die Geschwindigkeit bis zur Hälfte des Chromawertes gegenläufig und verlängert sich mit der Fassgröße (Tab. 31)

Tabelle 31: Inkubationsdauern [d] zum Erreichen von 50 % des jeweiligen mittleren Farbendwertes nach 120 Tagen Inkubation (Helligkeit und Chroma) von Ethanol, 60 % v/v mit Akazienholz medium Toasting mit verschiedenem Oberflächen-Volumenverhältnis.

Farbwert\ Toasting	Am50	Am27,5	Am22,5	AmP22,5
L^*	16	12	10	3
C_{ab}^*	6	7	9	2

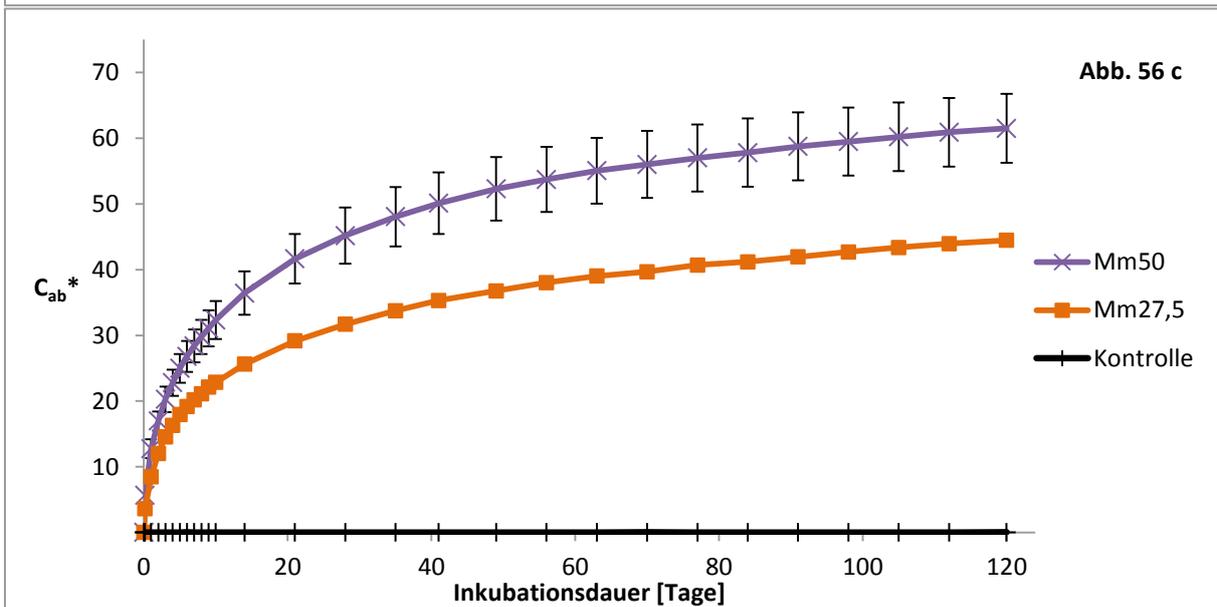
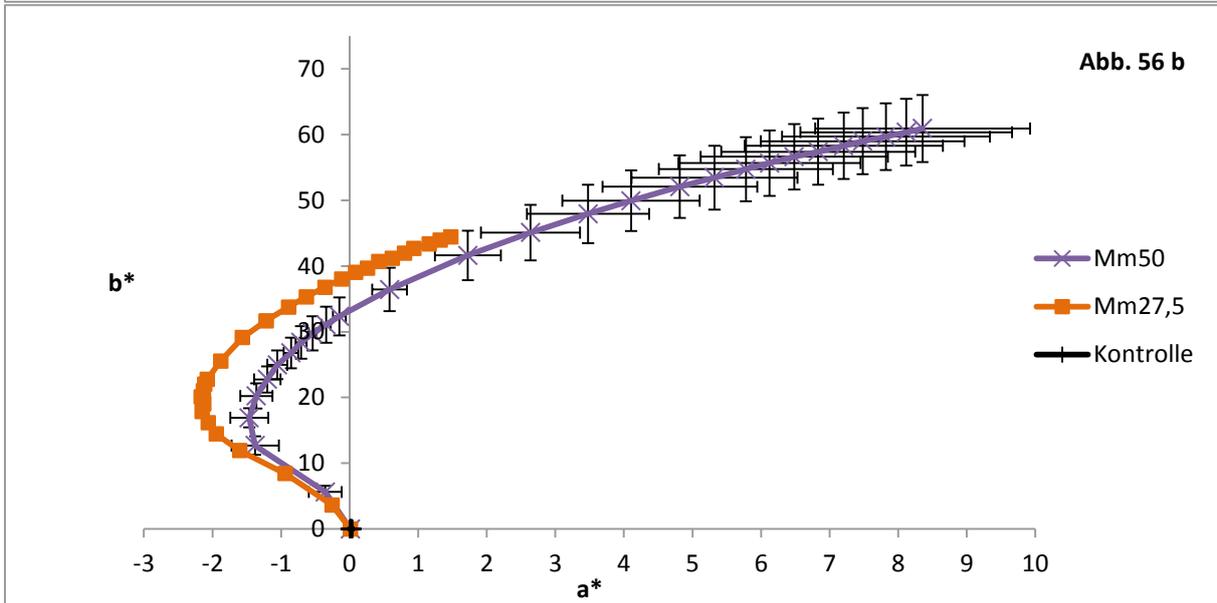
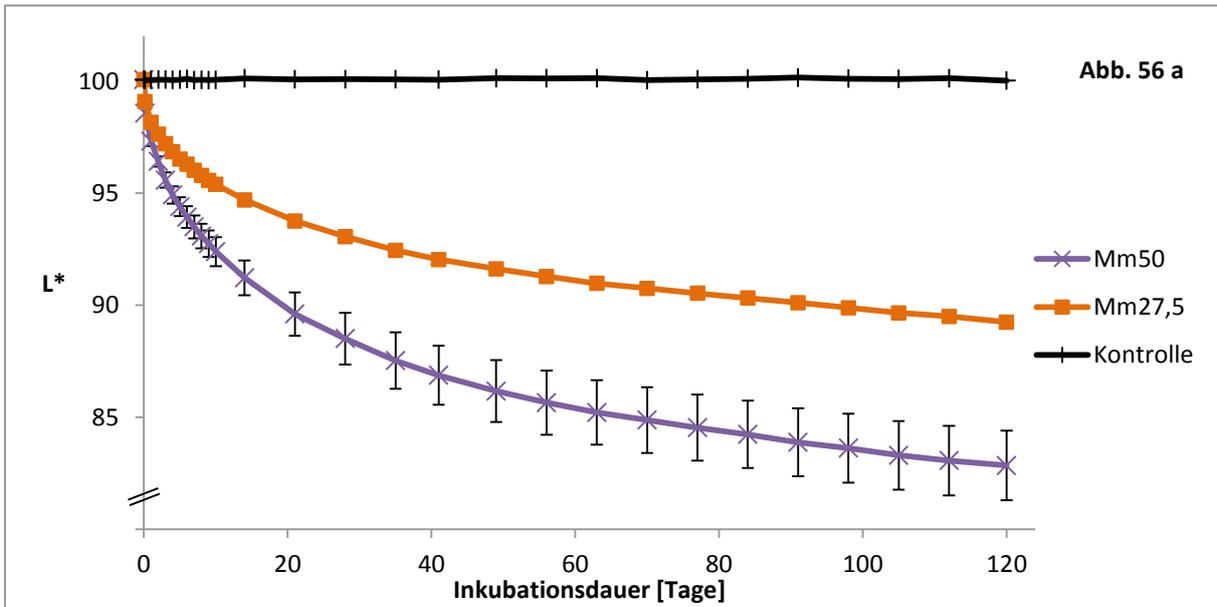
8.3.2.4 Inkubationen mit Maulbeerholz

Wird das Oberflächen-Volumenverhältnis bei Inkubationen von Ethanol (60 % v/v) mit medium ge-toasteten Maulbeerholz variiert, weichen die resultierenden Farben von 20 Liter Fass-Simulationen und 100 Liter Fass-Simulationen während der Kontaktzeit signifikant voneinander ab (Abb.56 a-f). Allerdings ist auch in diesem Fall eine zeitlich verschobene Übereinstimmung des Farbverlaufs deutlich erkennbar. Der mittlere Farbverlauf der Inkubation Mm27,5 bis zum Versuchsende deckt sich mit demjenigen von Mm50 bis einschließlich Tag 28. Dabei betragen die Farbabstände der sich entsprechenden Werte $0,6 \leq DE00 \leq 1,2$ (MW $DE00 = 0,84$). Zum Erreichen von 50 % des mittleren Farbwertes L^* benötigt Mm27,5 zwei Tage länger als der Ansatz Mm50, $C_{ab}^*_{50\%}$ wird zeitgleich an Tag 9 gemessen (Tab. 32).

Tabelle 32: Inkubationsdauern [d] zum Erreichen von 50 % des mittleren Farbendwertes nach 120 Tagen Inkubation (Helligkeit und Chroma) von Ethanol, 60 % v/v mit Maulbeerholz medium Toasting mit verschiedenem Oberflächen-Volumenverhältnis.

Farbwert\ Toasting	Mm50	Mm27,5
L^*	13	15
C_{ab}^*	9	9

Ergebnisse



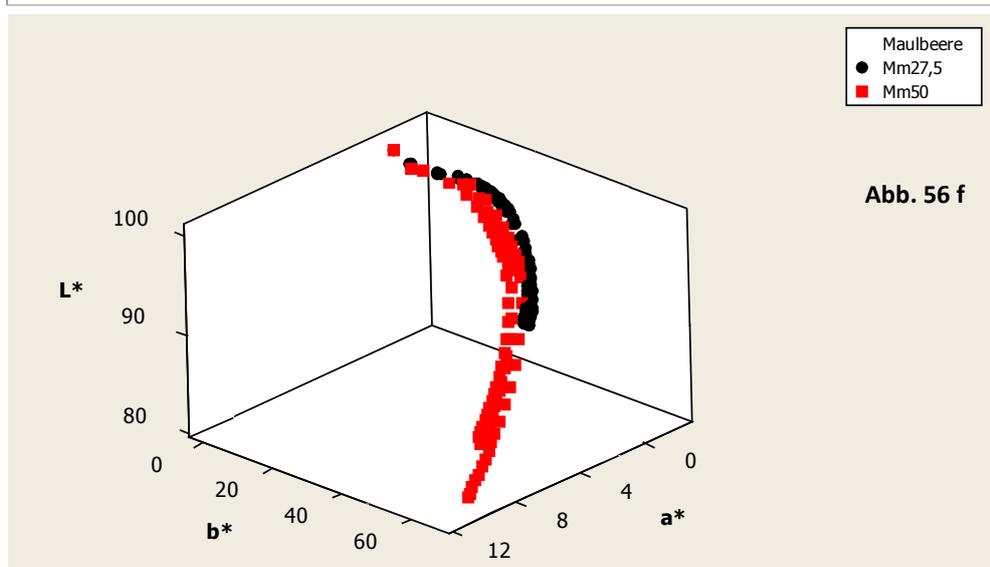
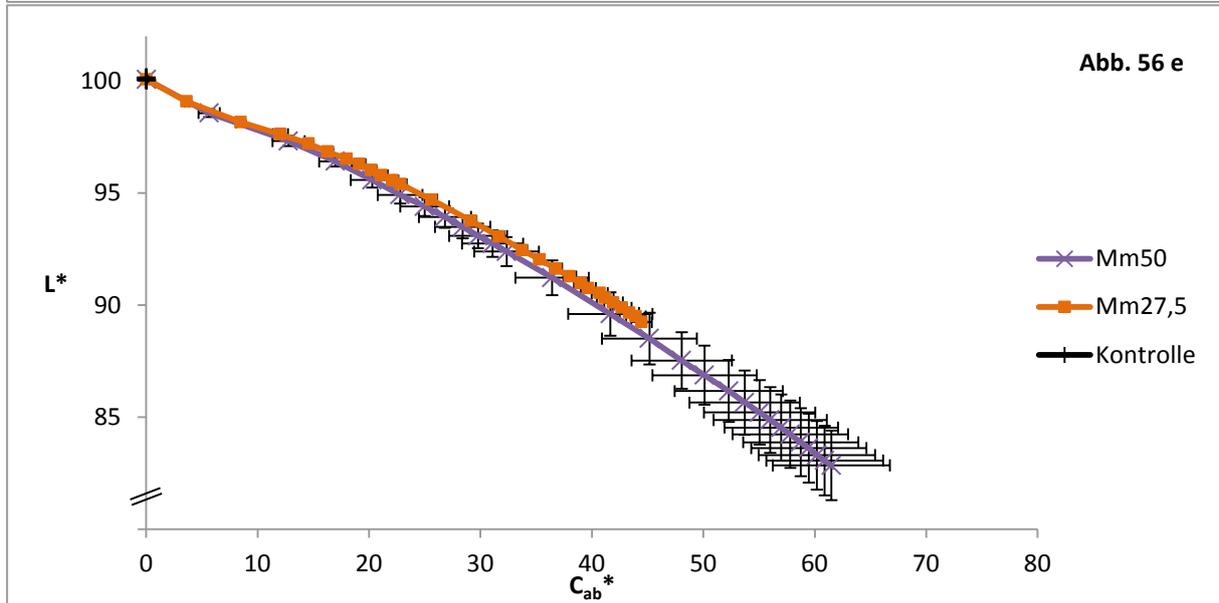
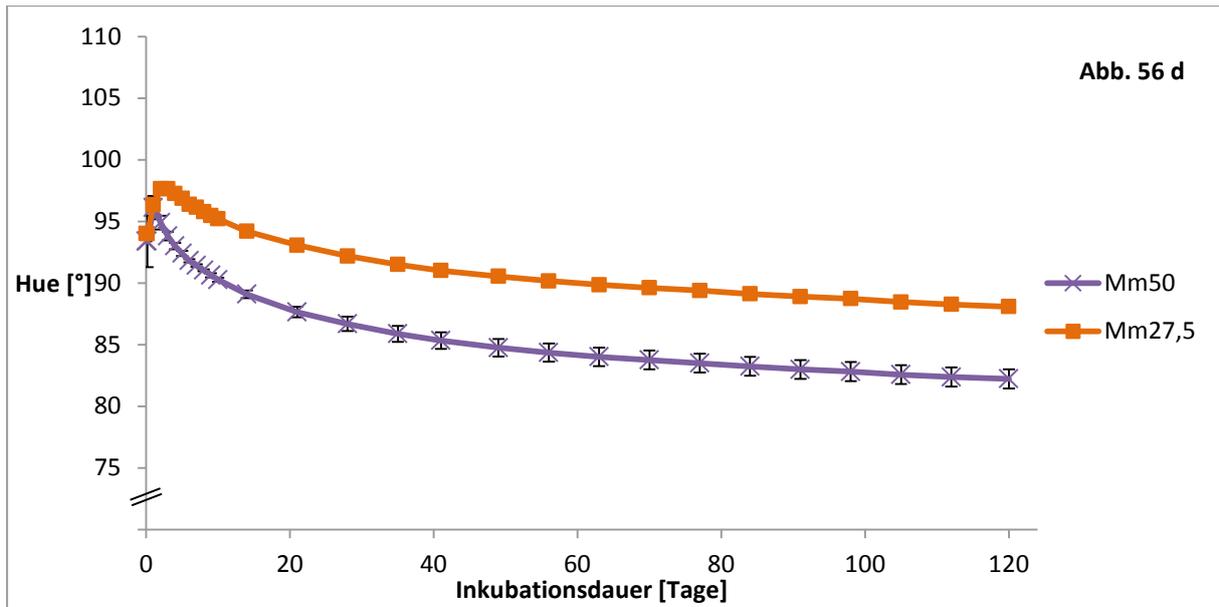


Abbildung 56 a-f: Farbentwicklung von Ethanol 60 % v/v bei Kontakt mit Maulbeerholz in verschiedenem Oberflächen-Volumenverhältnis, medium Toasting und Zusammenhang der Farbkoordinaten L^* und C_{ab}^* (Abb. 56 e).

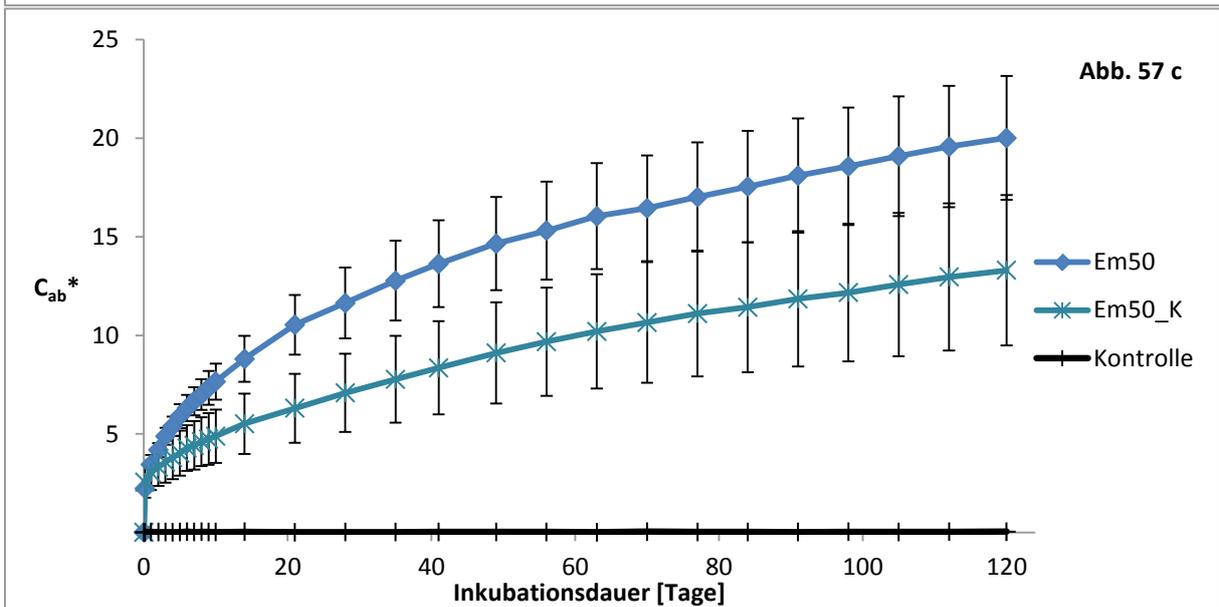
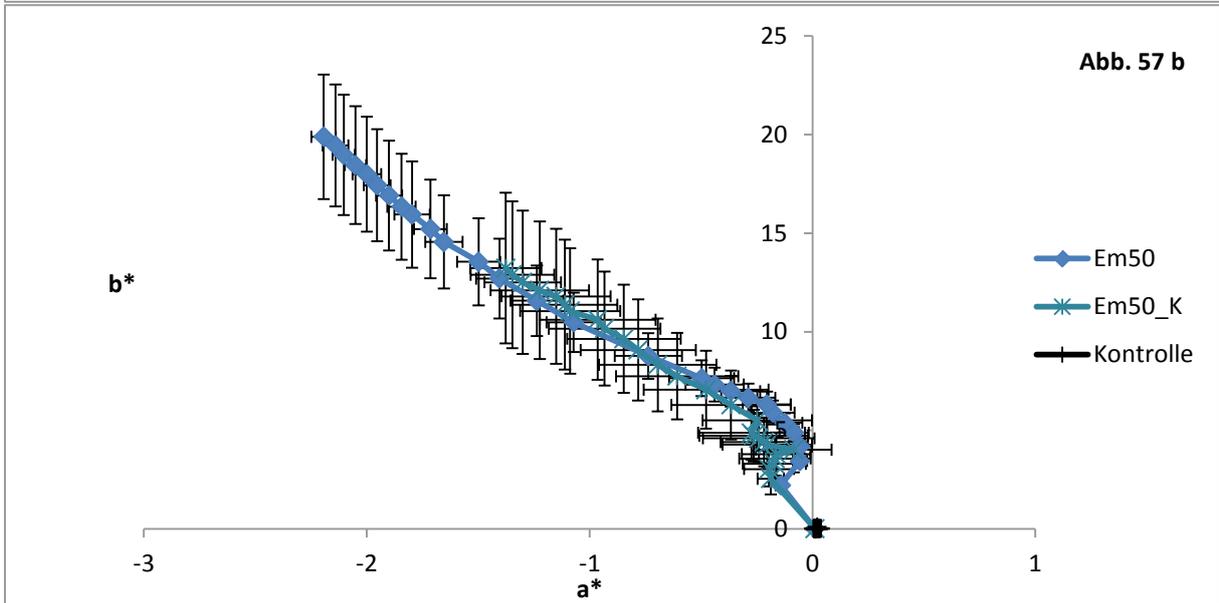
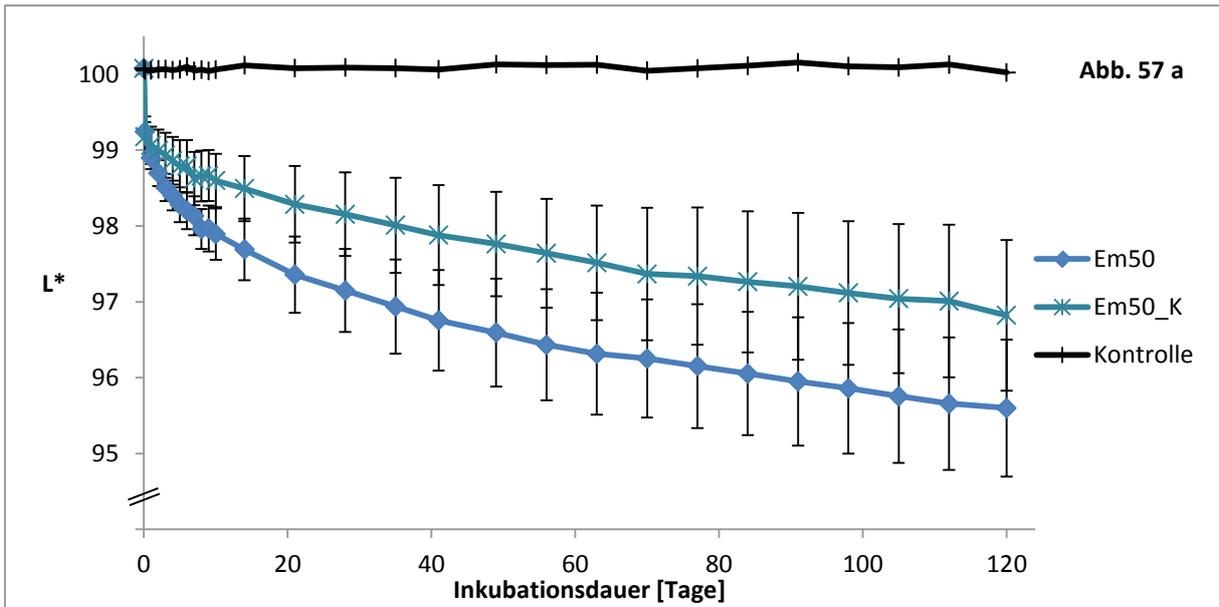
8.3.3 Variation der Inkubationstemperatur

Auf die Farbentwicklung von ethanolischen Extrakten von sowohl Eichen- als auch Kastanienholz, medium Toasting, hat die Inkubationstemperatur signifikanten Einfluss (Abb. 57 a-e (Eichenholz) und Abb. 58 a-e (Kastanienholz)). Die Eichenholzinkubationen weisen am Ende der Versuchsdauer durch den Temperaturunterschied von 17 °C einen mittleren Farbunterschied von $DE_{00} = 3,9$ auf, Kastanienholzinkubationen einen von $DE_{00} = 4,1$.

Die gekühlten Proben folgen der Farbentwicklung der bei Raumtemperatur inkubierten Ansätze verzögert, wobei sich bei den Versuchen mit Eichenholz die Farbverläufe mehr ähneln als dies bei Kastanienholzinkubationen der Fall ist. Die gekühlten Proben mit Eichenholz erreichen am Versuchsende die Farbe der ungekühlten Variante an Tag 41 mit Farbabständen zu den entsprechenden Proben von $0,2 \leq DE_{00} \leq 0,3$ (MW $DE_{00} = 0,23$). Bei Kontakt mit Kastanienholz verlangsamt sich die Färbung der ethanolischen Lösung bei Kühlung noch mehr, so dass nach 120 Inkubationstagen der Farbwert dem Wert von Tag 28 der ungekühlten Proben gleicht. Die sich entsprechenden Proben weisen Farbabstände von $0,04 \leq DE_{00} \leq 0,6$ (MW $DE_{00} = 0,34$) auf und wären damit ebenso wie die vorgenannten Ansätze mit Eichenholz selbst von geschulten Betrachtern visuell nicht zu unterscheiden.

Auch die Farbentwicklung der gekühlten Versuchsvarianten zeigen einen linearen Zusammenhang der Farbkoordinaten C_{ab}^* und L^* mit Bestimmtheitsmaßen $R^2 > 0,99$ (Abb. 57 e und Abb. 58 e).

Ergebnisse



Ergebnisse

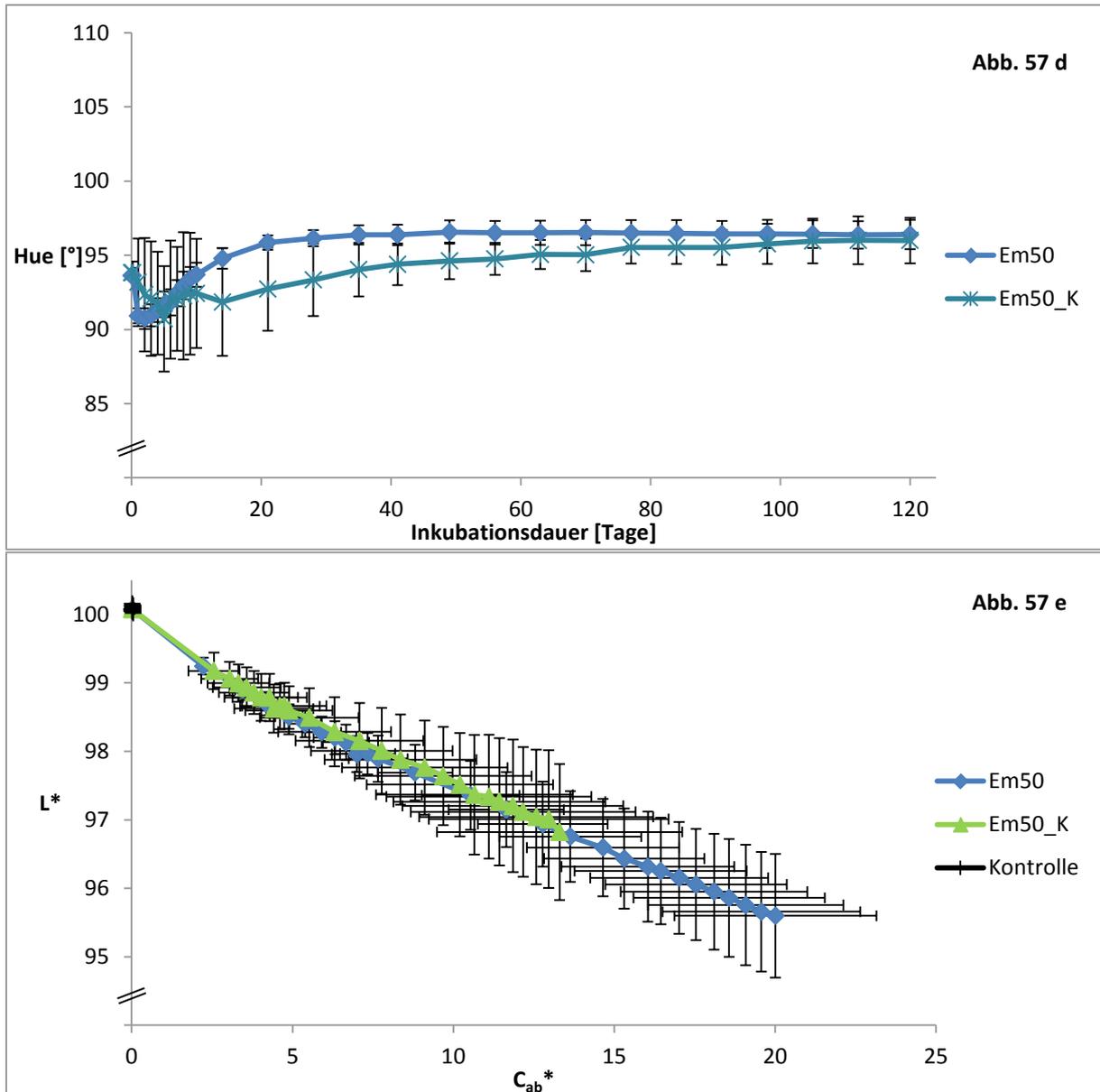
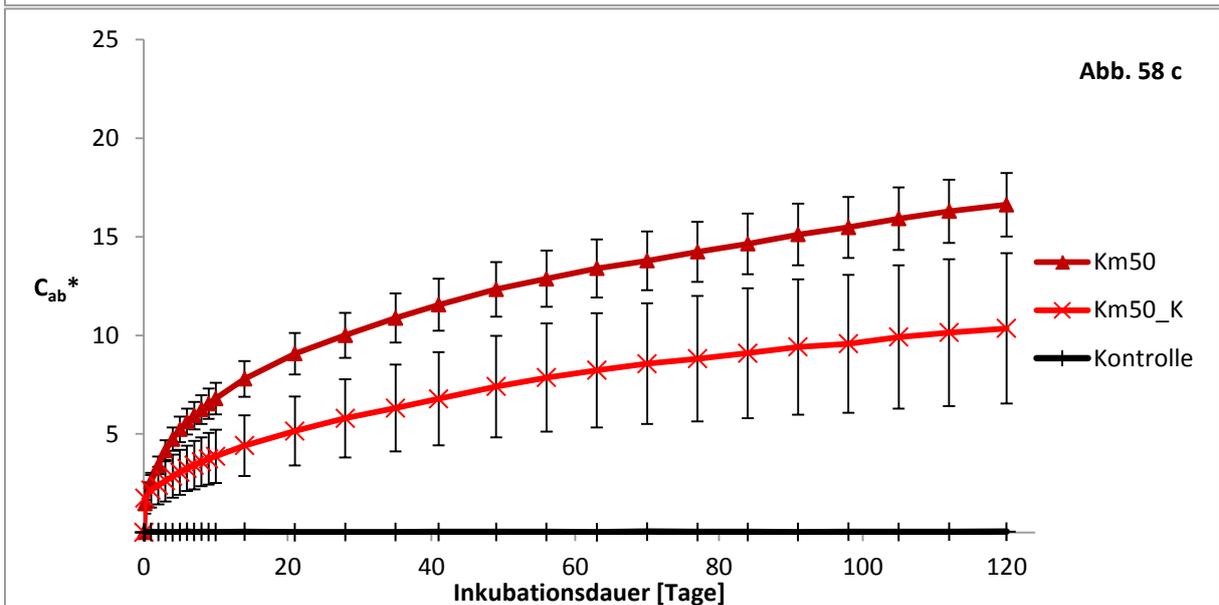
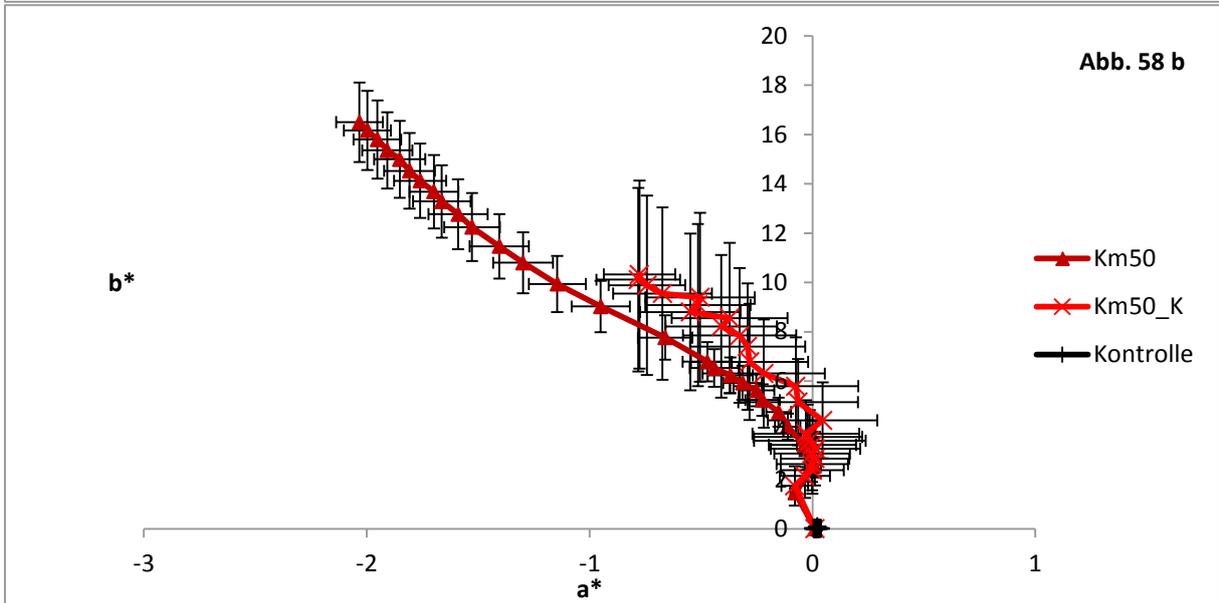
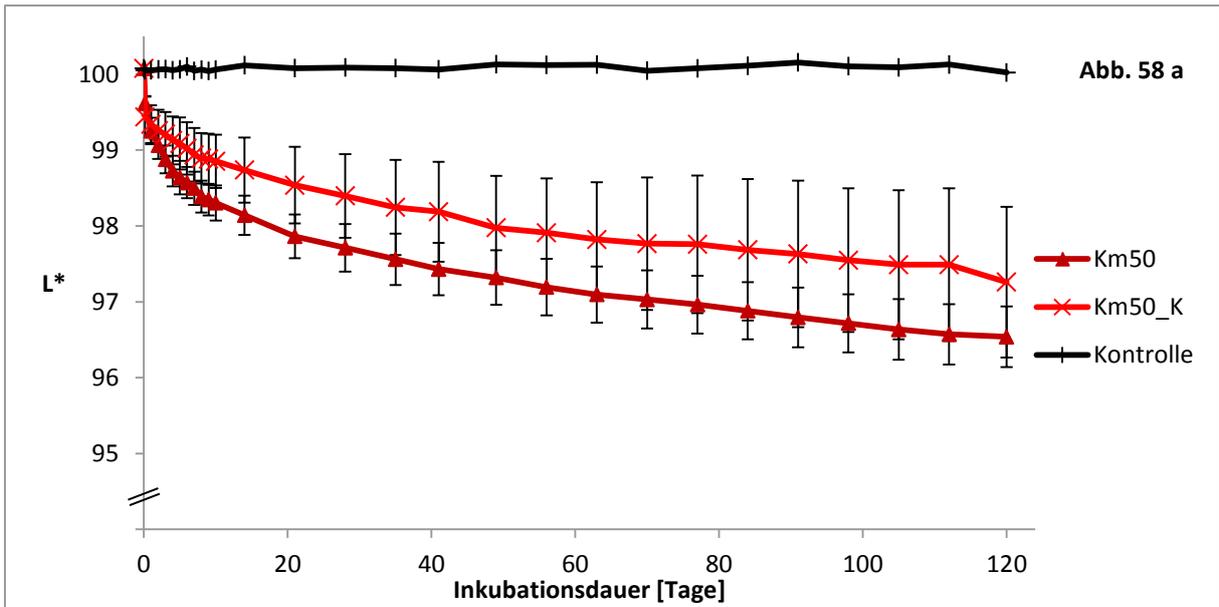


Abbildung 57 a-e: Farbentwicklung von Ethanol 60 % v/v bei Kontakt mit Eichenholz bei Raumtemperatur und gekühlt (K), medium Toasting und Zusammenhang der Farbkoordinaten L* und C_{ab}* (Abb. 57 e).

Ergebnisse



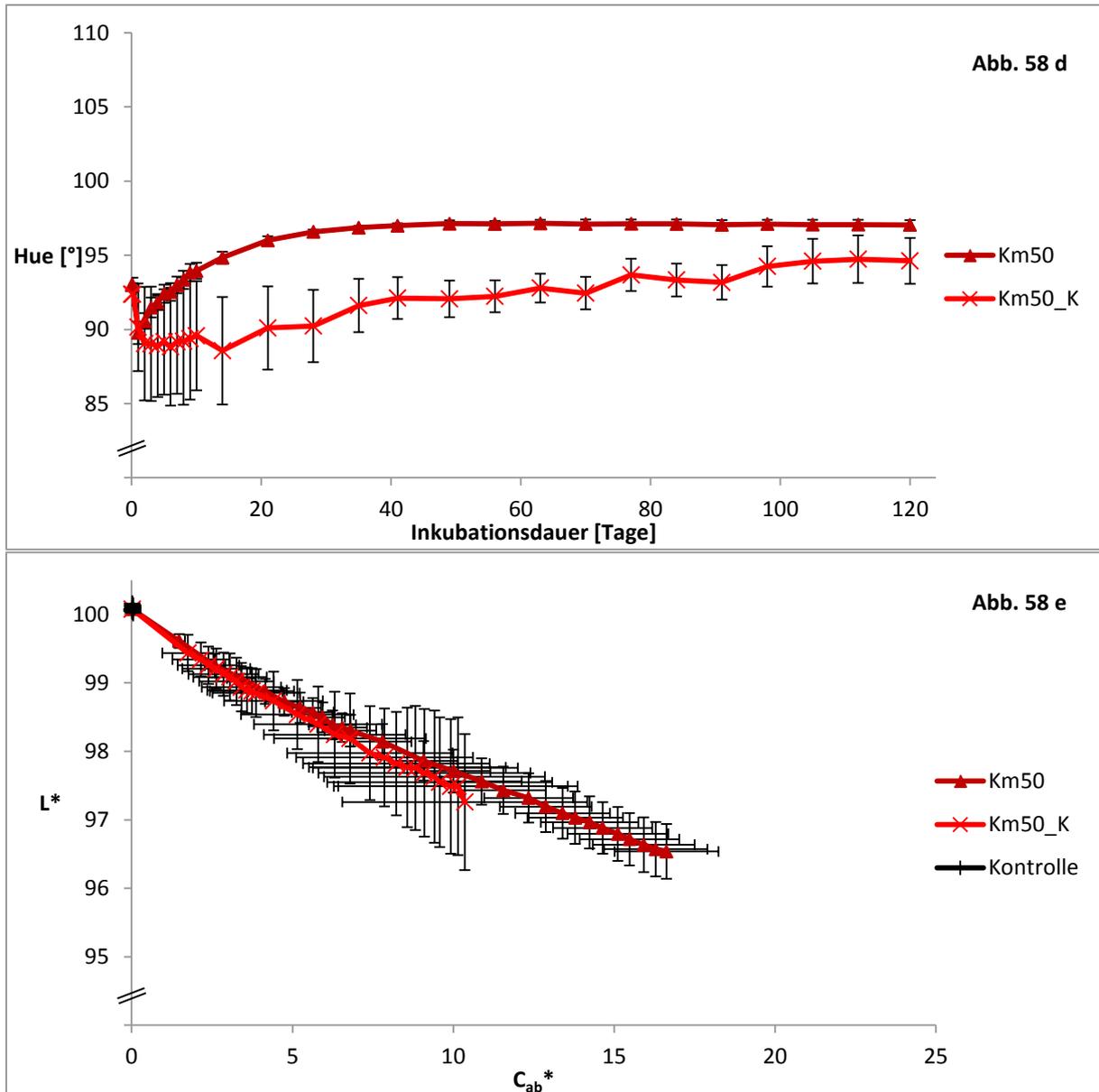
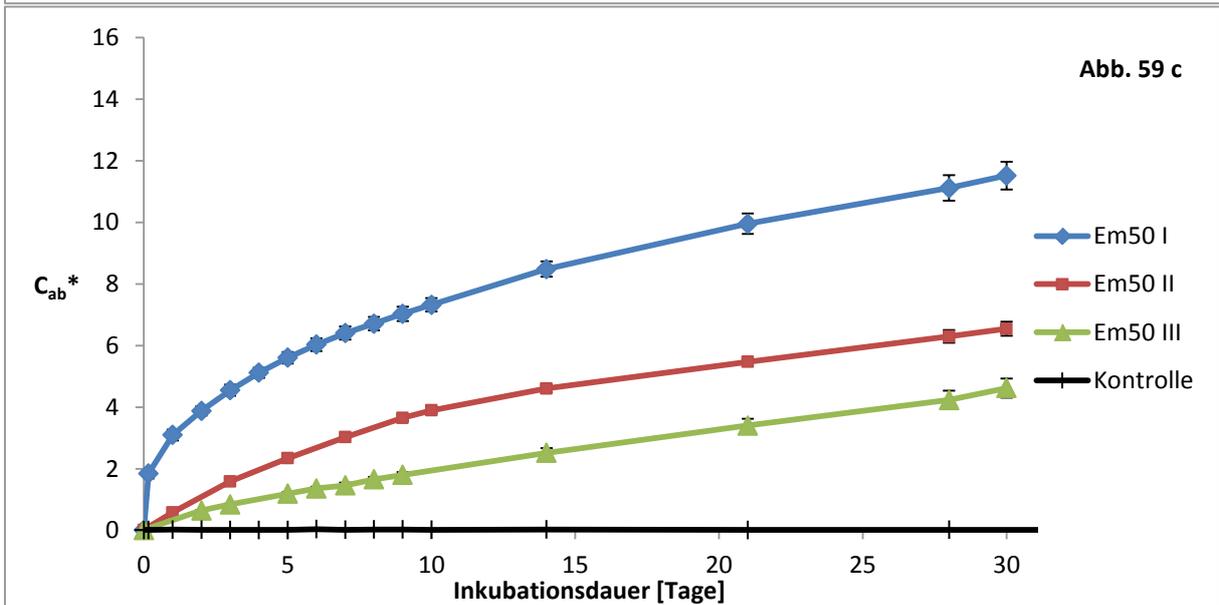
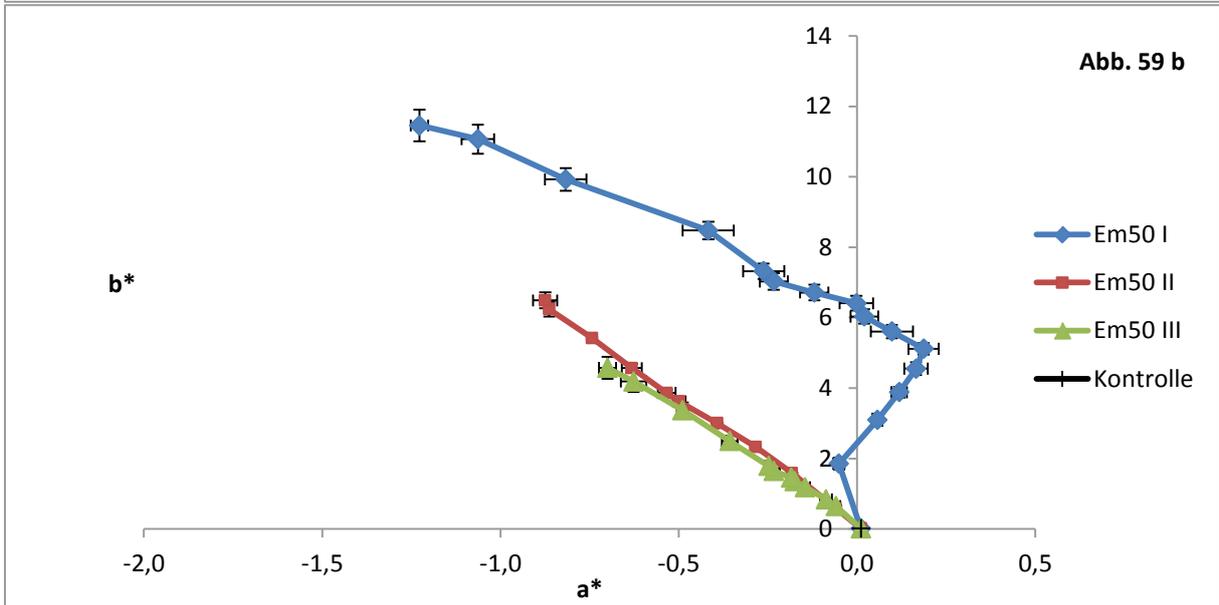
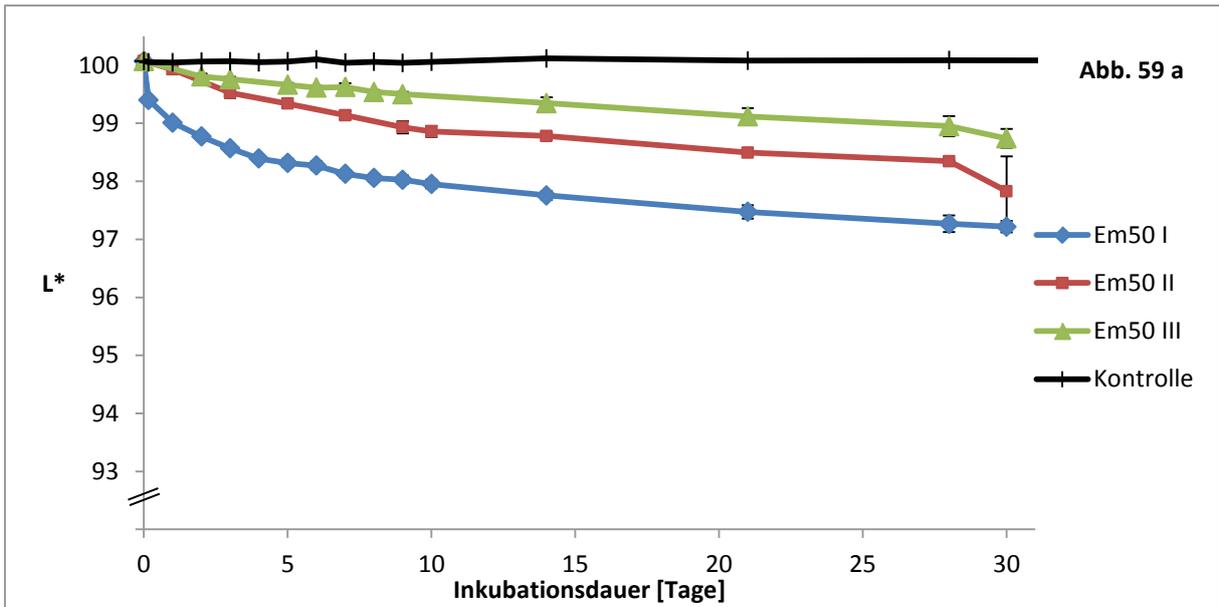


Abbildung 58 a-e: Farbentwicklung von Ethanol 60 % v/v bei Kontakt mit Kastanienholz bei Raumtemperatur und gekühlt (K), medium Toasting und Zusammenhang der Farbkoordinaten L* und C_{ab}* (Abb. 58 e).

8.3.4 Simulation Mehrfachbelegung

Bei der Simulation von Mehrfachbelegung mit den Hölzern Eiche und Kastanie, jeweils medium und medium plus Toasting in Inkubationsdauern von jeweils 30 Tagen tritt erwartungsgemäß eine Abschwächung der Färbung des alkoholischen Lösungsmittels mit zunehmender Belegungsfolge auf. (Abb. 59 a-d, Abb.60 a-d, Abb. 61 a-d, Abb. 62 a-d). Die Farbmittelwerte aller Versuchsreihen unterscheiden sich signifikant.

Ergebnisse



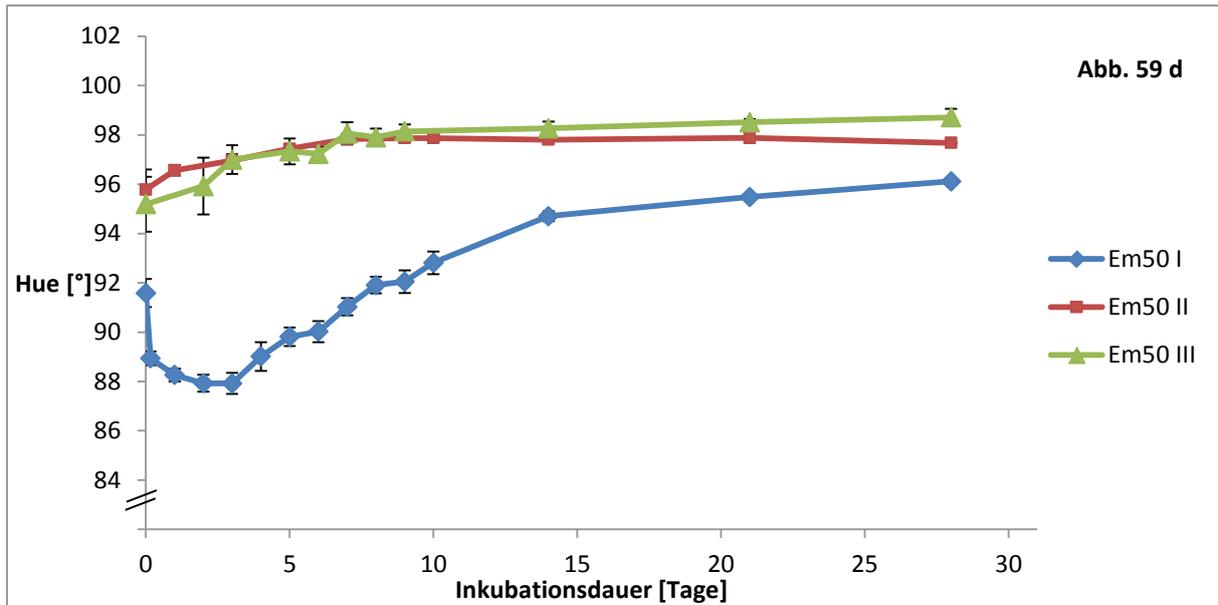


Abbildung 59 a-d: Farbentwicklung von Ethanol 60 % v/v bei wiederholter Extraktion von Eichenholz (je 30 Tage), medium Toasting, zur Simulation von Mehrfachbelegung (I Erstbelegung, II Zweitbelegung, III Drittbelegung).

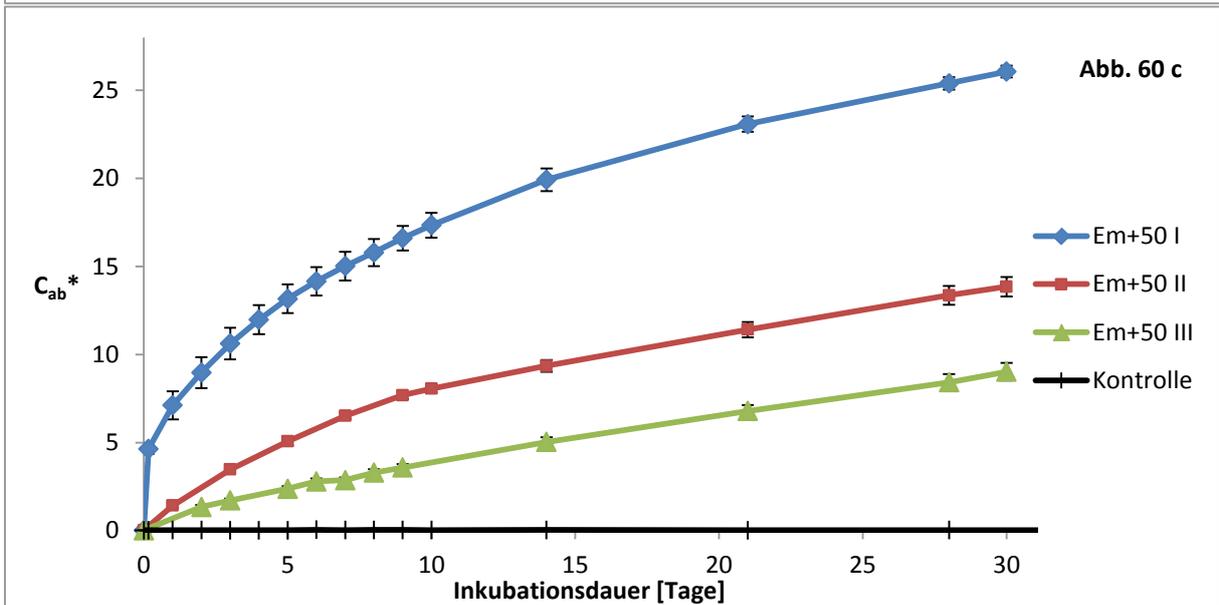
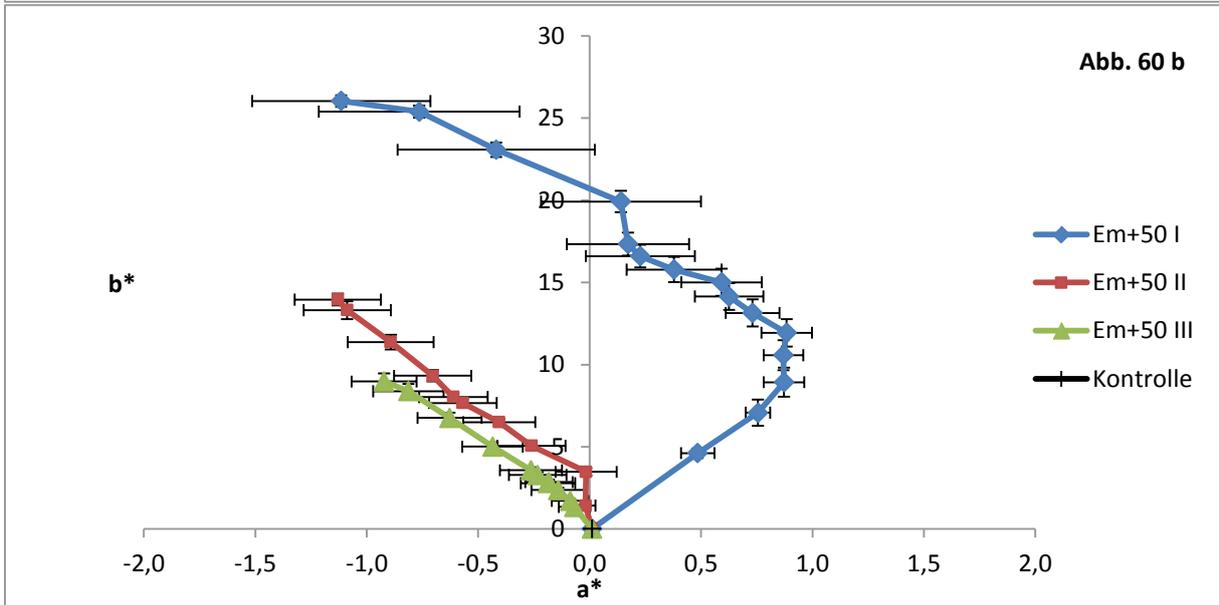
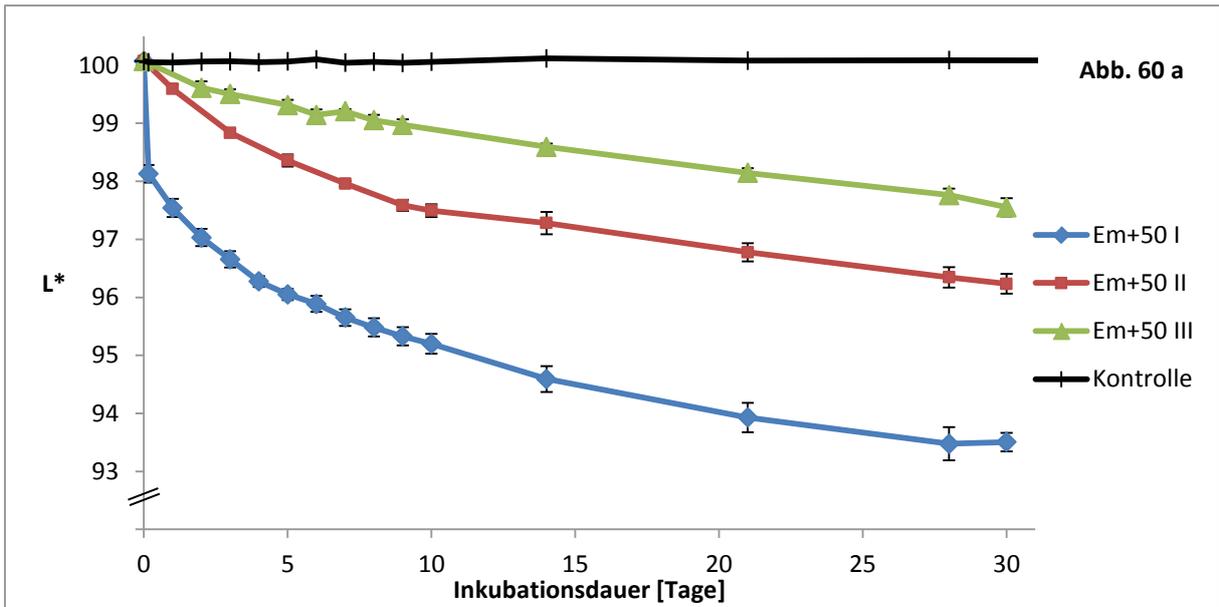
Zeitlich versetzte Überlappungen der Farbverläufe können festgestellt werden, dies betrifft jedoch mit Ausnahme des Ansatzes Km50 nur die Vergleiche von Zweit- und Drittbelegung, wie Tabelle 33 zu entnehmen ist.

Auch die Farbmittelwerte der Mehrfachbelegungsversuche weisen lineare Zusammenhänge zwischen C_{ab}^* und L^* auf ($R^2 \geq 0,96$). Die Steigungen der Graphen betragen zwischen -0,24 und -0,28 bei Eichenholz und zwischen -0,23 und -0,26 bei den getesteten Kastanienholzvariationen.

Tabelle 33: Farbabstände und Überlappungszeiten vergleichbarer Farbverläufe bei Mehrfachbelegungen (I Erstbelegung, II Zweitbelegung, III Drittbelegung, Inkubationsdauer jeweils 30 Tage, MW Mittelwert, DE00 Farbabstand).

Versuch	verglichene Proben, Überlappungszeitraum mit vergleichbarem Farbverlauf		DE00 sich entsprechender Farben im Überlappungszeitraum
Em50	Em50 II Tag 1-14	Em50 III Tag 2-30	$0,1 \leq DE00 \leq 0,4$ (MW DE00 = 0,23)
Em+50	Em+50 II Tag 1-14	Em+50 III Tag 2-30	$0,1 \leq DE00 \leq 0,4$ (MW DE00 = 0,33)
Km50	Km50 I Tag 1-9	Km50 II Tag 5-30	$0,5 \leq DE00 \leq 0,8$ (MW DE00 = 0,70)
Km50	Km50 II Tag 1-9	Km50 III Tag 5-30	$0,3 \leq DE00 \leq 0,6$ (MW DE00 = 0,36)
Km+50	Km+50 II Tag 1-21	Km+50 III Tag 2-30	$0,1 \leq DE00 \leq 1,0$ (MW DE00 = 0,53)

Ergebnisse



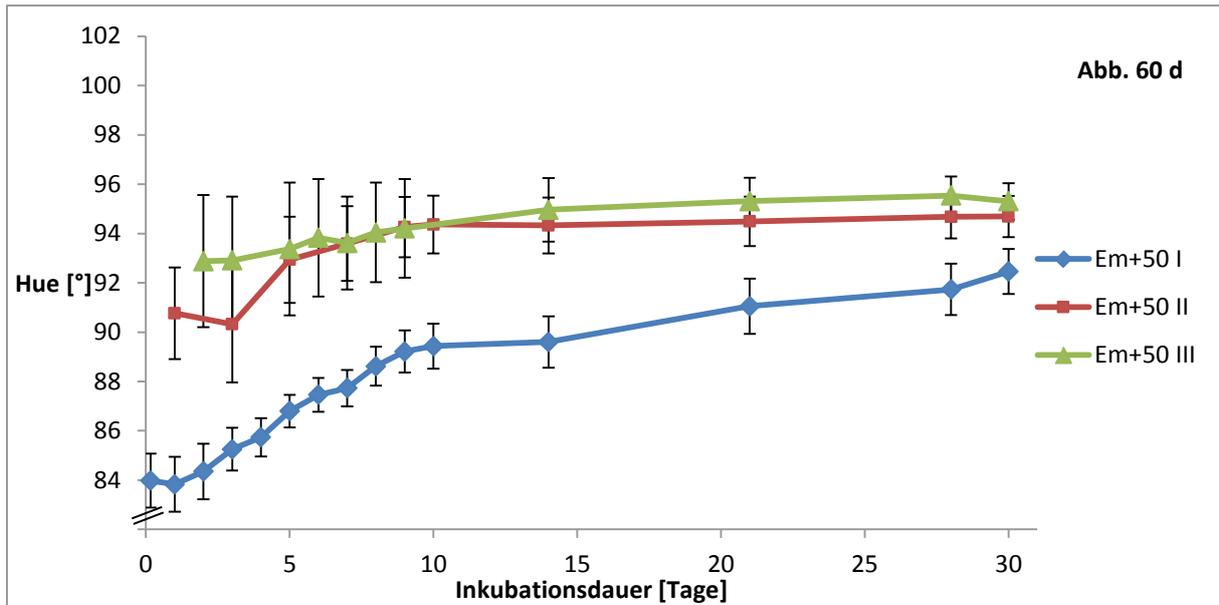
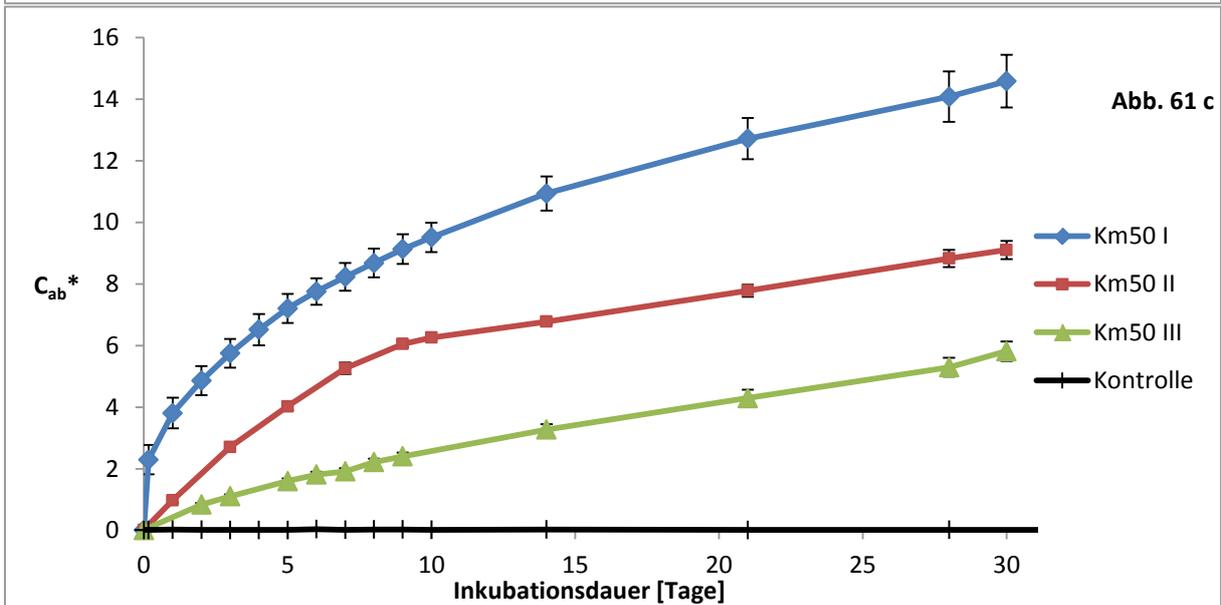
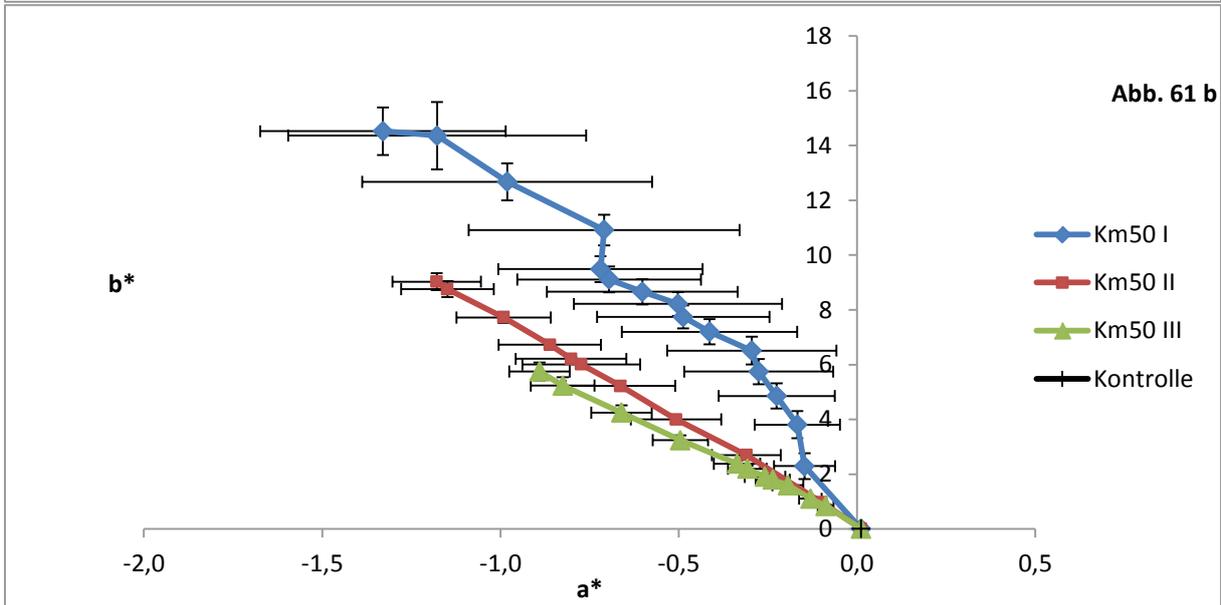
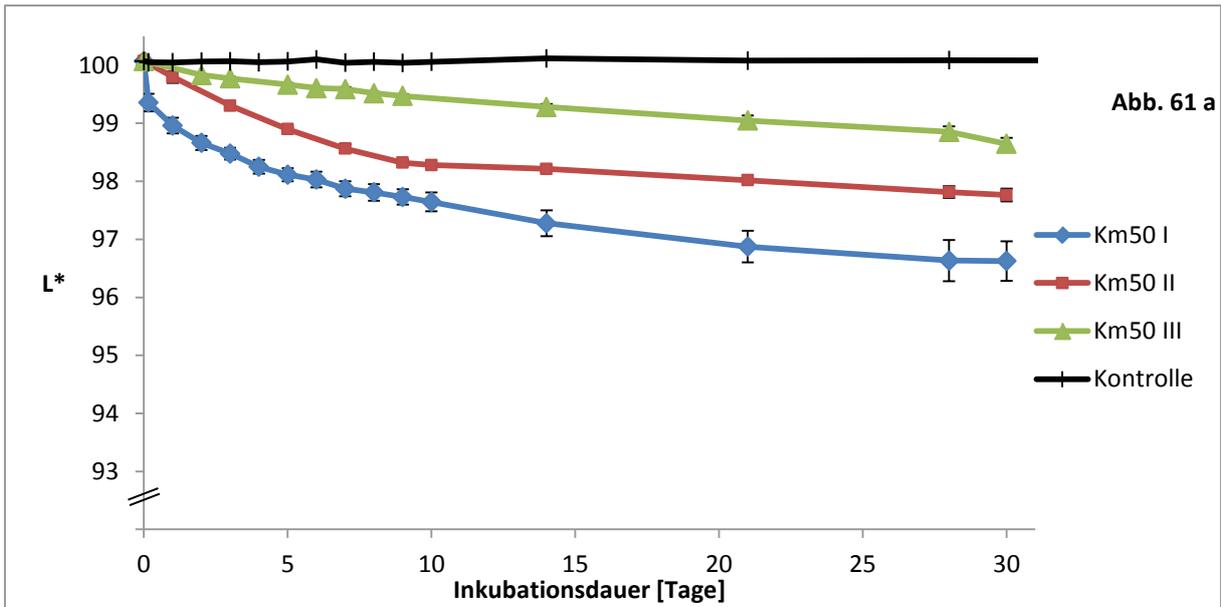


Abbildung 60 a-d: Farbentwicklung von Ethanol 60 % v/v bei wiederholter Extraktion von Eichenholz (je 30 Tage), medium plus Toasting, zur Simulation von Mehrfachbelegung (I Erstbelegung, II Zweitbelegung, III Drittbelegung).

Ergebnisse



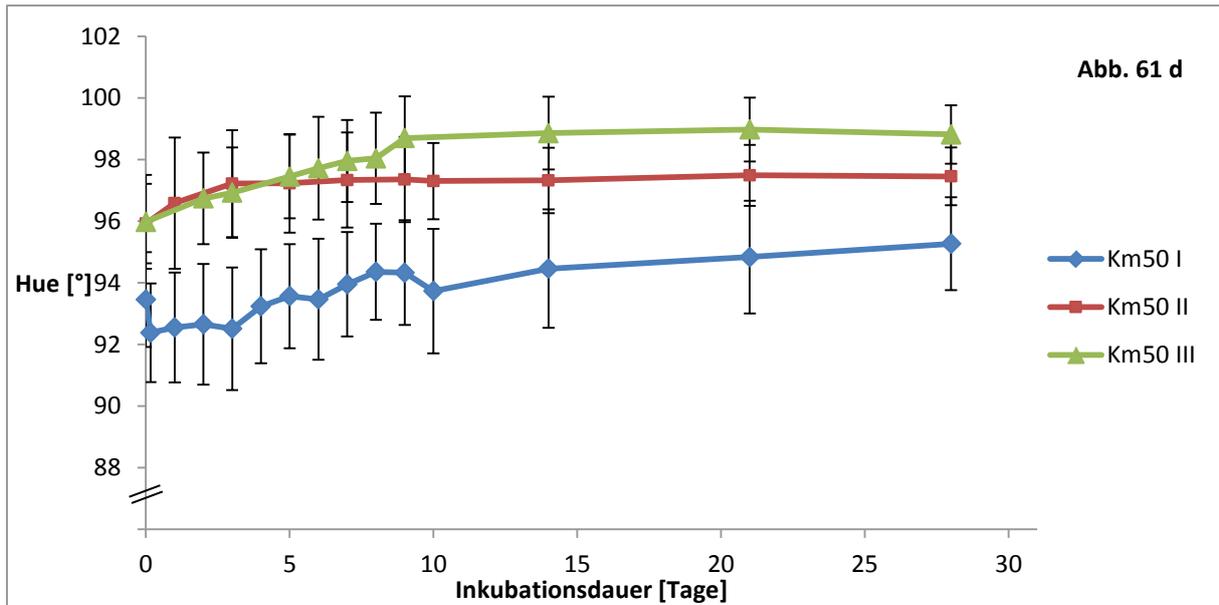
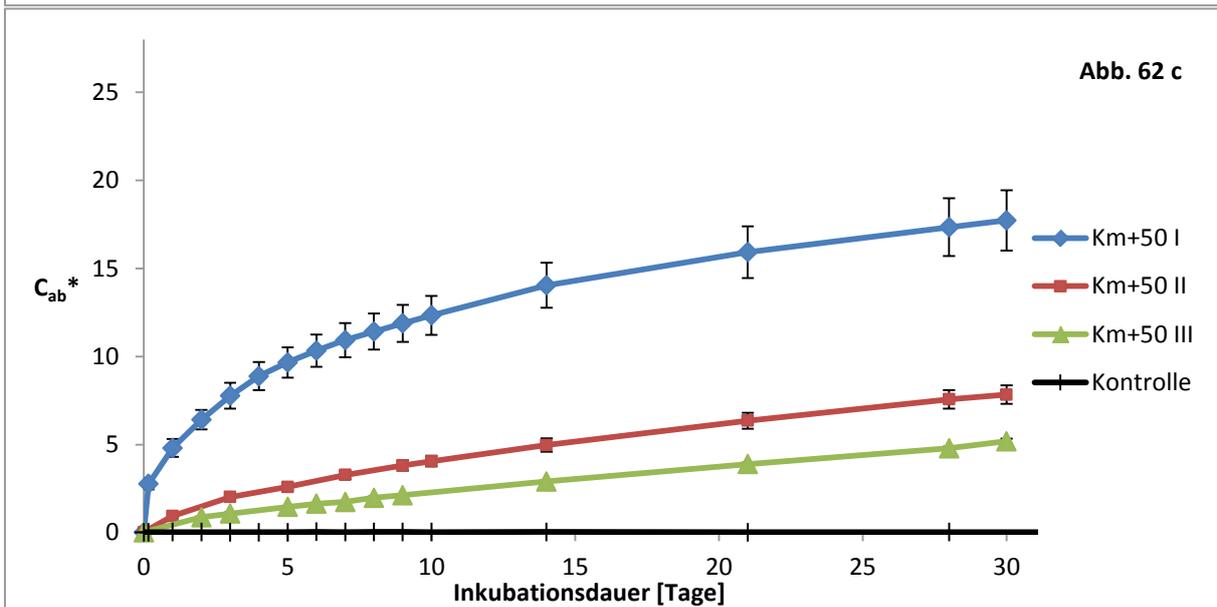
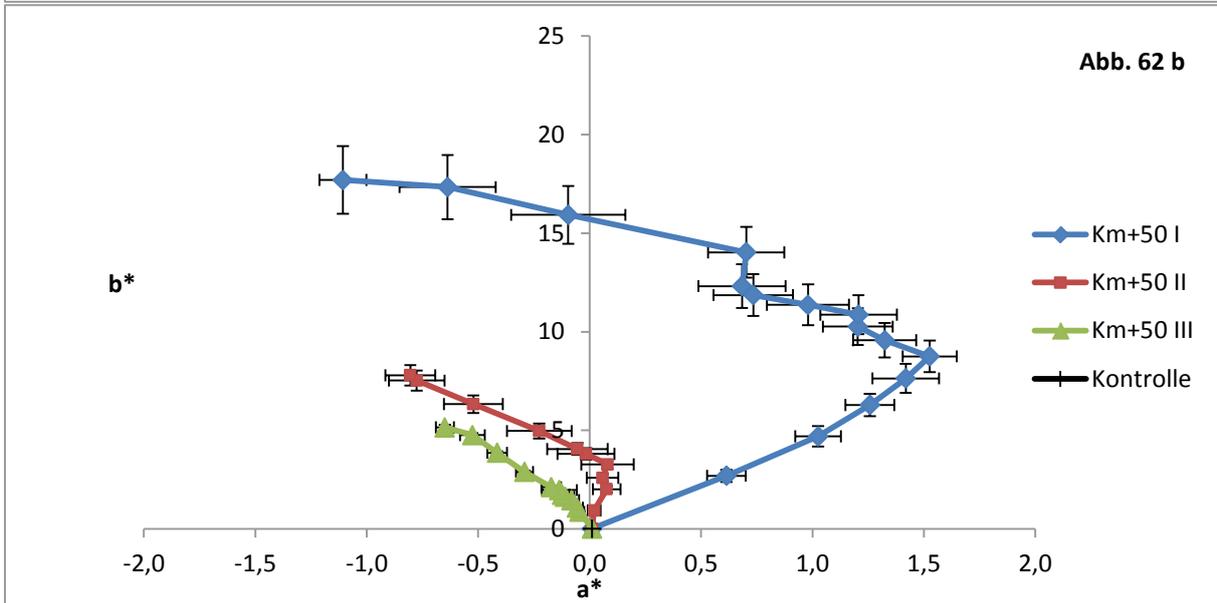
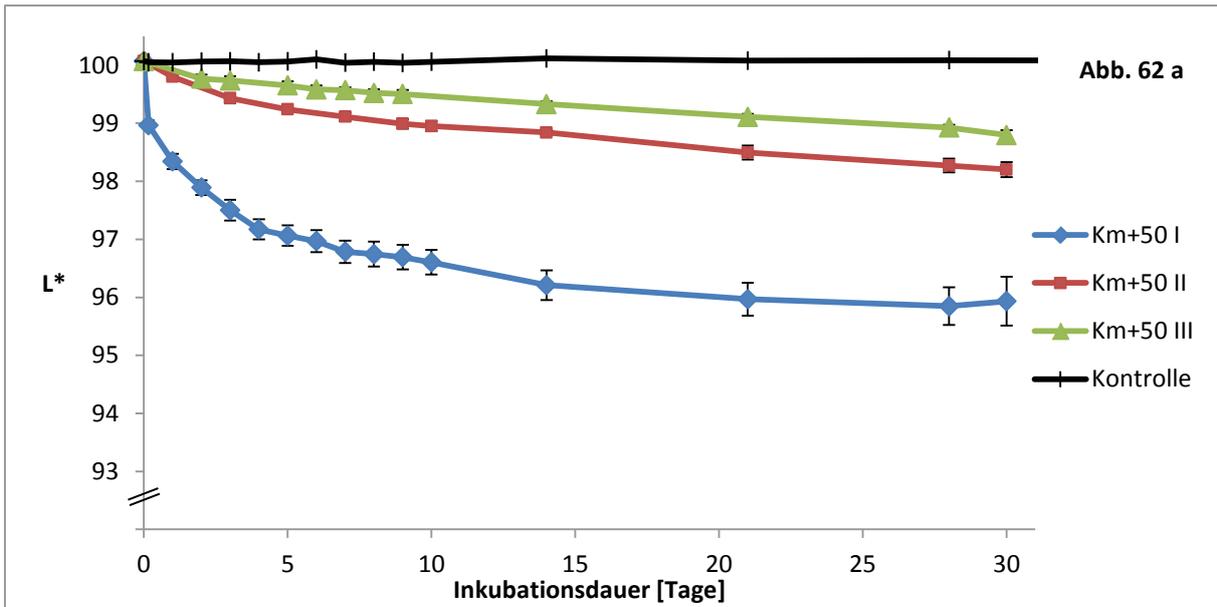


Abbildung 61 a-d: Farbentwicklung von Ethanol 60 % v/v bei wiederholter Extraktion von Kastanienholz (je 30 Tage), medium Toasting, zur Simulation von Mehrfachbelegung (I Erstbelegung, II Zweitbelegung, III Drittbelegung).

Ergebnisse



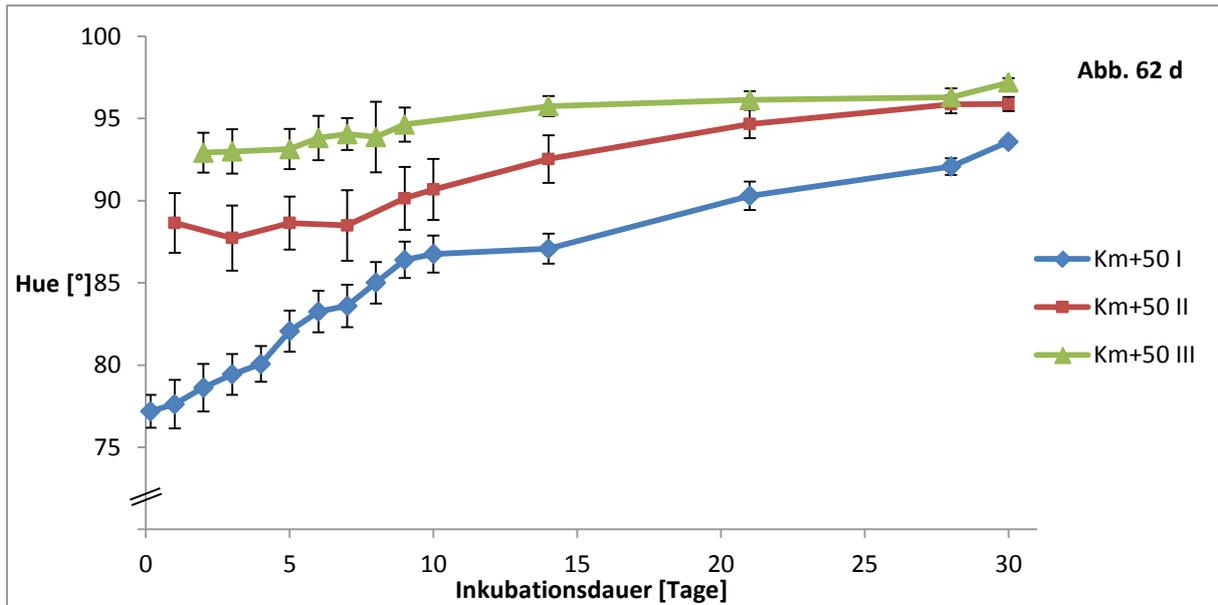


Abbildung 62 a-d: Farbentwicklung von Ethanol 60 % v/v bei wiederholter Extraktion von Kastanienholz (je 30 Tage), medium plus Toasting, zur Simulation von Mehrfachbelegung (I Erstbelegung, II Zweitbelegung, III Drittbelegung).

8.4 Kinetik der Farbentwicklung

Die Geschwindigkeit der Farbveränderung ist erwartungsgemäß in den ersten Tagen des Kontakts am höchsten (Abb. 63 bis Abb. 66, Tab. 34). Bereits nach fünf Tagen ist die Farbentwicklung deutlich verlangsamt. Dies gilt sowohl für Erst- als auch für Folgebelegungen, wie sie in den hier präsentierten Versuchen vorgenommen wurden. Drittbelegungen zeigen gegenüber Erst- und Zweitkontakt geringere erreichte Farbabstände pro Zeiteinheit. Dies trifft auch zu für die erste Wiederholungsinkubation (Zweitbelegung) mit Kastanienholz, medium plus getoasted im Vergleich zum ersten Holzkontakt.

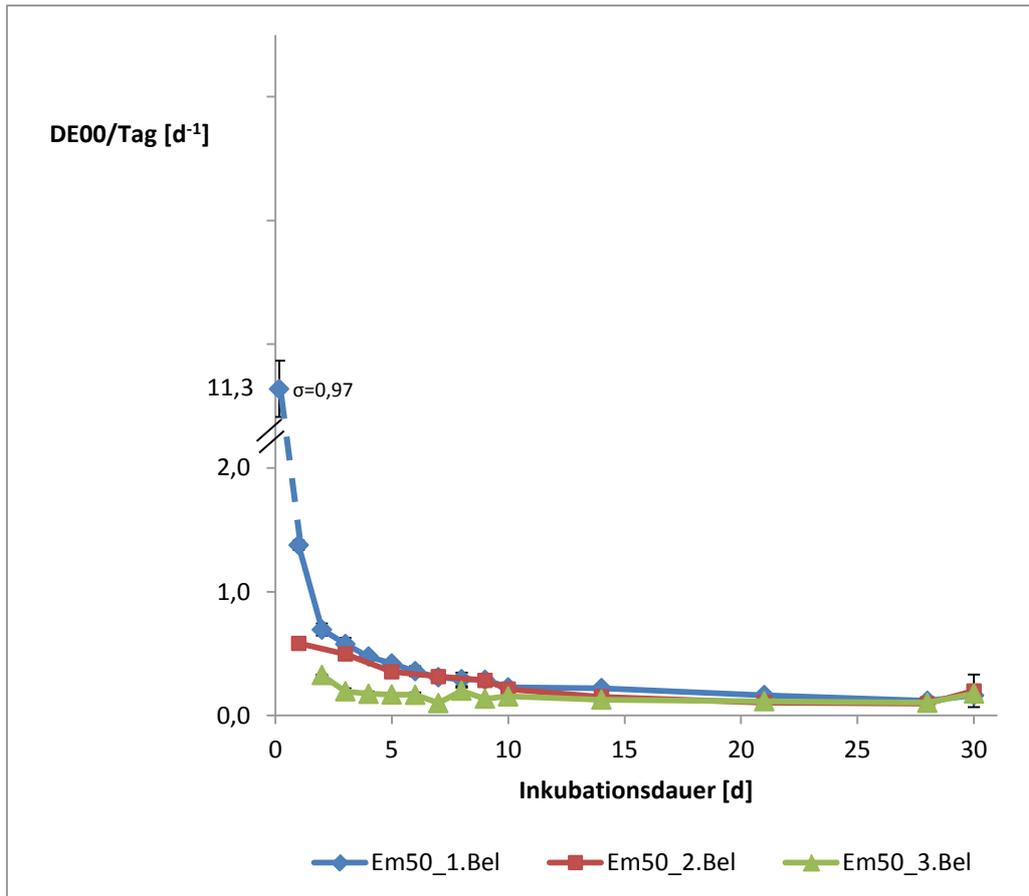


Abbildung 63: Mittlere Farbveränderung DE00 pro Inkubationstag von Ethanol 60 % v/v mit Eichenholz, medium Toasting, bei wiederholter Belegung (Bel.), Standardabweichung σ).

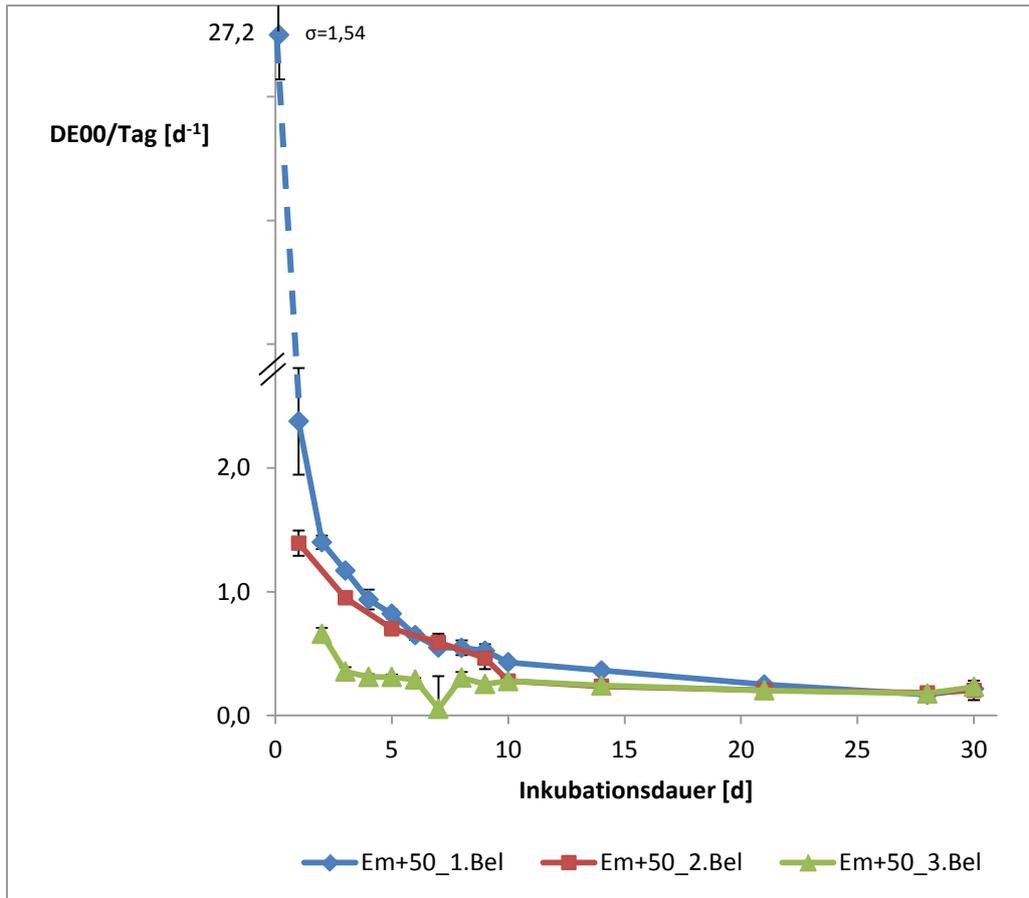


Abbildung 64: Mittlere Farbveränderung DE00 pro Inkubationstag von Ethanol 60 % v/v mit Eichenholz, medium plus Toasting, bei wiederholter Belegung (Bel.), Standardabweichung σ .

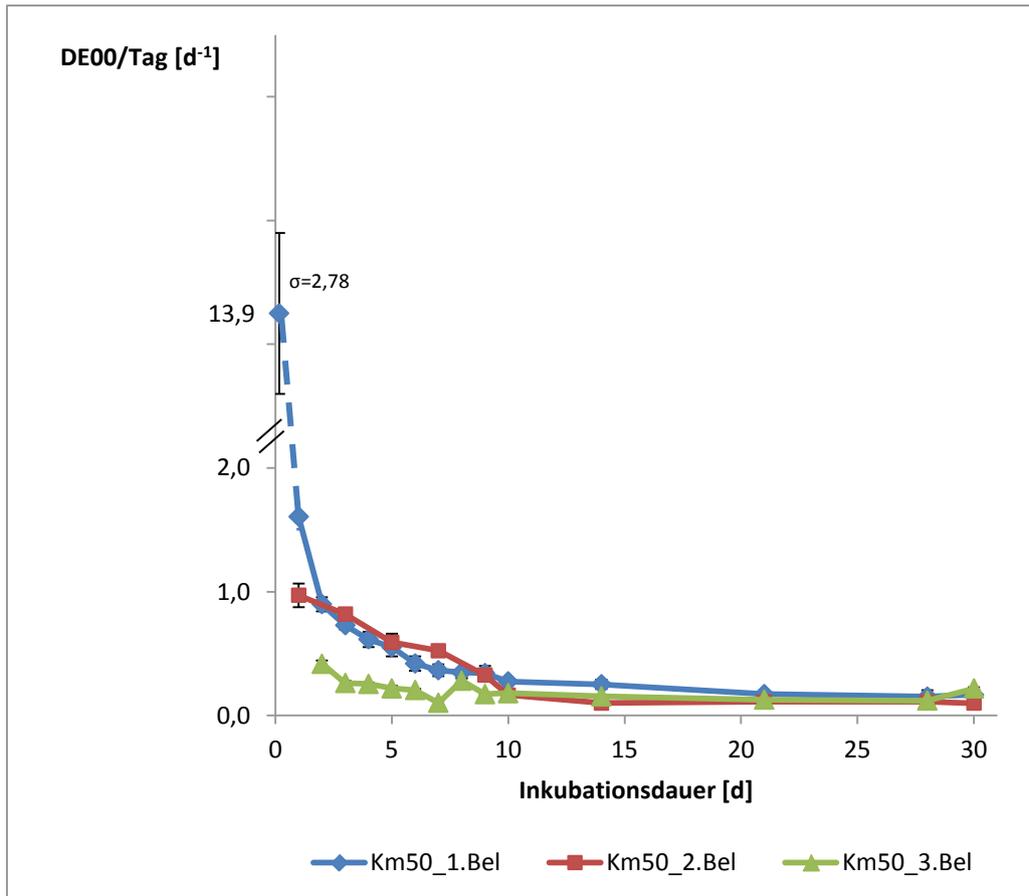


Abbildung 65: Mittlere Farbveränderung DE00 pro Inkubationstag von Ethanol 60 % v/v mit Kastanienholz, medium Toasting, bei wiederholter Belegung (Bel.), Standardabweichung σ).

Akazien- und Maulbeerholz (medium Toasting) generieren in den ersten drei Inkubationswochen insgesamt höhere Farbabstandsrate als Eichen- und Kastanienholz gleicher Toastingstufe bei Erstbelegung (Tab. 34), zeigen aber ähnlich schnellen Abfall der Werte während der ersten Inkubationstage. Ansätze mit Maulbeerholz erreichen bis Tag 35 Farbabstandsrate von $0,2 \text{ d}^{-1}$.

Tabelle 34: Mittlere Farbveränderung DE00 pro Inkubationstag 60 % v/v Ethanol mit Akazien- bzw. Maulbeerholz, Toasting medium. Die Standardabweichung der Replikationen mit Akazienholz betragen 2 - 12 %, mit Maulbeerholz 4 – 15 %.

Inkubationsdauer [d]	0,16	1	2	5	10	21	28	ab 41
DE00/Tag [d ⁻¹] Akazienholz (Am50)	33,0	5,7	3,2	1,1	0,6	0,3	≤ 0,1	≤ 0,1
DE00/Tag [d ⁻¹] Maulbeerholz (Mm50)	31,7	6,1	2,6	1,1	0,6	0,3	0,2	≤ 0,1

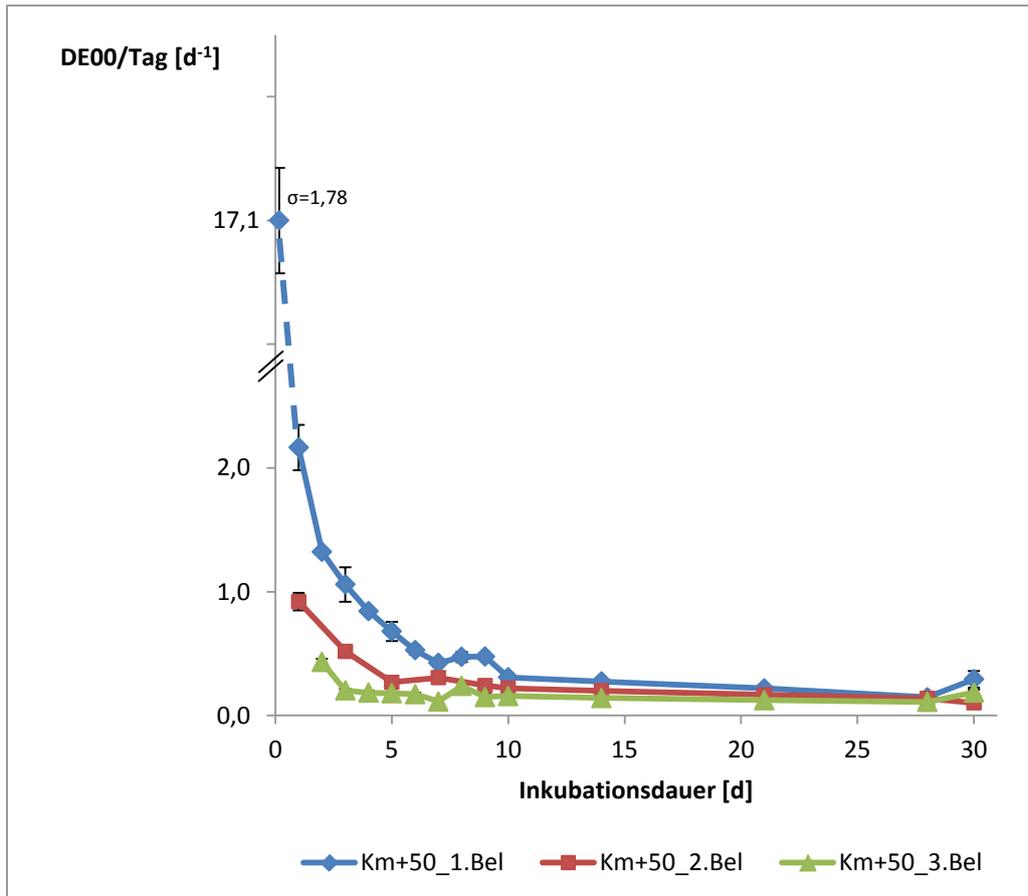


Abbildung 66: Mittlere Farbveränderung DE00 pro Inkubationstag von Ethanol 60 % v/v mit Kastanienholz, medium plus Toasting, bei wiederholter Belegung (Bel.), Standardabweichung σ .

8.5 Gesamtsumme der erzielten Farbabstände

8.5.1 Simulation Mehrfachbelegung

Insgesamt entwickelt sich bei wiederholter Extraktion von Holzproben ein erwartungstreueres Ergebnis bezüglich des erreichten Gesamtfarbabstandes ΔE nach jeweils 30 Inkubationstagen (Abb. 67). Dieser ist jeweils bei Erstbelegung am höchsten, bei Drittbelegung am niedrigsten. Absolut erreichen die Proben mit medium plus getoastetem Eichenholz in dieser Vergleichsgruppe die größten Farbabstände in jeweils Erst-, Zweit- und Drittbelegung.

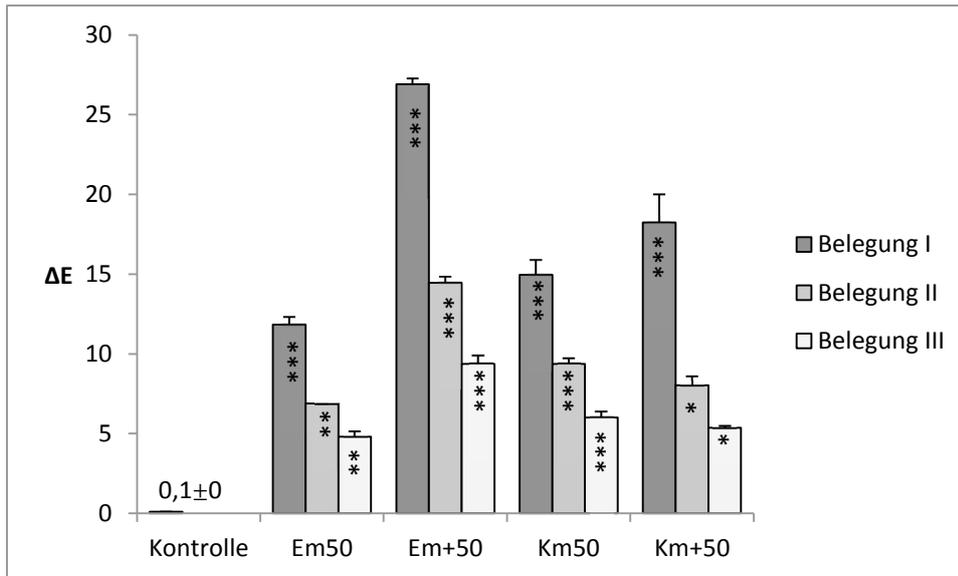


Abbildung 67: Einfluss wiederholter Belegung auf den Gesamt-Farbabstand ΔE von Ethanol 60 % v/v mit Holzkontakt nach jeweils 30 Tagen. Signifikante Unterschiede zwischen den jeweiligen Belegungen sind wie folgt gekennzeichnet (Tukey): *** höchst signifikant (individuelles Konfidenzniveau 99,9 %), ** hoch sign. (ind. Konfidenzniveau 99 %), * sign. (ind. Konfidenzniveau 95 %).

8.5.2 Variation Toasting

Der Einfluss des Energieeintrags bei den verschiedenen Toastingstufen auf den Gesamt-Farbabstand nach insgesamt 120 Inkubationstagen ist in Abbildung 68 dargestellt.

Das variierte Toasting hat überwiegend höchstsignifikante Auswirkungen auf die Höhe des Gesamtfarbabstandes zwischen den Proben und zur Kontrolle im Vergleich innerhalb der Holzarten. Auch zwischen den Holzarten innerhalb einer Toastingstufe sind deutliche, hochsignifikante Unterschiede zu erkennen, so auch bei „medium“ Toasting zwischen Eiche bzw. Kastanie zu Akazie bzw. Maulbeere (aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht im Diagramm eingetragen).

Weiterhin ist festzustellen, dass der Grad der Hitzeeinwirkung in unterschiedlicher Korrelation zum induzierten Gesamtfarbabstand steht. Während bei Eichenholz „kein Toasting“ ähnliche Werte von ΔE erreicht werden wie bei „medium plus“, zeigt die Stufe „medium“ hochsignifikant niedrigere ΔE -Werte. „Forte“ Toasting bewirkt in diesem Versuch hochsignifikant die höchsten Werte bei Eichenholz. Bei Kastanienholz hingegen hebt sich die Toastingstufe „medium plus“ hochsignifikant von den beiden anderen Stufen ab mit deutlich höherem ΔE . Eine positive, hochsignifikante Korrelation der Hitzeeinwirkung zu ΔE besteht bei Akazienholz, eine negative, hochsignifikante bei Maulbeerholz.

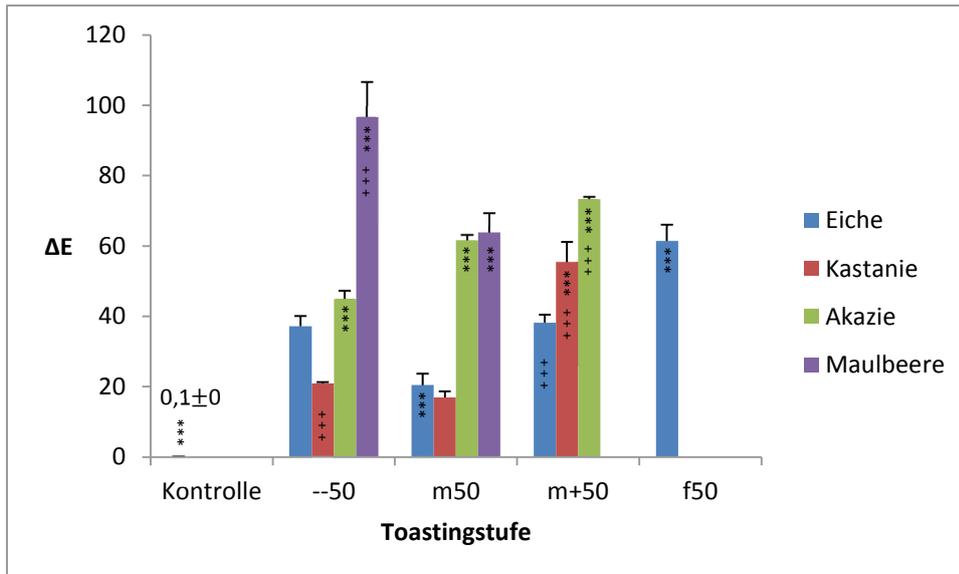


Abbildung 68: Einfluss des Holztoastings auf den Gesamt-Farbabstand ΔE von Ethanol 60 % v/v nach 120 Tagen Inkubation mit verschiedenen Holzarten. Signifikante Unterschiede innerhalb der Holzart zwischen den Toastingstufen sind wie folgt gekennzeichnet (Tukey): *** höchst signifikant (individuelles Konfidenzniveau 99,9 %); Unterschiede innerhalb der Toastingstufe zwischen den Holzarten: +++ höchst signifikant (individuelles Konfidenzniveau 99,9 %). Nicht eingetragen: Höchst signifikanter Unterschied zwischen Eichen- und Kastanienholz gegenüber Akazien- und Maulbeerholz, jeweils medium Toasting.

8.5.3 Variation Oberflächen-Volumenverhältnis

Während Inkubationen mit Eichen- und Kastanienholz eine geringe Abhängigkeit des Wertes ΔE von der Kontaktfläche entwickeln, zeigen diejenigen mit variiertem Oberflächen-Volumenverhältnis von Akazien- und Maulbeerholz eine hochsignifikante Abhängigkeit (Abb. 69). Die Ansätze Emp22,5, die eine Extraktionstiefe von 0,5 cm eines 200 l Eichenholzfasses simulieren, unterscheiden sich nach 120 Inkubationstagen hochsignifikant von den nicht zerkleinerten Hölzern Eiche (Signifikanz nicht eingetragen). Bei der Simulation von 100 l (27,5 cm²/250 ml) und 200 l Fässern (22,5 cm²/250 ml) unterscheiden sich Inkubationen mit Akazien- und Maulbeerholz hoch signifikant von Proben mit Eichenholz und von Proben mit Kastanienholz. Im Fall der 100 l-Fasssimulation weisen auch Proben mit Eichen- und Kastanienholz hoch signifikant unterschiedliche ΔE -Werte auf.

Ergebnisse

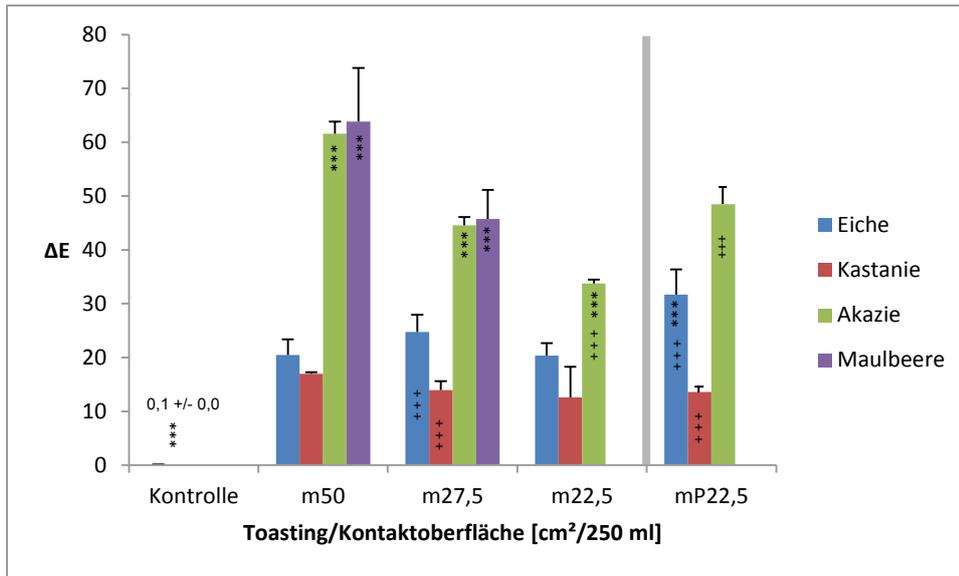


Abbildung 69: Einfluss der Kontaktfläche auf den Gesamt-Farbabstand ΔE von Ethanol 60 % v/v nach 120 Tagen Inkubation mit verschiedenen Holzarten, medium Toasting. Signifikante Unterschiede innerhalb der Holzart zwischen den Oberflächen sind wie folgt gekennzeichnet (Tukey): *** höchst signifikant (individuelles Konfidenzniveau 99,9 %), Unterschiede innerhalb der Oberfläche zwischen den Holzarten: +++ höchst signifikant (individuelles Konfidenzniveau 99,9 %). Nicht eingetragen: Hochsignifikanter Unterschied zwischen EmP22,5 zu Em22,5.

8.5.4 Variation der Inkubationstemperatur

Kühlraumtemperatur führt zu verringerter Färbung des Extraktionsmittels, sowohl bei Proben mit Eichenholz (-33,2 %) als auch mit Kastanienholz (-36,8 %; Abb. 70). Die von der Temperatur verursachten Unterschiede sind nicht signifikant.

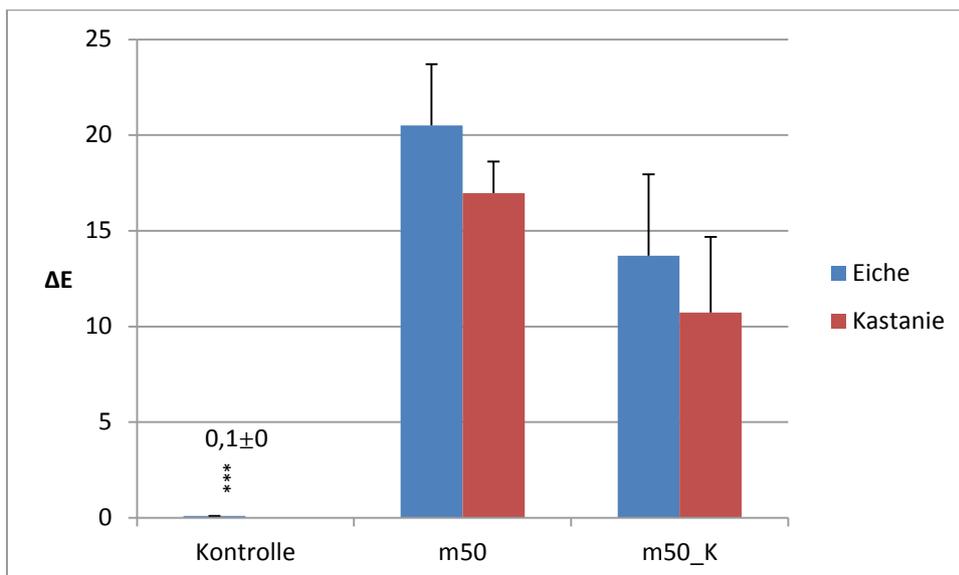


Abbildung 70: Einfluss der Inkubationstemperatur auf den Gesamt-Farbabstand ΔE von Ethanol 60 % v/v nach 120 Tagen Inkubation mit Eichen- und Kastanienholz, medium Toasting, bei verschiedenen Temperaturen ($20,2 \pm 1,0$ °C (m50) vs. $3,0 \pm 0,5$ °C (m50_K)). Signifikante Unterschiede sind wie folgt gekennzeichnet (Tukey): *** höchst signifikant (individuelles Signifikanzniveau 99,9%).

8.6 Extraktion von Holzinhaltstoffen

8.6.1 Zusammenhang Menge an gelösten Holzinhaltstoffen - Farbabstand

Die im Simulationsversuch durchgeführten Variationen, also die verschiedenen Hölzer, Toastingstufen, Oberflächen-Volumenverhältnisse und Temperaturen sowie die Mehrfachextraktion führen zu signifikanten Unterschieden in der Menge der extrahierten Holzinhaltstoffe. Die ermittelten Trockenrückstände sind in Tabelle 35 dargestellt.

Geringfügige Schwankungen im Gewicht der eingesetzten, oberflächennormierten Holzproben zeigen keinen Zusammenhang mit dem erzielten Trockenrückstand (TS) nach 120 Inkubationstagen (Abb. 71). Auch die leichteren Proben der Simulationen 100 l und 200 l Fass weichen im Wert TS nicht von Proben gleicher Holzart mit höherem Oberflächen-Volumenverhältnis ab.

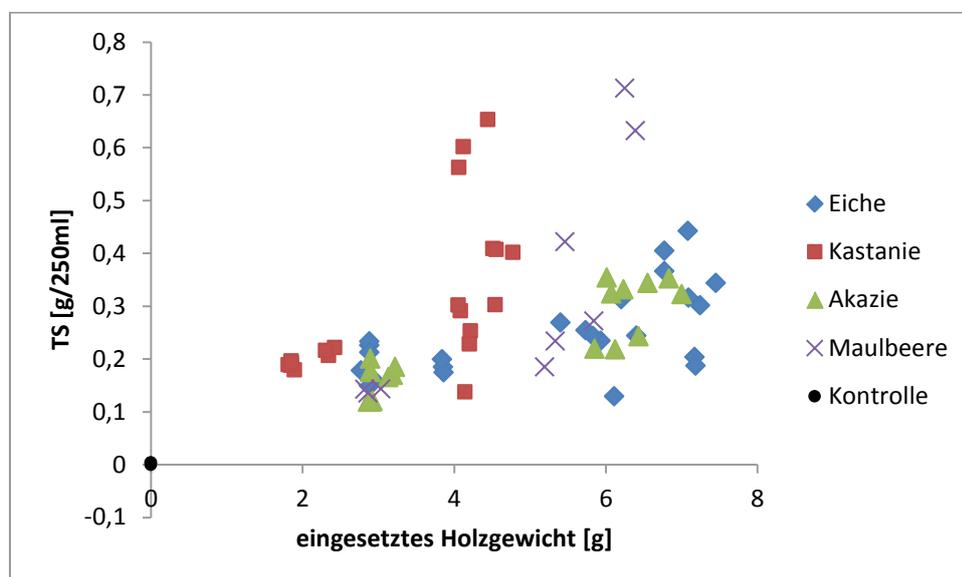


Abbildung 71: Darstellung von eingesetztem Holzgewicht der individuellen Proben und dem jeweils erreichten Trockenrückstand (TS) nach 120 Inkubationstagen in Ethanol 60 % v/v.

Die Menge an insgesamt gelösten Holzinhaltstoffen (HIS) beeinflusst erwartungsgemäß den erreichten Gesamtfarbabstand ΔE (Abb. 72). Aufgrund der hohen Korrelationskoeffizienten R^2 der Ausgleichsgeraden der Proben mit Eichen-, Kastanien- und Maulbeerholz (alle Toastingstufen) kann von einem linearen Zusammenhang ausgegangen werden. Bei Akazienholz trifft dies nur zu, wenn das Toasting berücksichtigt wird, vgl. Tab. 36.

Werden ein und dieselben Holzproben von Eichen- und Kastanienholz (Toastingstufe medium und medium plus) mehrfach inkubiert, ist dieser Zusammenhang bis auf die Probe Em50 noch klarer ausgeprägt und es werden Korrelationskoeffizienten bis 99,5 % bei Km+50 für die lineare Regression erzielt (Abb. 73, Tab. 37).

Ergebnisse

Tabelle 35: Vergleich der Mengen an gelösten Holzinhaltsstoffen (Trockenrückstand [g/l]) und statistische Auswertung (Tukey) mit $\alpha \leq 5\%$. Vergleich aller Proben: Varianten, die in der Spalte „Gruppierung“ keinen gemeinsamen Buchstaben haben, unterscheiden sich höchst signifikant (individuelles Konfidenzintervall 99,99%); Vergleich innerhalb der Holzart und gegen die Kontrolle: Varianten, die keinen gemeinsamen Kleinbuchstaben haben, unterscheiden sich hoch signifikant (Maulbeerholz, ind. Konfidenzintervall 98,7 %) bzw. höchstsignifikant (Eichen-, Kastanien-, Akazienholz, ind. Konfidenzintervall 99,9 %).

Eiche	Kastanie	Akazie	Maulbeere	TS [g/l]	Gruppierung
	Km+50 a			2,4233	A
			M--50 a	2,3550	A
	K--50 b			1,6233	B
Ef50 a				1,6183	B
		A--50 a		1,3575	B C
		Am50 a		1,3458	B C D
E--50 b				1,2808	B C D E
	Km50 c			1,1283	C D E F
Em+50 b,c				1,1150	C D E F G
	Km50 I c,d			1,0200	C D E F G H
Em50 c,d				0,9617	C D E F G H I
			Mm50 b	0,9208	C D E F G H I
		Am+50 b		0,9067	D E F G H I J
EmP22,5 c,d,e				0,8950	E F G H I J
	Km50_K c,d			0,8908	E F G H I J
	Km27,5 c,d			0,8592	E F G H I J
	KmP22,5 d			0,7717	F G H I J K
Em27,5 d,e,f				0,7450	F G H I J K
	Km22,5 d			0,7408	F G H I J K
		AmP22,5 c		0,7367	F G H I J K
	Km+50 I d,e			0,6983	F G H I J K
Em50_K e,f				0,6933	F G H I J K L
		Am27,5 c		0,6933	F G H I J K L
Em+50I e,f				0,6867	G H I J K L
Em22,5 f				0,6492	H I J K L M
Em50I f				0,6225	H I J K L M N
			Mm27,5 b,c	0,5608	I J K L M N O
		Am22,5 d		0,4767	J K L M N O
	Km50II e,f			0,3758	K L M N O P
Em+50II g				0,2550	L M N O P
	Km+50II f,g			0,2442	M N O P
	Km50III f,g			0,2267	M N O P
Em50II g,h				0,2000	N O P
	Km+50III f,g			0,1717	O P
Em+50III g,h				0,1550	O P
Em50III g,h				0,1208	O P
h	g	e	c	0,0083	P
Kontrolle ohne Holz					

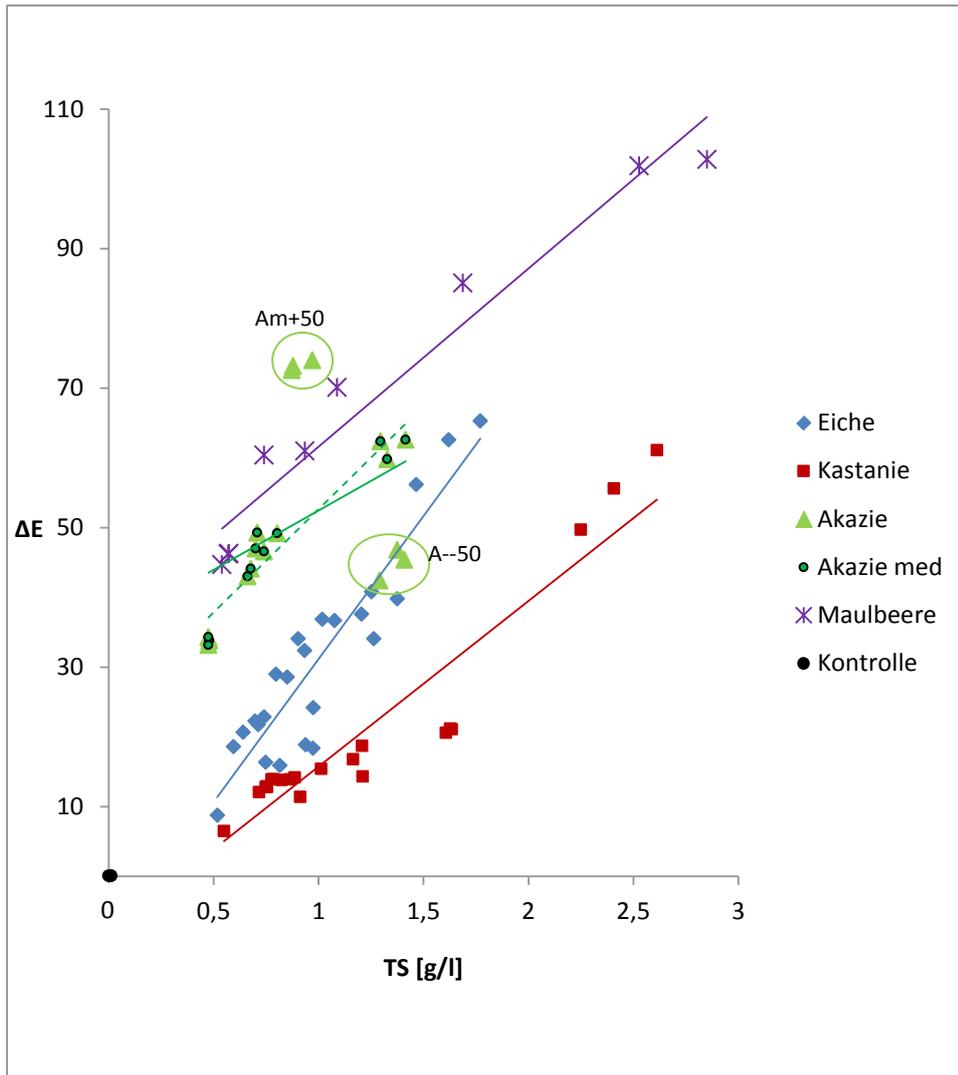


Abbildung 72: Farbabstand ΔE nach 120 Tagen Inkubation von Ethanol 60 % v/v mit verschiedenen Holzarten, alle eingesetzten Toastings, als Funktion vom Trockenrückstand (TS).

Tabelle 36: Bestimmtheitsmaße der Ausgleichsgeraden zu Abb. 72. Farbabstand ΔE nach 120 Tagen Inkubation von Ethanol 60 % v/v mit verschiedenen Holzarten, alle eingesetzten Toastings, als Funktion vom Trockenrückstand.

Holzart	Eiche	Kastanie	Akazie (durchgezogene Linie = alle Toastings)	Akazie med (gestrichelte Linie = Toasting medium)	Maulbeere
Bestimmtheits- maß R^2	0,8480	0,8876	0,1918	0,9201	0,9509

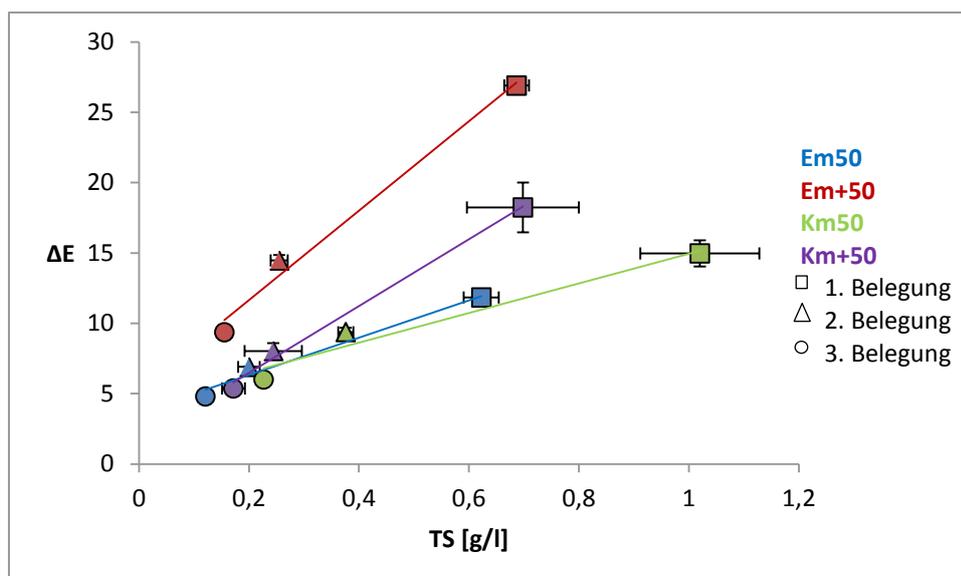


Abbildung 73: Bewirkter Farbabstand ΔE nach jeweils 30 Inkubationstagen von Ethanol 60 % v/v als erste, zweite und dritte Belegung in Abhängigkeit vom erreichten Trockenrückstand (TS) mit Eichen- und Kastanienholz der Toastinggrade medium und medium plus.

Tabelle 37: Funktionsgleichung und Bestimmtheitsmaße innerhalb einer Holzart zu Abb. 73:

Bewirkter Gesamtfarbabstand ΔE nach jeweils 30 Inkubationstagen von Ethanol 60 % v/v als erste, zweite und dritte Belegung in Abhängigkeit vom erreichten Trockenrückstand (TS) mit Eichen- und Kastanienholz der Toastinggrade medium und medium plus.

Holz	Em50	Em+50	Km50	Km+50
Funktionsgleichung $\Delta E=f(TS)$	$\Delta E = 13,241TS+3,6809$	$\Delta E = 31,73TS+5,312$	$\Delta E = 10,523TS+4,4202$	$\Delta E = 23,731TS+1,7309$
R^2	0,79783	0,9882	0,9594	0,9951

8.6.2 Zusammenhang Menge an gelösten Holzinhaltstoffen - pH-Wert

Betrachtet man den pH-Wert der Inkubationen, so ist auch hier eine Korrelation mit dem Trockenrückstand von Proben mit Eichen- und Kastanienholz (alle Toastingstufen) und Akazie medium Toasting erkennbar (Abb. 74, Tab. 38). Im Fall von Maulbeerholz lässt sich ein Zusammenhang von pH-Wert und TS nicht belegen.

Insgesamt sinkt der pH-Wert des Ethanols durch den Holzkontakt deutlich ab, wobei die Änderungen innerhalb der ersten 3-4 Inkubationswochen eintreten. Diese pH-Wertänderung ist einerseits von Essigsäure verursacht, die während des Toastingprozesses durch thermische Zersetzung von Hemizellulose abgespalten und wie andere HIS während der Probeninkubation aus dem Holz extrahiert wird [178]. Zum anderen reagieren phenolische Substanzen sauer, was sich im dem vorliegenden Medium ohne Pufferkapazität auf den pH-Wert auswirkt und diesen erniedrigt [136].

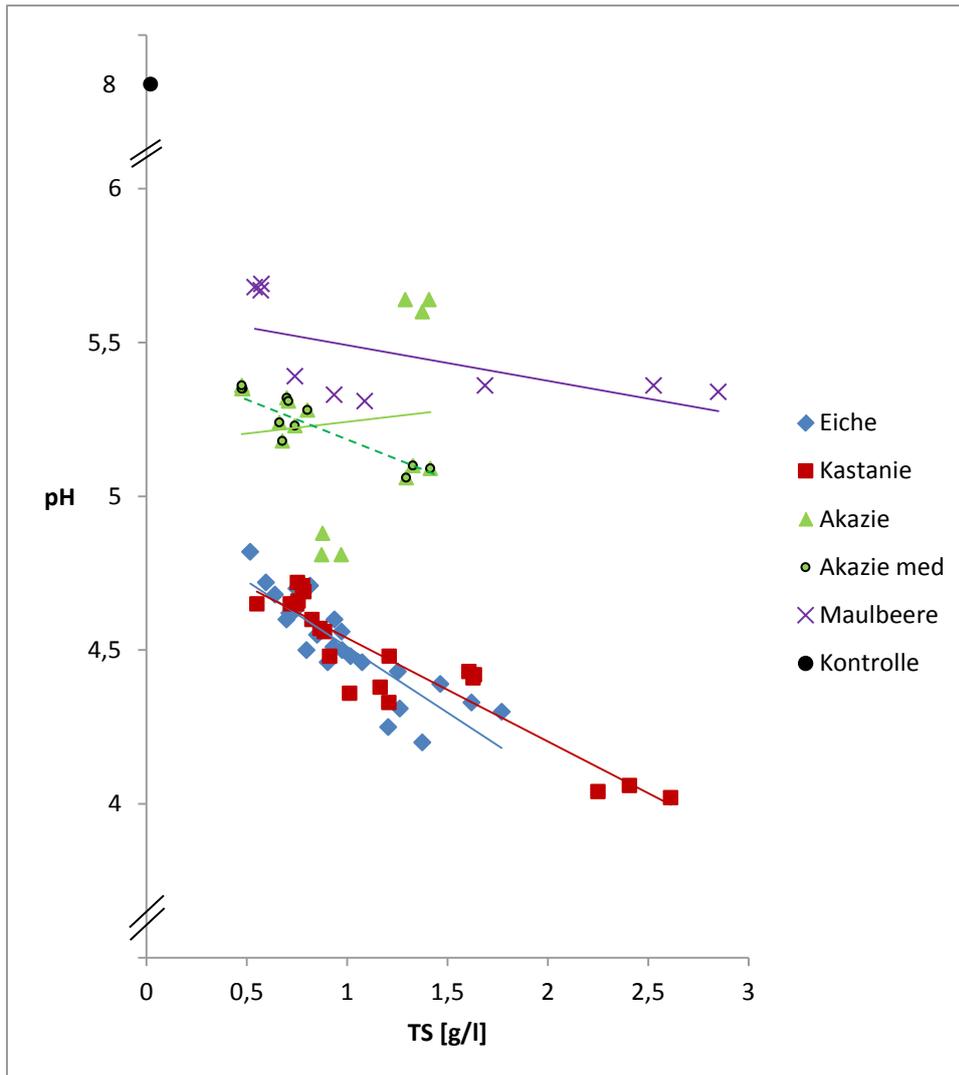


Abbildung 74: pH-Wert von Ethanol 60 % v/v nach 120 Tagen Inkubation mit verschiedenen Holzarten (alle eingesetzten Toastings, alle eingesetzten Oberflächen) in Abhängigkeit vom Trockenrückstand (TS).

Tabelle 38: Bestimmtheitsmaße der Ausgleichsgeraden in Abb. 74. pH-Wert von Ethanol 60 % v/v nach 120 Tagen Inkubation mit verschiedenen Holzarten (alle eingesetzten Toastings, alle eingesetzten Oberflächen) in Abhängigkeit vom Trockenrückstand (TS).

Holzart	Eiche	Kastanie	Akazie (durchgezogene Linie = alle Toastings)	Akazie med (gestrichelte Linie = Toasting medium)	Maulbeere
Bestimmtheits- maß R^2	0,7502	0,862	0,0105	0,8382	0,3708

Die Beziehung zwischen bewirktem Gesamtfarbabstand ΔE und dem jeweiligen pH-Wert zeigt Abbildung 75 und Tabelle 39. Steigende ΔE gehen bei Verwendung von Eichen-, Kastanien- und Akazienholz mit niedrigeren pH-Werten einher, wobei die niedrigen Bestimmtheitsmaße die

Eingeschränktheit des Zusammenhangs aufzeigen. Inkubationen mit Maulbeerholz, 50 cm²/250 ml, erreichen sehr unterschiedliche Farbabstände bei praktisch identischen pH-Werten. Eine Scheinkorrelation entsteht durch den höchsten pH-Wert der 100 Liter Fass-Simulation medium Toasting mit im Mittel pH 5,7.

Bei Akazienholzkubationen fällt die starke Abhängigkeit des pH vom Toasting auf. Die Ansätze mit ungetoastetem Holz haben im Vergleich den höchsten pH-Wert von 5,6 nach 120 Tagen und die Ansätze medium plus Toasting die niedrigsten pH-Werte von 4,8. Es ist noch zu klären, ob der pH-Wert auch über die o.g. Abhängigkeit von der Konzentration an gelösten HIS hinaus Einfluss auf die Farbe ausübt.

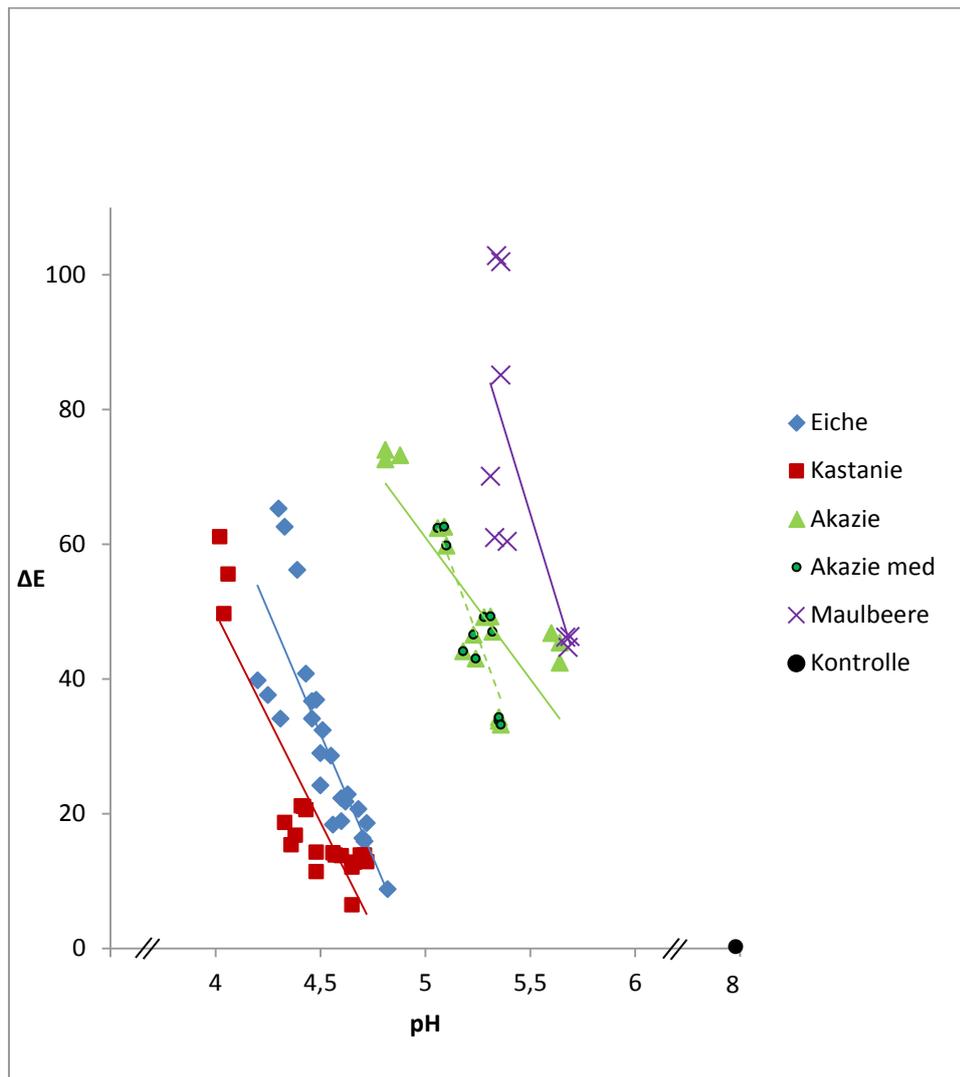


Abbildung 75: Bewirkter Farbabstand ΔE nach 120 Tagen Inkubation von Ethanol 60 % v/v mit verschiedenen Holzarten (alle eingesetzten Toastings, alle eingesetzten Oberflächen) als Funktion vom pH-Wert.

Tabelle 39: Bestimmtheitsmaße der Ausgleichsgeraden in Abb. 75. Bewirkter Farbabstand ΔE nach 120 Tagen Inkubation von Ethanol 60 % v/v mit verschiedenen Holzarten (alle eingesetzten Toastings, alle eingesetzten Oberflächen) als Funktion vom pH-Wert.

Holzart	Eiche	Kastanie	Akazie (durchgezogene Linie = alle Toastings)	Akazie med (gestrichelte Linie = Toasting medium)	Maulbeere
Bestimmtheits- maß R^2	0,6572	0,7913	0,6347	0,7716	0,5478

Der Holzkontakt erniedrigt in allen Versuchen den pH-Wert höchst signifikant im Vergleich zur Kontrolle (Tab. 40). Mit Ausnahme der Ansätze mit Akazienholz medium plus getoastet induzieren alle weiteren Inkubationen mit Akazienholz und alle Inkubationen mit Maulbeerholz höchstsignifikant geringere pH-Wertabsenkungen als bei Raumtemperatur gelagerte Eichen- und Kastanienholzkubationen in Erstbelegung. Innerhalb der gleichen Holzart bestehen hochsignifikante (Maulbeerholz) bis höchstsignifikante (Eichen-, Kastanien- und Akazienholz) pH-Wertunterschiede. Den niedrigsten pH-Wert aller Vergleiche wies der Ansatz Km+50 auf.

Ergebnisse

Tabelle 40: Vergleich der pH-Werte (21 °C) nach Versuchsende (120 bzw. 30 Tage) und statistische Auswertung (Tukey) mit $\alpha \leq 5\%$. Vergleich aller Proben: Varianten, die in der Spalte „Gruppierung“ keinen gemeinsamen Buchstaben haben, unterscheiden sich höchst signifikant (individuelles Konfidenzintervall 99,99 %); Vergleich innerhalb der Holzart und gegen die Kontrolle: Varianten, die keinen gemeinsamen Kleinbuchstaben haben, unterscheiden sich hoch signifikant (Maulbeerholz, ind. Konfidenzintervall 98,7 %) bzw. höchstsignifikant (Eichen-, Kastanien-, Akazienholz, ind. Konfidenzintervall 99,9 %).

Eiche	Kastanie	Akazie	Maulbeere	pH-Wert	Gruppierung
Kontrolle ohne Holz				8,1	A
a	a	a	a		
Em50 II b				6,2	B
Em+50 II b				6,1	B C
	Km50 II b			6,1	B C
Em50 III b,c				5,8	C D
			Mm27,5 I b	5,7	D E
		A--50 b		5,6	D E F
	Km50 III c			5,6	D E F
	Km+50 II d			5,5	D E F G
Em+50 III c				5,4	D E F G H
			M--50 c	5,4	E F G H
		Am22,5 c		5,4	E F G H
			Mm50 c	5,3	E F G H
		AmP22,5 c		5,3	F G H
	Km+50 III e			5,2	G H
		Am27,5 d		5,2	G H
		Am50 e		5,1	H I
		Am+50 f		4,8	I J
Em50 K d				4,7	I J K
	KmP22,5 f			4,7	J K L
Em22,5 d,e				4,7	J K L M
Em50 I d,e				4,7	J K L M
	Km22,5 f,g			4,7	J K L M
	Km27,5 g,h			4,6	J K L M N
Em27,5 d,e				4,6	J K L M N
Em50 d,e				4,6	J K L M N
	Km50 K h			4,5	J K L M N
Em+50 I d,e				4,5	J K L M N
EmP22,5 d,e				4,5	J K L M N
Em+50 d,e				4,5	J K L M N
	K--50 i			4,4	J K L M N
	Km+50 I i,j			4,4	L M N O
	Km50 i,j			4,4	M N O
Ef50 d,e				4,3	M N O
	Km50 I j			4,3	N O
E--50 e				4,3	N O
	Km+50 k			4,0	O

8.7 Farbänderungen ethanolischer Holzextrakte durch pH-Änderung

Die Auswirkungen der Holzvorbehandlung auf die resultierenden pH-Werte der Ansätze mit Ethanol und die Zusammenhänge von sinkenden pH-Werten mit steigenden Farbabständen legen eine genauere Betrachtung des Einflusses des pH-Wertes auf die Farbe von Holzextrakten nahe. Dafür wurde nach Abschluss der 120 tägigen Holzinkubation mit ethanolischer Lösung (60 % v/v) der pH-Wert der Ansätze mit bis zu 1,5 vol% 0,1 m NaOH angehoben. Es resultieren daraus pH-Änderungen zwischen 2,2 (Akazienholzextrakt) und 4,2 (Maulbeerholzextrakt) (Abb. 76).

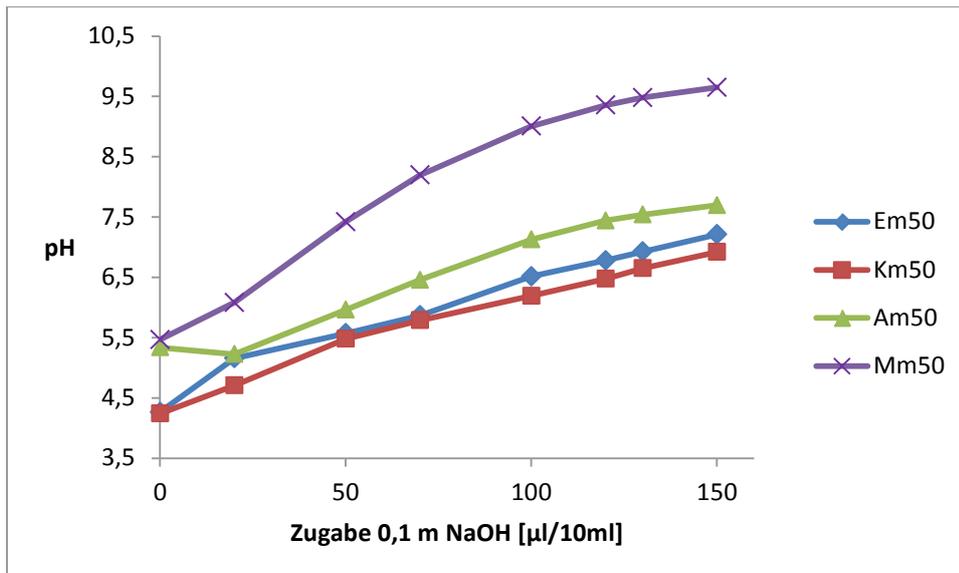


Abbildung 76: pH-Änderung von mit Holz inkubiertem Ethanol, 60% v/v, 120 Tage, durch Zugabe von 0,1m NaOH (Mittelwerte, n=2)

Durch den Holzkontakt besitzen die ethanolischen Extrakte bereits erniedrigte pH-Werte im Vergleich zu originärem Lösungsmittel. Durchgeführte Orientierungsversuche mit Eichenholzextrakten zeigten nur minimale Farbänderungen durch weiteres Absenken des pH-Wertes, weshalb an dieser Stelle die Reaktionen auf pH-Werterhöhung dargestellt werden.

8.7.1 Einfluss von pH-Anhebung auf die Transmissionsspektren

Ein Shift der Transmissionsspektren in Richtung geringerer Transmission ist bei allen Holzarten und über den gesamten sichtbaren Wellenlängenbereich durch die pH-Veränderungen gegeben. Dies führt zu visuell erkennbaren Farbveränderungen und ist besonders ausgeprägt erkennbar bei den Inkubationen mit Akazien- und Maulbeerholz (Abb. 77 bis Abb. 84). Die Maulbeerholzextrakte entwickeln einen Peak bei etwa 475 nm, der im originären Extrakt nur als leichte Schulter erkennbar ist (Abb. 45). Die Zugabe gleicher Volumina H_2O verändert die Farben nicht.

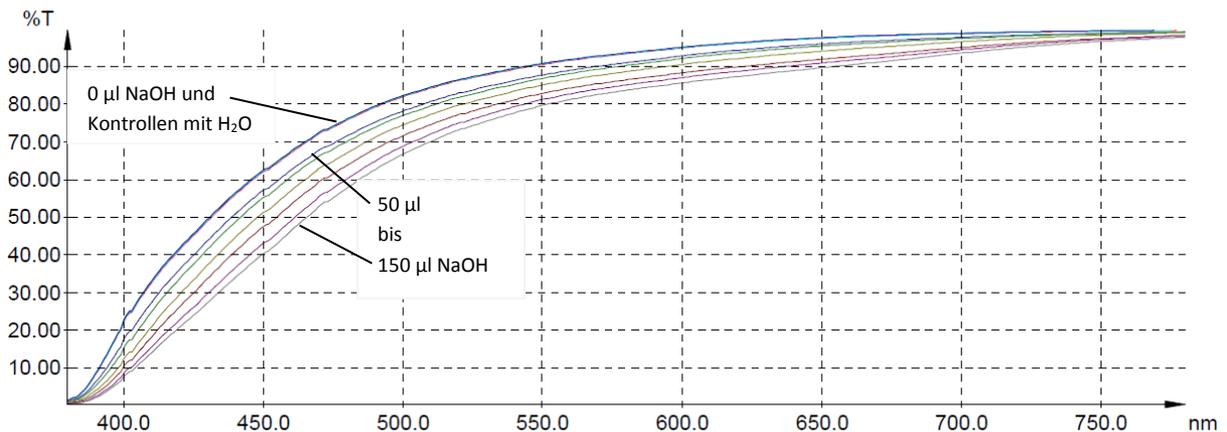


Abbildung 77: Transmissionsspektren einer exemplarischen Probe Em50 (Ethanol 60 % v/v mit Eichenholz, medium Toasting, 50 cm²/250 ml, 120 Tage) nach Zugabe von 0, 50, 70, 100, 120, 130 und 150 µl 0,1 m NaOH bzw. gleiche Mengen H₂O.



Abbildung 78: Farbveränderung der Probe Em50 durch Zugabe von 0, 100 bzw. 150 µl 0,1 m NaOH (Beleuchtung D65, 1000 lx, zentrale Schichtdicke 0,8 cm)

Ergebnisse

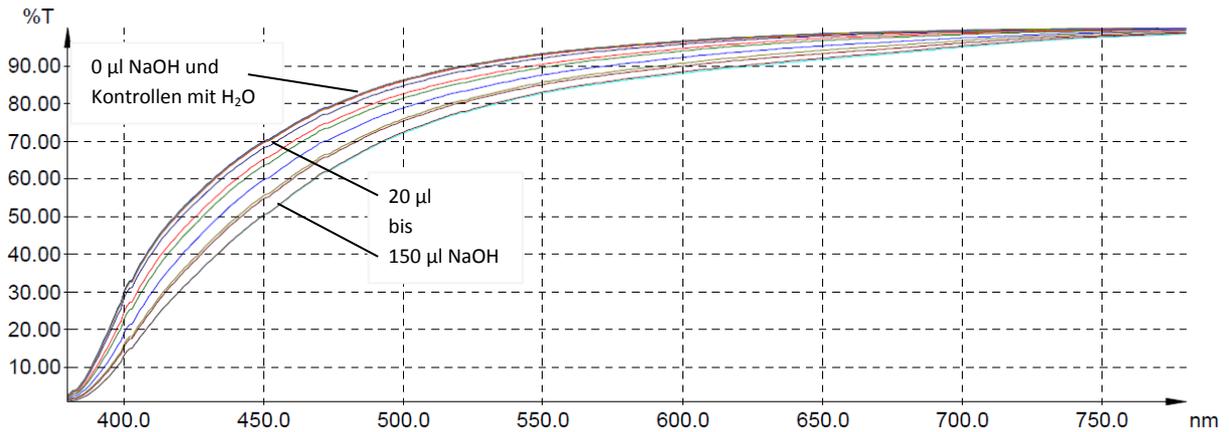


Abbildung 79: Transmissionsspektren einer exemplarischen Probe Km50 (Ethanol 60 % v/v mit Kastanienholz, medium Toasting, 50 cm²/250 ml, 120 Tage) nach Zugabe von 0, 20, 50, 70, 100, 120, 130 und 150 µl 0,1 m NaOH bzw. gleiche Mengen H₂O.

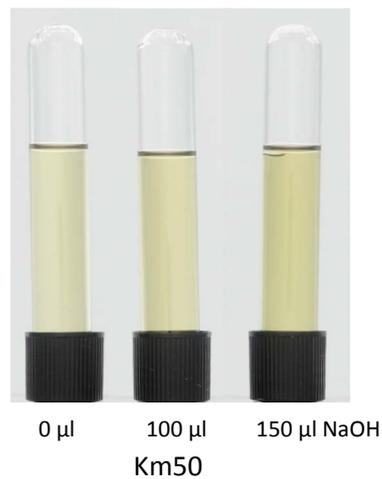


Abb. 80: Farbveränderung der Probe Km50 durch Zugabe von 0, 100 bzw. 150 µl 0,1 m NaOH (Beleuchtung D65, 1000 lx, zentrale Schichtdicke 0,8 cm).

Ergebnisse

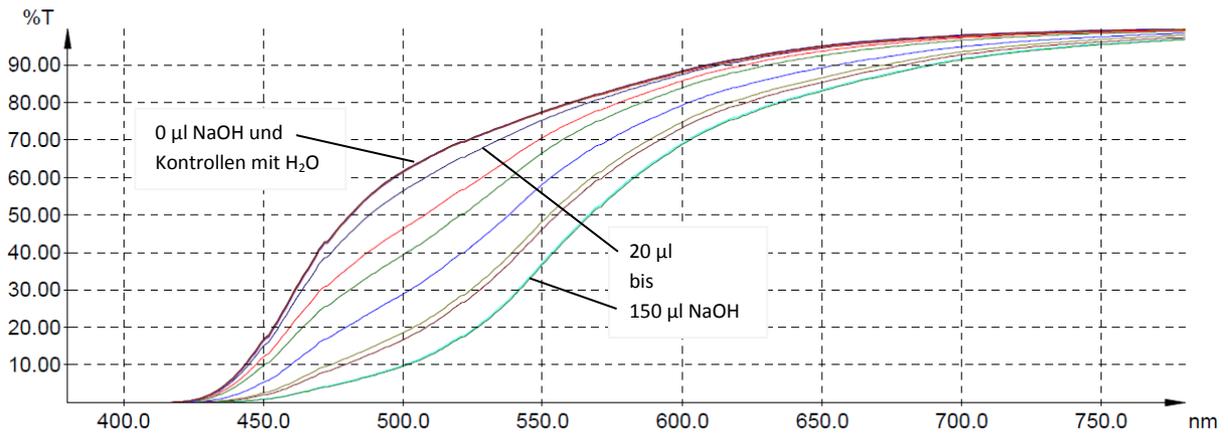


Abbildung 81: Transmissionsspektren einer exemplarischen Probe Am50 (Ethanol 60 % v/v mit Akazienholz, medium Toasting, 50 cm²/250 ml, 120 Tage) nach Zugabe von 0, 20, 50, 70, 100, 120, 130 und 150 µl 0,1 m NaOH bzw. gleiche Mengen H₂O.

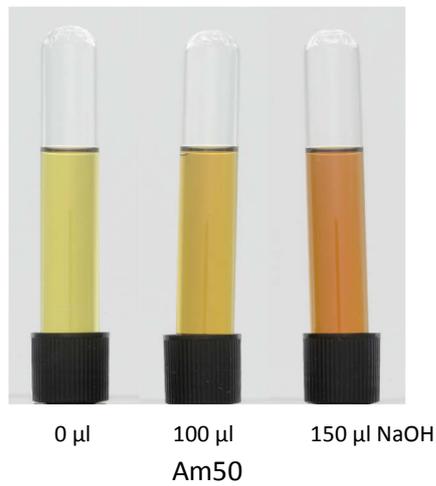


Abbildung 82: Farbveränderung der Probe Am50 durch Zugabe von 0, 100 bzw. 150 µl 0,1 m NaOH (Beleuchtung D65, 1000 lx, zentrale Schichtdicke 0,8 cm)

Ergebnisse

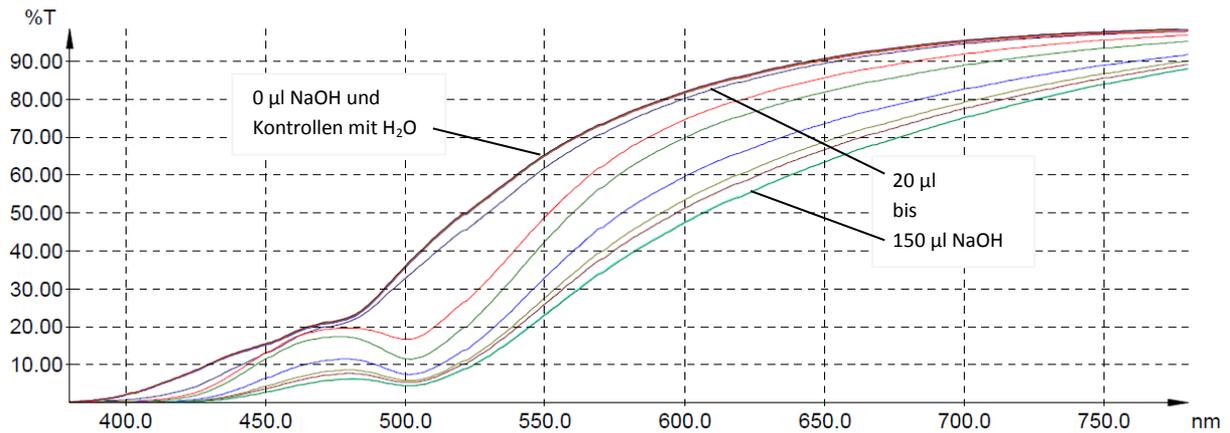


Abbildung 83: Transmissionsspektren einer exemplarischen Probe Mm50 (Ethanol 60 % v/v mit Maulbeerholz, medium Toasting, 50 cm²/250 ml, 120 Tage) nach Zugabe von 0, 20, 50, 70, 100, 120, 130 und 150 µl 0,1 m NaOH bzw. gleiche Mengen H₂O.

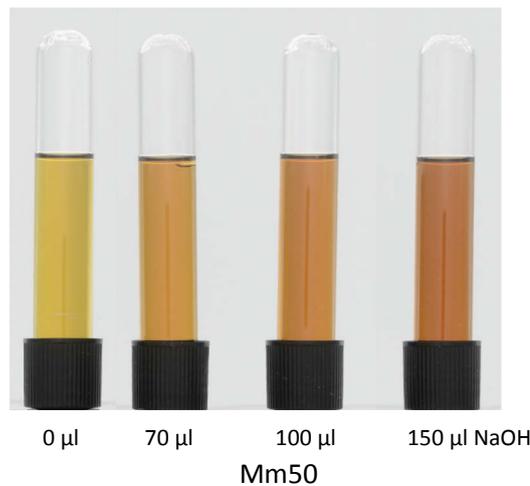


Abbildung 84: Farbveränderung der Probe Mm50 durch Zugabe von 0, 100 bzw. 150 µl 0,1 m NaOH (Beleuchtung D65, 1000 lx, zentrale Schichtdicke 0,8 cm)

8.7.2 Farbänderung durch pH-Anhebung

Wird der pH-Wert von Eichenholzextrakten von 4,3 auf 7,2 verschoben, tritt eine erhebliche Farbveränderung ein, die vorwiegend auf Veränderung des b*-Wertes zurückzuführen ist. Dieser steigt um 12,2 Einheiten an. Der a*-Wert dagegen bleibt vergleichsweise stabil und sinkt von -2,3 auf -3 ab, die Helligkeit sinkt um durchschnittlich 5,6 Einheiten. Die Farbe nach Zugabe von 150 µl 0,1 m NaOH entspricht der Farbe von Ansätzen mit Eichenholz, medium plus Toasting. Bei Inkubationen mit Kastanienholz fallen die Farbänderungen durch pH-Wertanhebung etwas geringer aus als bei Inkubationen mit Eiche. Der L*-Wert der getesteten Proben erniedrigte sich im Schnitt um 4,6 nach

Zugabe von 150 µl NaOH (0,1 m) und der b*-Wert stieg um 9,5. Auch hier zeigte sich nur eine unwesentliche Änderung im a*-Wert von +0,25 (Abb. 85 bis Abb. 89).

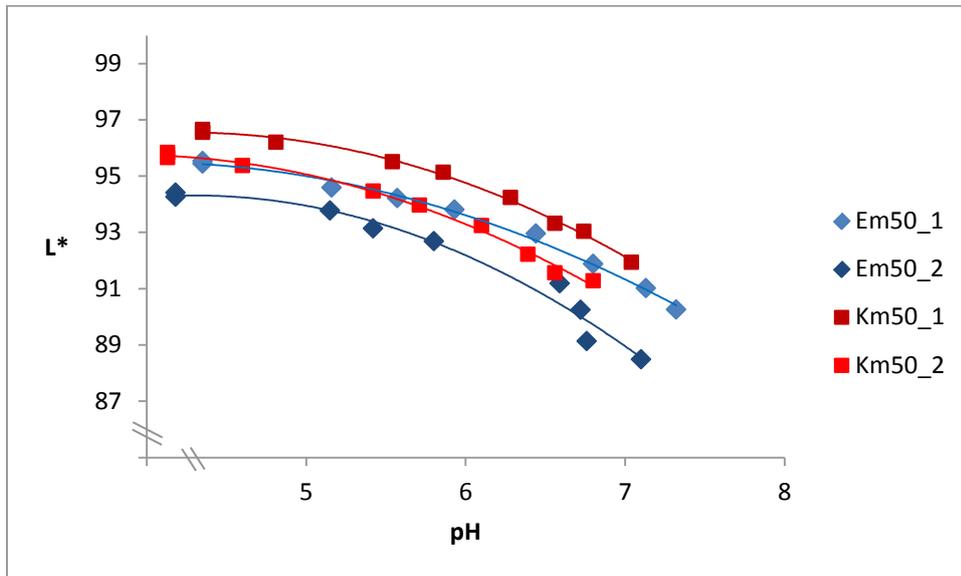


Abbildung 85: Änderung des L*-Wertes von Ethanol 60% v/v nach 120 Tagen Inkubation mit Eichen- oder Kastanienholz, medium Toasting, in Abhängigkeit vom pH-Wert.

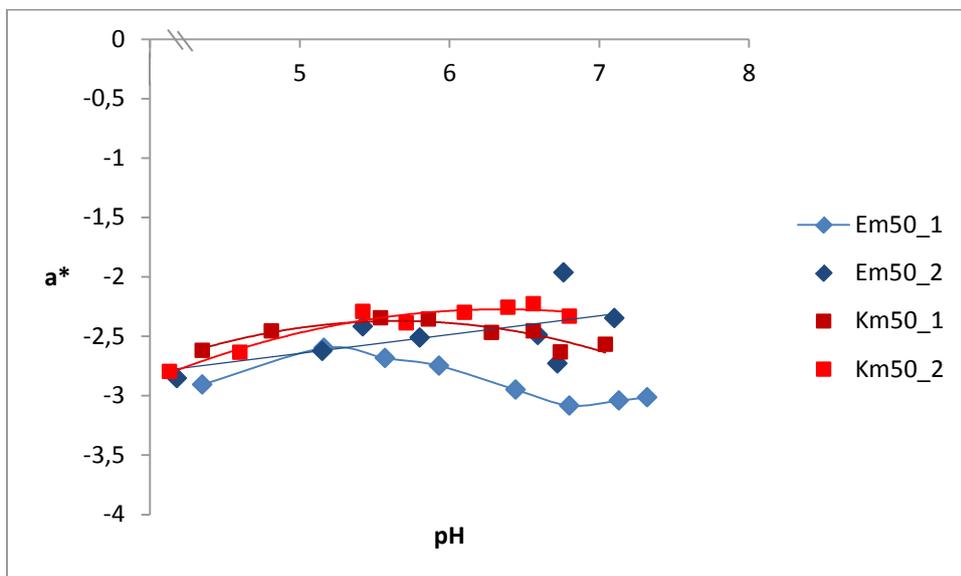


Abbildung 86: Änderung des a*-Wertes von Ethanol 60% v/v nach 120 Tagen Inkubation mit Eichen- oder Kastanienholz, medium Toasting, in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Ergebnisse

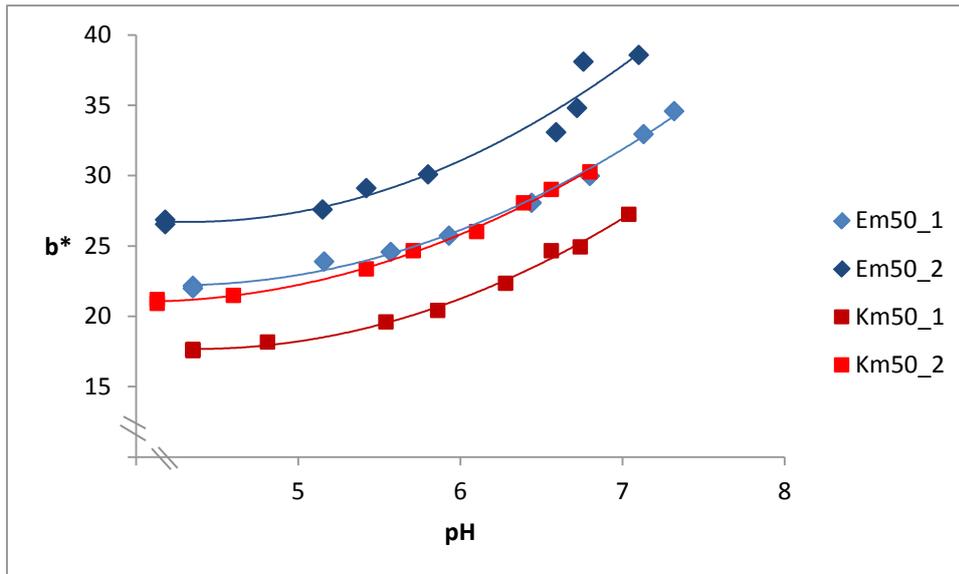


Abbildung 87: Änderung des b^* -Wertes von Ethanol 60% v/v nach 120 Tagen Inkubation mit Eichen- oder Kastanienholz, medium Toasting, in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Mit beiden Holzarten folgen die Änderungen des L^* -, des b^* - sowie ebenso des Chroma-Wertes einem polynomialen Zusammenhang zweiten Grades mit steigendem pH-Wert mit Korrelationskoeffizienten R^2 von 0,95 bis 1,00. Der Bunttonwinkel sank mit linearem Verlauf um $2,6^\circ$ (Eiche) bzw. um $3,2^\circ$ (Kastanie) bei Zugabe von $150 \mu\text{l}$ NaOH (0,1 m) mit ebenfalls sehr hohen Korrelationskoeffizienten (Abb. 89).

Unter den angewendeten Versuchsbedingungen zeigen Inkubationen mit Eichenholz eine maximale Gesamtfarbveränderung ΔE von 13,4 und diejenigen mit Kastanienholz maximal 10,6. Im Vergleich dazu erzielten diese Proben während der 120 tägigen Inkubation Veränderungen von $\Delta E = 20,5$ (Em50) bzw. $\Delta E = 17,0$ (Km50).

Ergebnisse

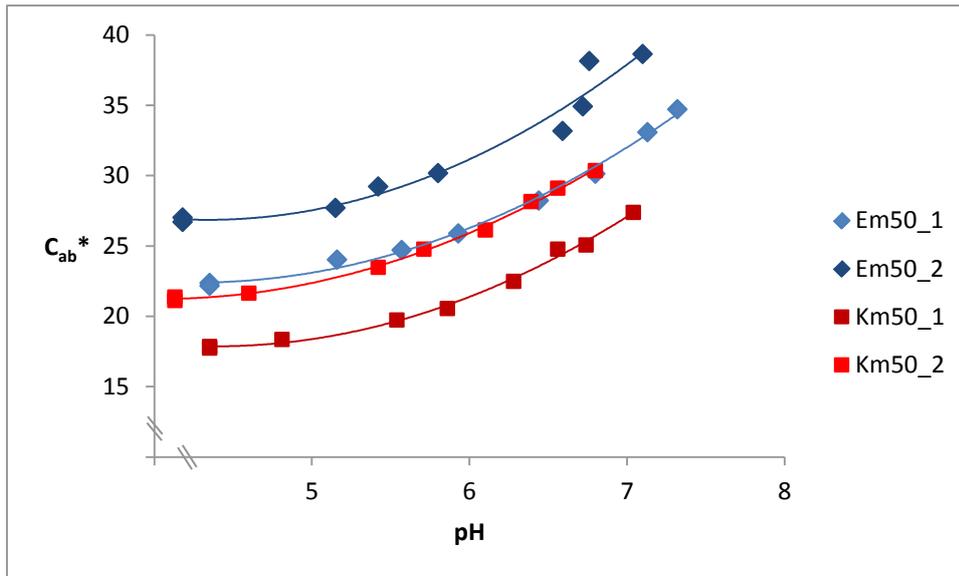


Abbildung 88: Änderung des C_{ab}^* -Wertes von Ethanol 60% v/v nach 120 Tagen Inkubation mit Eichen- oder Kastanienholz, medium Toasting, in Abhängigkeit vom pH-Wert.

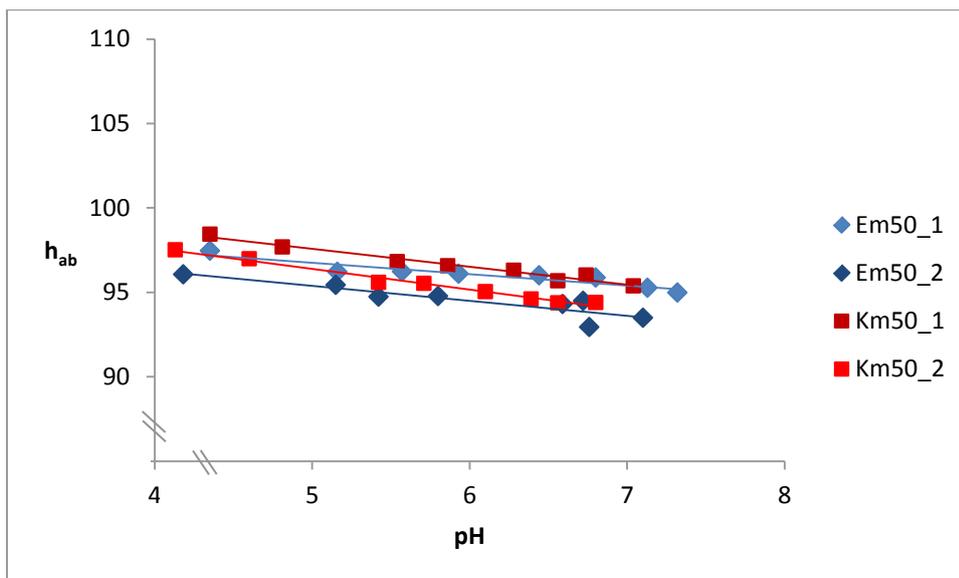


Abbildung 89: Änderung des h_{ab} -Wertes von Ethanol 60% v/v nach 120 Tagen Inkubation mit Eichen- oder Kastanienholz, medium Toasting, in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Auch die alkoholischen Extrakte von Akazien- und Maulbeerholz besitzen im getesteten pH-Wertbereich ausgeprägte halochrome Eigenschaften (Abb. 90 bis Abb. 94). Die durch Zugabe von 150 μ l NaOH (0,1 m) zu 10 ml verursachte gesamte Farbänderung ΔE beträgt bei Inkubationen mit Akazienholz durchschnittlich 45,2 und bei Ansätzen mit Maulbeerholz 31,1 und damit etwa das 3- bis 4-fache der verglichenen Inkubationen mit Eichenholz und Kastanienholz. Auch den breiter aufgefächerten Transmissionsspektren ist die stärkere Reaktion der Inkubationen mit Akazien- und Maulbeerholz zu entnehmen (vgl. Abb. 81 und Abb. 83). Ausgehend von einer bereits zu Beginn

höheren Farbigkeit der Proben verursacht die pH-Anhebung durch NaOH-Zugabe bei Inkubationen mit Akazienholz sehr deutliche, farbvertiefende Änderungen im L*-Wert (max. -18,2), im a*-Wert (max. +30,25) sowie im b*-Wert (max. 28,3), was sich entsprechend in den Polarkoordinaten Chroma C_{ab}^* und dem Bunttonwinkel äußert und auch visuell stark auffällt (Abb. 82). Die Farbwerte von Akazienholz weisen polynomiale Abhängigkeiten zweiten Grades vom pH-Wert mit sehr hohen Bestimmtheitsmaßen ($> 0,95$) auf.

Die Ansätze mit Maulbeerholz entwickeln einen Farbumschlag, der bei üblichen Lichtverhältnissen im Labor (Tageslicht und künstliche Beleuchtung) von bräunlich zu rosé beschrieben werden kann und dadurch im Vergleich zur absolut größeren Farbveränderung bei Akazienholz stärker wahrgenommen wird (vgl. Abb. 84). Dieser auffallende Wechsel im Bunttonwinkel h_{ab} ist in Abb. 94 dargestellt. Zwischen pH 6 und pH 8,5 ändert sich der Bunttonwinkel um -16° . Die Abnahme der Helligkeit L* beträgt im durchgeführten Versuch maximal 21,7, der a*-Wert steigt um bis zu 22, wohingegen die insgesamt geringere, wechselnd positive und negative Abhängigkeit des b*-Wertes vom pH zu einer Änderung des b*-Wertes von maximal 7,7 führt. Das Ausmaß der Farbveränderung aufgrund der maximalen pH-Anhebung in diesem Versuch entspricht bei der Probe des Akazienholzextraktes etwa 73 % und bei Inkubationen mit Maulbeerholz knapp 50 % derjenigen, die durch die durchgeführte Lagerung mit Holzkontakt induziert wird.

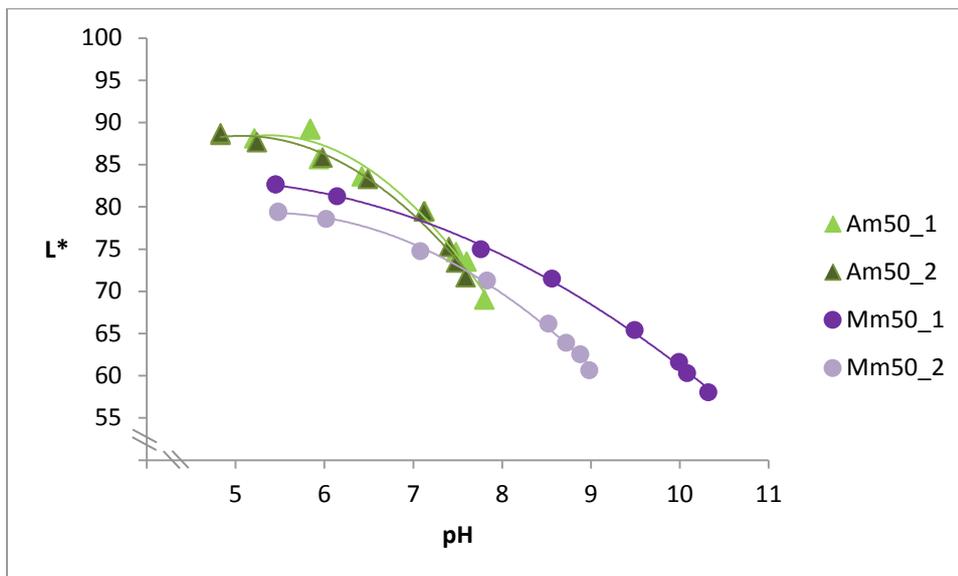


Abbildung 90: Änderung des L*-Wertes von Ethanol 60% v/v nach 120 Tagen Inkubation mit Akazien- oder Maulbeerholz, medium Toasting, in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Ergebnisse

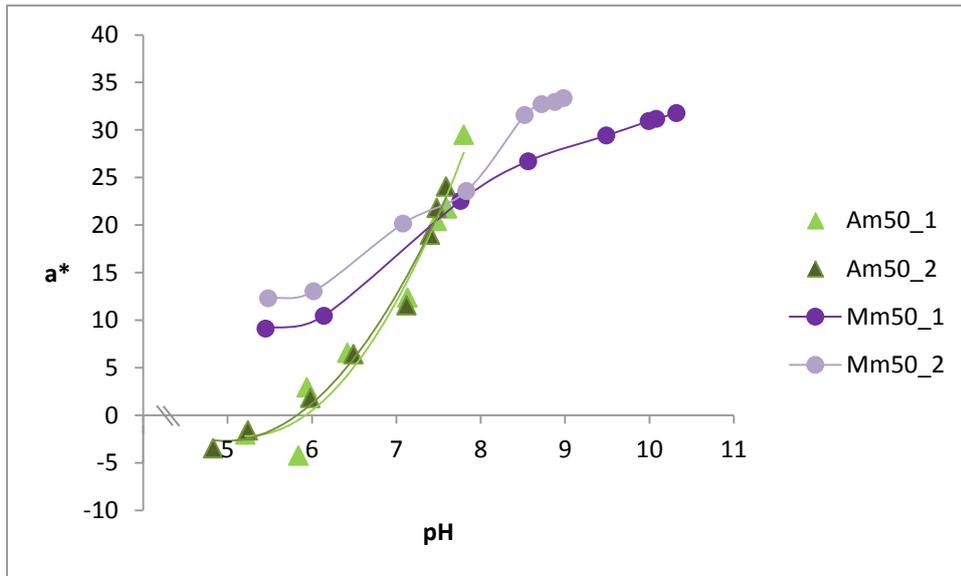


Abbildung 91: Änderung des a^* -Wertes von Ethanol 60% v/v nach 120 Tagen Inkubation mit Akazien- oder Maulbeerholz, medium Toasting, in Abhängigkeit vom pH-Wert.

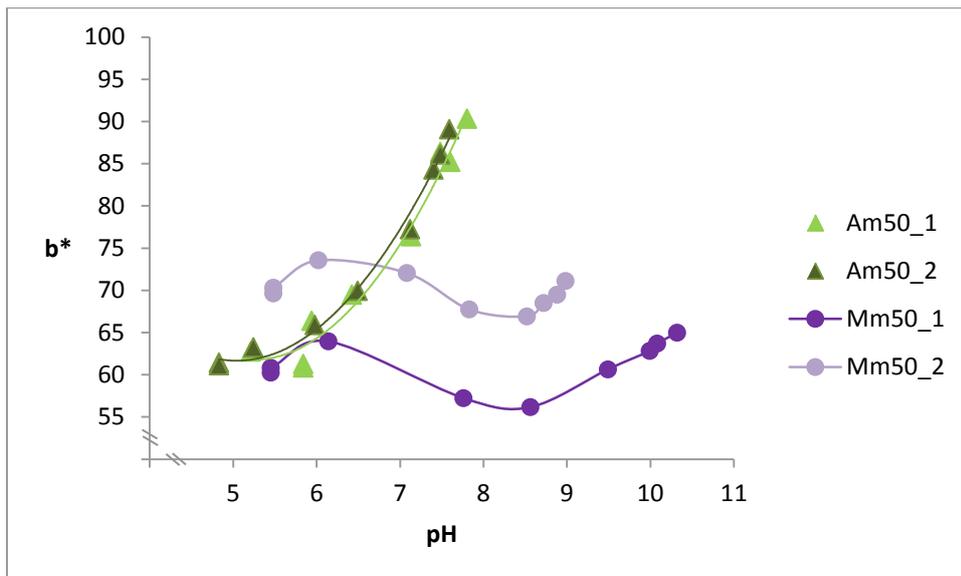


Abbildung 92: Änderung des b^* -Wertes von Ethanol 60% v/v nach 120 Tagen Inkubation mit Akazien- oder Maulbeerholz, medium Toasting, in Abhängigkeit vom pH-Wert.

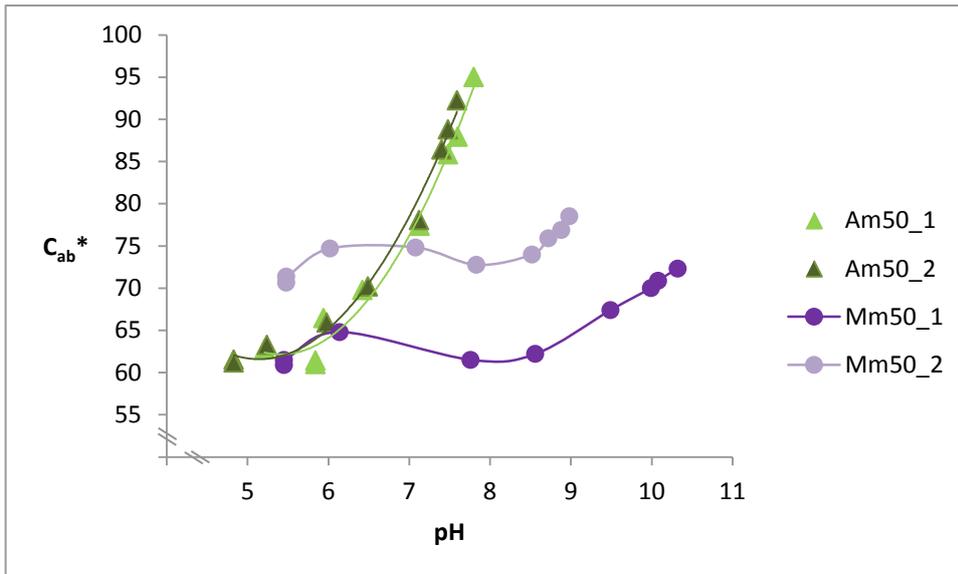


Abbildung 93: Änderung des C_{ab}^* -Wertes von Ethanol 60% v/v nach 120 Tagen Inkubation mit Akazien- oder Maulbeerholz, medium Toasting, in Abhängigkeit vom pH-Wert.

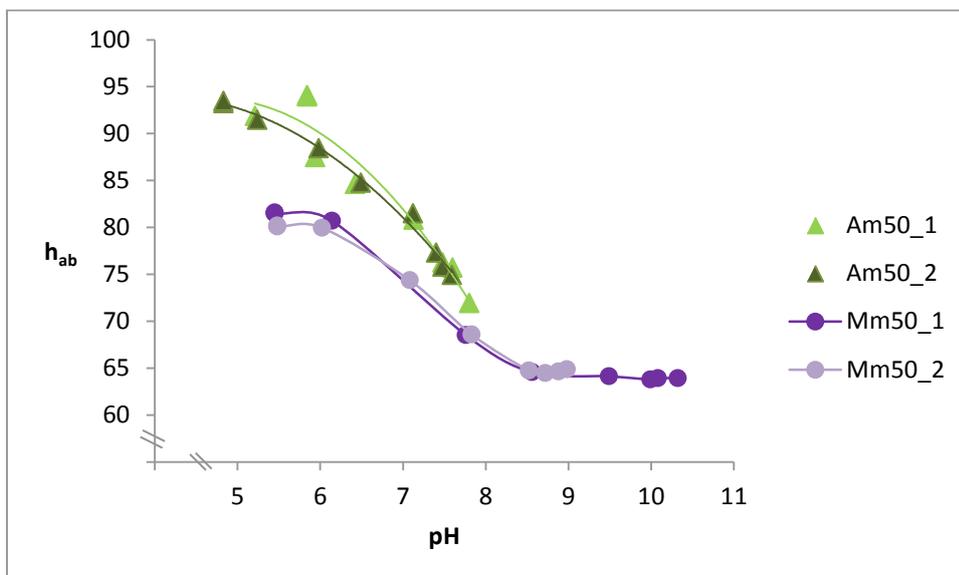


Abbildung 94: Änderung des L^* -Wertes von Ethanol 60% v/v nach 120 Tagen Inkubation mit Akazien- oder Maulbeerholz, medium Toasting, in Abhängigkeit vom pH-Wert.

8.8 Einfluss der Holztränkung auf die Extraktion von Holzinhaltstoffen

Anhand von Ergebnissen aus Versuch 1 (s. Tab. 7, Versuchsplan 1) soll die Kinetik der Holztränkung als Voraussetzung für die Extraktion farbwirksamer HIS untersucht werden.

Es zeigt sich, dass nur bei den Inkubationen mit Eiche ein proportionaler Zusammenhang zwischen der Tränkung des Holzes und dem extrahierten TS angenommen werden kann, siehe Abb. 95. Durch Vergleich mit Abb. 96 bestätigt sich, dass das Lösungsverhalten von Inhaltsstoffen aus den

Holzstücken bei Kastanien-, Akazien- und Maulbeerholz durch weitere, individuelle Randbedingungen beeinflusst ist, da innerhalb der Holzart ähnliche TS bei unterschiedlicher Flüssigkeitsaufnahme erreicht werden. Auch die zeitliche Abhängigkeit der Flüssigkeitsaufnahme spiegelt sich hier nicht wie bei Eichenholz in stetig steigenden TS der jeweiligen Proben wider.

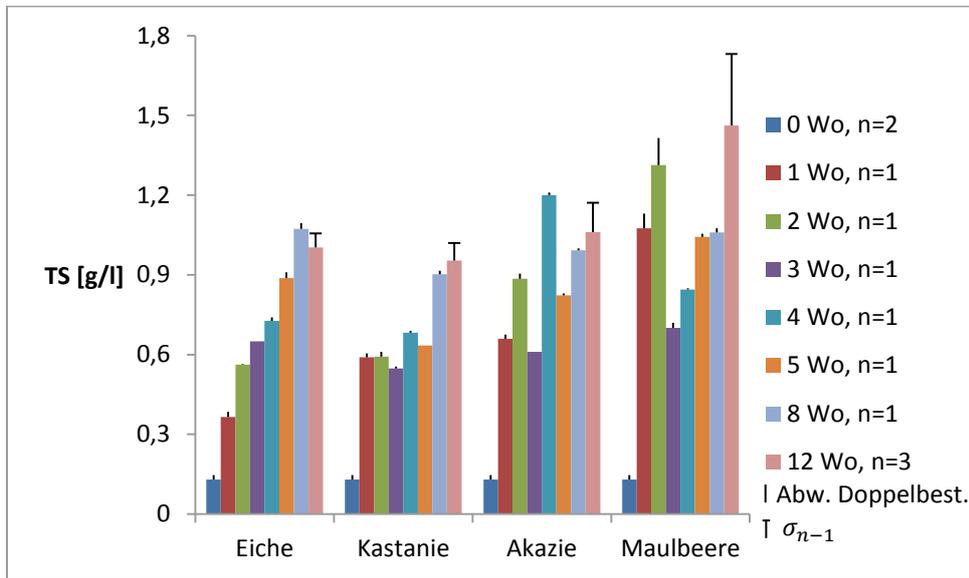


Abbildung 95: Trockenrückstand (TS) von inkubiertem Apfeldestillat (60% v/v Ethanol) in Abhängigkeit von der Inkubationsdauer in Wochen (Wo) und dem eingesetztem Holz (50 cm²/250 ml, medium Toast). Der TS von Apfeldestillat ohne Holz Zugabe (Startwert 0 Wochen) beträgt im Mittel 0,129 g/l.

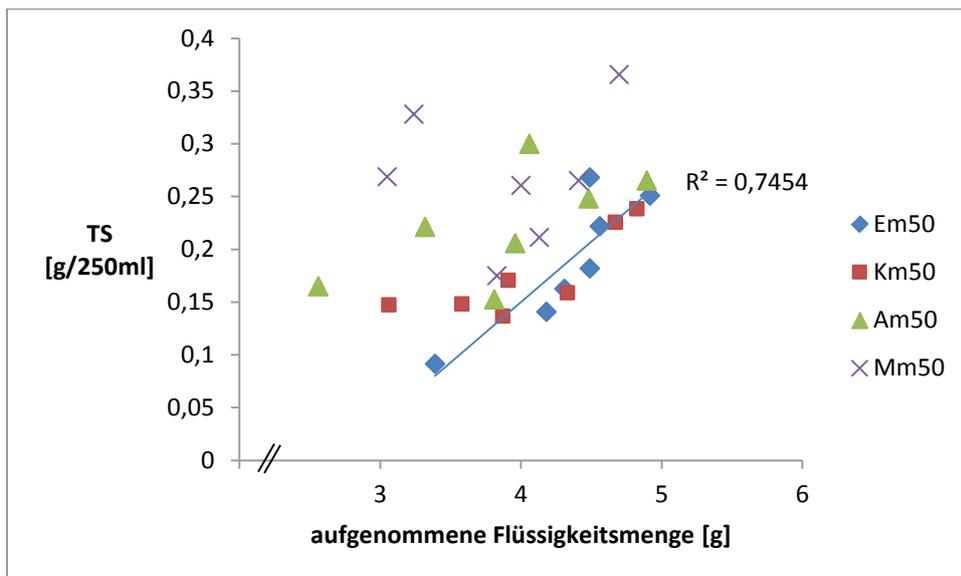


Abbildung 96: Extrahierter Trockenrückstand von mit Holz inkubierten Apfeldestillat pro Ansatz [g/250ml] in Abhängigkeit von der durch das Holz (50 cm²/250 ml, medium Toast) aufgenommenen Flüssigkeitsmenge [g].

Aus der zeitlichen Änderung des Flüssigkeitsgehaltes der Hölzer im Laufe der Inkubation mit Apfeldestillat lässt sich die Penetration der Flüssigkeit in die Holzmatrix in verschiedene Phasen einteilen (Abb. 98). Der Schnittpunkt der Geraden liegt bei $Vt = 3,37$, d.h. nach durchschnittlich 11,3 Tagen sind die Kapillaren der Hölzer gesättigt und es beginnen sich die Holzporen mit Obstdestillat zu füllen. Betrachtet man die Holzarten getrennt (Abb. 97), so zeigt Akazie eine von den anderen drei Holzarten abweichende, langsamere Kapillartränkung. Der Übergang zur Porenfüllung findet bei Akazie rechnerisch nach 18,4 Tagen statt wohingegen dieser bei Maulbeere und Kastanie nach 8,9 Tagen und bei Eiche nach 12,7 Tagen eintritt. Diese Ergebnisse basieren auf einer Probe pro Holzart und pro Messzeitpunkt und sind daher trotz hoher Bestimmtheitsmaße der Ausgleichsgeraden (nicht eingezeichnet) unter gewissem Vorbehalt zu betrachten.

Die nach 120 Tagen erreichte theoretische Porenfüllung der Hölzer des Simulationsversuchs mit ethanologischer Lösung (Versuchsplan 2) zeigt ebenfalls spezifische Unterschiede zwischen den Holzarten auf und lässt eine signifikante Verlangsamung der Flüssigkeitsmigration im Holz durch erniedrigte Lagerungstemperatur erkennen (Tab. 41). Die Poren des Eichenholzes sind im Schnitt zu 80 % mit ethanologischer Lösung gefüllt und damit im Vergleich der verwendeten Hölzer zum geringsten, diejenigen des Kastanienholzes zu 93 % und somit zum höchsten Prozentsatz gefüllt. Das Toasting beeinflusste die Tränkung nicht bei Eichen- und Maulbeerholz. Ungetoastetes Kastanien- und Akazienholz weist eine signifikant höhere (Kastanie) bzw. signifikant niedrigere (Akazie) theoretische Porenfüllung auf als die anderen Toastingstufen der Hölzer.

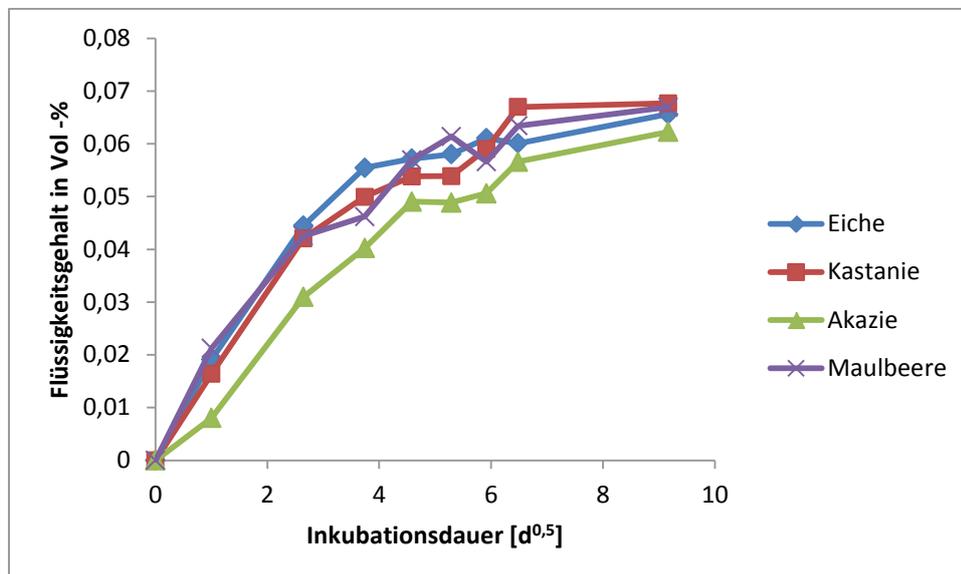


Abbildung 97: Tränkungsverhalten der im Simulationsversuch mit Apfeldestillat eingesetzten Hölzer. Der Berechnung des Flüssigkeitsgehaltes in Volumenprozent wurde das Volumen der Hölzer vor dem Beginn der Inkubation zugrunde gelegt.

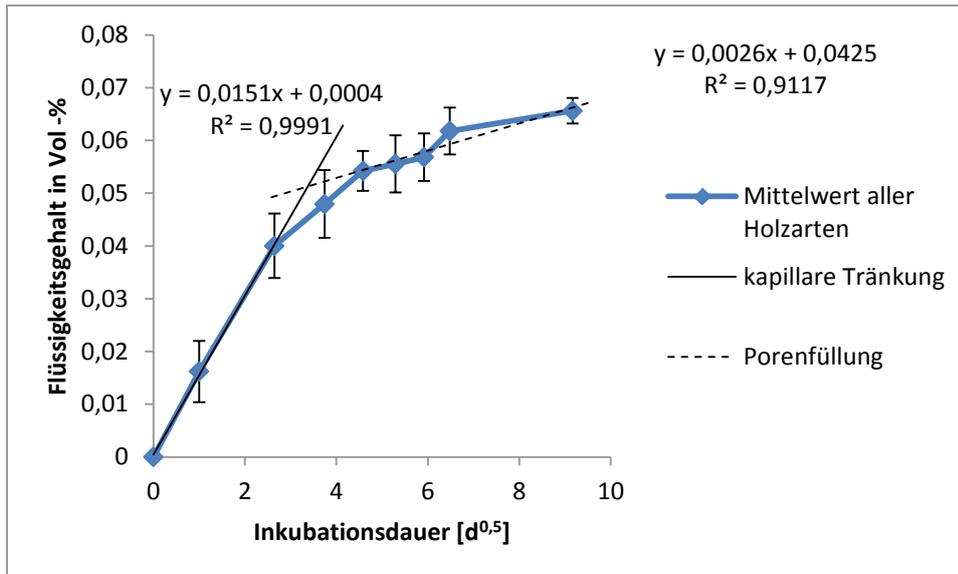


Abbildung 98: Flüssigkeitsaufnahme in Volumenprozent durch die im Simulationsversuch mit Apfeldestillat eingesetzten Holzstücke, gemittelt, n=4 bzw. n=12 (Tag 84).

Tabelle 41: Theoretische Füllung der Holzporen nach 120 Tagen Inkubation der Hölzer in 60 % v/v Ethanol in [%] ± Standardabweichung, *** hochsignifikanter ($\alpha=0,001$) bzw. ** signifikanter ($\alpha=0,01$) Unterschied zwischen den Holzarten (RT), *** hochsignifikanter Unterschied der gekühlten Ansätze im Vergleich zu RT-Inkubationen innerhalb der Holzart, simultanes Konfidenzniveau (Tukey) 99,99%, Toastingstufen (50 cm²/250 ml) mit unterschiedlichen Buchstaben innerhalb der Holzart unterscheiden sich signifikant (simultanes Konfidenzniveau (Tukey) 95%, individuelles Konfidenzniveau > 99% bzw. 97,8% bei Maulbeere).

Toasting \ Holzart	Eiche	Kastanie	Akazie	Maulbeere
m50	80,93±2,35 a	88,39±0,82 c	90,47±1,65 a	84,87±2,20 a
m+50	79,35±1,19 a	90,68±0,54 b,c	89,50±1,11 a	--
f50	80,39±2,77 a	--	--	--
--50	79,07±0,95 a	95,91±0,67 a	83,09±0,61 b	86,71±3,47 a
m27,5	79,22±0,79	94,49±2,37	86,71±0,33	90,75±0,86
m22,5	79,70±2,19	95,49±1,18	93,67±0,98	--
Mittelwert (RT)	79,77±1,71***	92,99±3,24**	88,69±3,81	87,44±3,35
m50_Kühl	67,05±2,60***	70,62±2,12***	--	--

8.9 Reproduzierbarkeit der Farbentwicklung von ethanologischen Holzextrakten bei Umgehen von Matrixeffekten

Abbildung 99 a-c kann entnommen werden, dass die Farbabgabe von Eichenholz an eine ethanologische Lösung bei Umgehen von Matrixeffekten durch Einsatz von klassierten Holzpartikeln (vgl. Kap. 7.3.3) 1,25mm < x ≤ 2,0 mm äußerst reproduzierbar ist und zwischen den Wiederholungsproben (n=3) praktisch keine Abweichungen in den Farbwerten während der gesamten Inkubationsdauer auftreten.

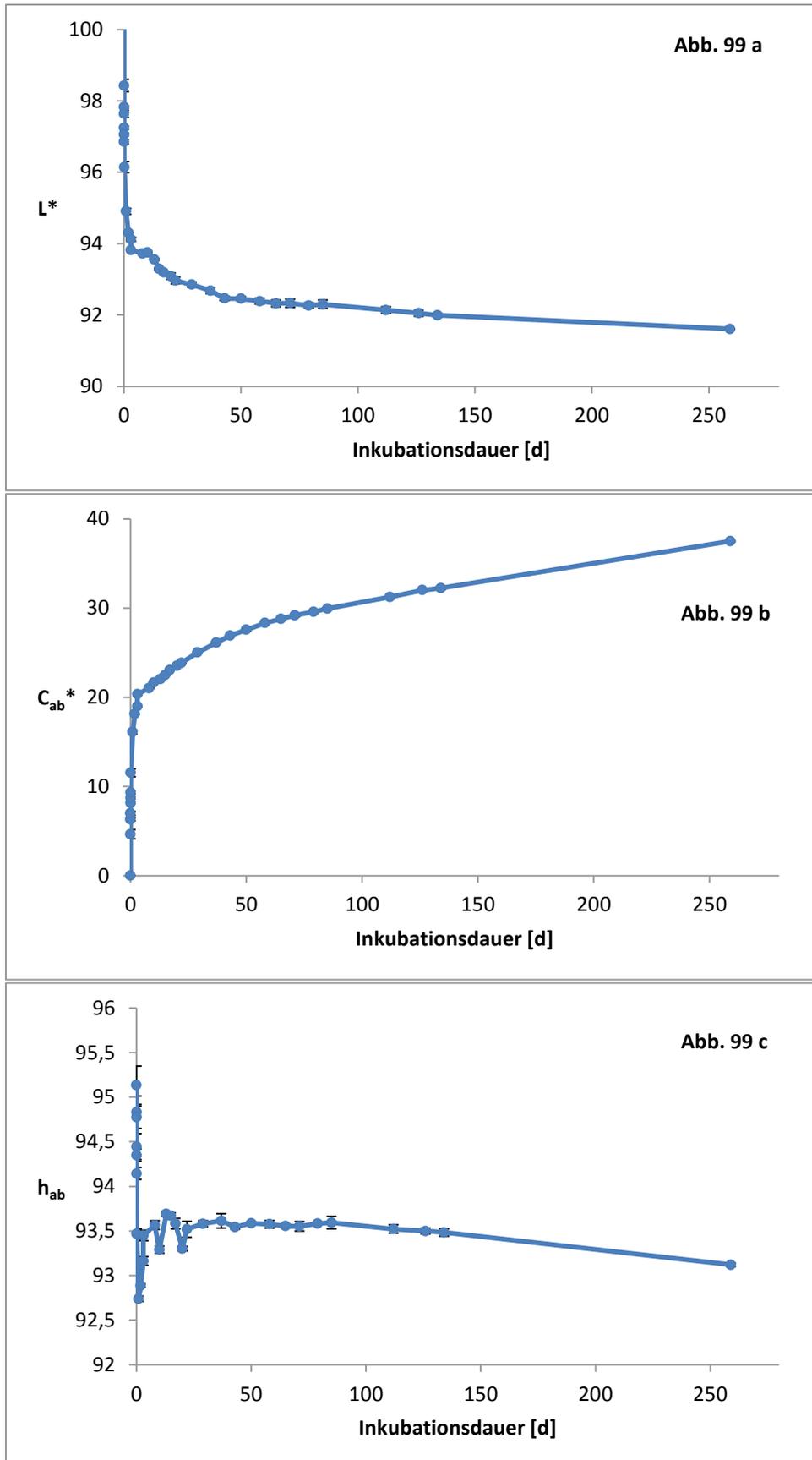


Abbildung 99 a-c: Farbentwicklung von mit Eichenholzpartikeln (1,25mm >x< 2,0 mm, medium Toasting) inkubierten Ethanol 60% v/v \pm Standardabweichung (eingezeichnet, jedoch oft nicht erkennbar)

8.10 Autogene Farbveränderung von ethanolischen Holzextrakten nach Beenden des Holzkontakts

Die Proben aus den Simulationsversuchen zeigen eine Nachfärbung nach Entfernen der Hölzer, vgl. Tabelle 42. Insbesondere bei den gekühlten Proben tritt diese Farbveränderung in erheblichem Maße ein und ist im Vergleich zu den entsprechenden, nicht gekühlten Varianten signifikant verstärkt. Obgleich die gekühlten Varianten im Schnitt nur 72 % (Eichenholz) bzw. 79 % (Kastanienholz) der Holzextraktstoffe (Trockenrückstand) der ungekühlten Referenzproben beinhalten, ist die Farbveränderung DE00 in dem betrachteten Zeitraumes von 128 Tagen nach Versuchsende um 42 % (Eichenholz) bzw. 176 % (Kastanienholz) größer als dies bei den ungekühlten Proben der Fall ist. Bei Akazienholz-Inkubationen (RT) findet die geringste Nachfärbung statt, während sich die Farbe bei denjenigen mit Maulbeer-, Eichen- und Kastanienholz (RT) in vergleichbarem Maße um etwa DE00=1,0 ändert. Nach weiteren 63 Tagen Lagerung haben die gekühlten Ansätze zum Farbwert bei Inkubationsende (Ende Holzkontakt) Farbabstände DE00 von 2,3 (Em50_K) bzw. 3,9 (Km50_K) erreicht.

Tabelle 42: Autogene Farbveränderung DE00 ethanolischer Holzextrakte (60% v/v), 128 Tage nach Beenden des Holzkontaktes (medium Toasting, 50 cm²/250 ml), Lagerung im Dunkeln bei Raumtemperatur (RT); Signifikanzberechnung nach Tukey (globales Konfidenzniveau 95%): ++ Vergleich der Inkubationen bei RT, individuelles Signifikanzniveau 99,4%, ** Vergleich aller Varianten (RT und gekühlt), individuelles Signifikanzniveau 98,8%. Signifikanzberechnung über einfache ANOVA: Vergleich der gekühlten und ungekühlten Varianten der gleichen Holzart (Eichenholz ^{ΔΔ} 99,0 % bzw. Kastanienholz ° 95 % Konfidenzniveau).

Probe	Eichenholz Em50 (RT)	Kastanienholz Km50 (RT)	Akazienholz Am50 (RT)	Maulbeerholz Mm50 (RT)	Eichenholz Em50_K (gekühlt)	Kastanienholz Km50_K (gekühlt)
DE00	1,11	0,99	0,65	0,96	1,57	2,73
Standardabw.	0,15	0,001	0,11	0,03	0,06	1,04
Signifikanz			++		ΔΔ	** °

Bei frischem ethanolischen Holzextrakt (60 % v/v) aus Eichenholzchips, high Toast, ohne weiteren Kontakt mit Holz ist eine stärkere autogene Färbung in nur knapp 3 Inkubationstagen festzustellen (Tab. 43). Dabei kann eine hochsignifikante Verstärkung der Nachfärbung durch die Anwesenheit von Sauerstoff im Vergleich zu einer Stickstoffatmosphäre nachgewiesen werden. Werden die Proben geschüttelt, verringern sich die Standardabweichungen um den Faktor 2 (O_{2,atm}) bis 4 (N₂) und durch diese Behandlung intensiveren Austausch mit der Gasphase reduziert sich die Nachfärbung bei

Stickstoffatmosphäre gegenüber der nicht geschüttelten Ansätze (N_2) signifikant (Tab. 43, Abb. 100 bis Abb. 102). Während der 70,5 stündigen Nachinkubation erniedrigt sich der L^* -Wert bei gleichzeitigem Anstieg des Chromawertes. Dieser beruht auf einer gleichmäßigen Abnahme des a^* -Wertes um etwa 1 Einheit unabhängig von der Gasphase und dem entsprechenden Anstieg im b^* -Wert. Der Bunttonwinkel ändert sich in allen Ansätzen um $+2,7^\circ$, was insgesamt der gleichen Richtung weiterer Farbentwicklung entspricht wie dies bei den Simulationsansätzen mit Eichenholz der Fall ist.

Tabelle 43: Autogene Farbveränderung DE00 von alkoholischem Eichenholzextrakt mit und ohne Ausschluss von Luftsauerstoff, mit und ohne Schütteln nach 70,5 Std. Inkubation bei Raumtemperatur. Signifikanzberechnung über einfache ANOVA: Wirkung des Schüttelns bei gleicher Gasphase: * signifikant bei Konfidenzniveau 95%, n.s. nicht signifikant. Vergleich der verschiedenen Gasphasen: ++ signifikant bei Konfidenzniveau 99%.

Inkubationsbedingungen	$O_{2,atm}$, geschüttelt	$O_{2,atm}$, nicht geschüttelt	N_2 , geschüttelt	N_2 , nicht geschüttelt
DE00	1,89	1,90	1,31	1,52
Standardabw.	0,16	0,33	0,03	0,12
Signifikanz	n.s.		*	
	++			

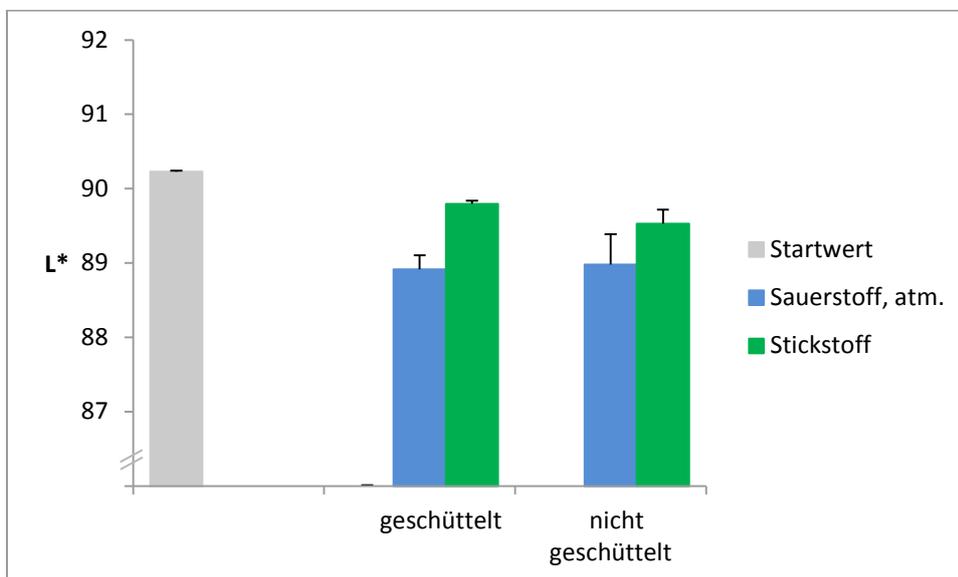


Abbildung 100: Änderung des L^* -Wertes von ethanolischem Eichenholzextrakt (60 % v/v): Nach 21 Stunden Extraktion (Startwert), nach weiteren 70,5 Stunden ohne Holzpartikel mit Anwesenheit von atmosphärischem O_2 bzw. unter N_2 -Atmosphäre.

Ergebnisse

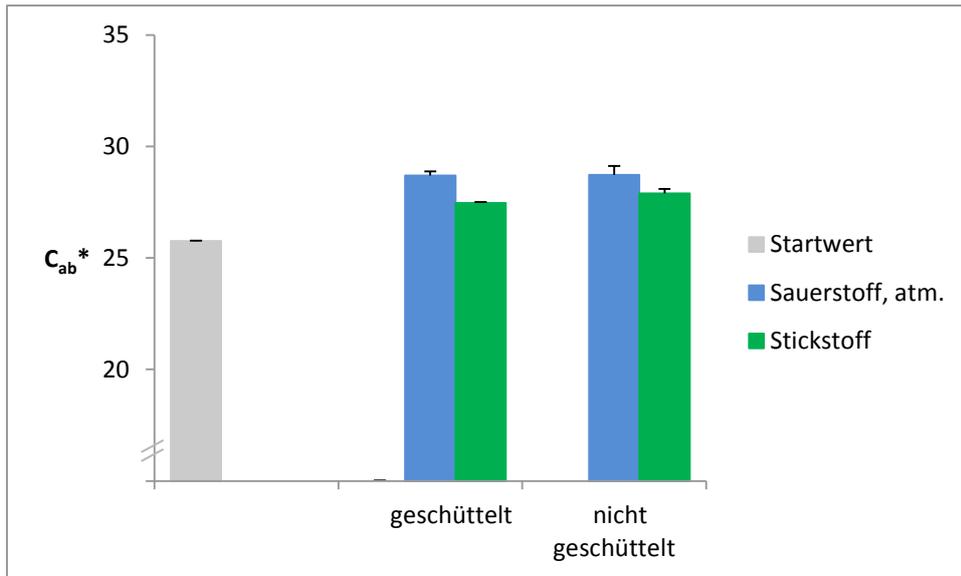


Abbildung 101: Änderung des C_{ab}^* -Wertes von ethanolischen Eichenholzextrakt (60 % v/v): Nach 21 Stunden Extraktion (Startwert), nach weiteren 70,5 Stunden ohne Holzpartikel mit Anwesenheit von atmosphärischem O_2 bzw. unter N_2 -Atmosphäre.

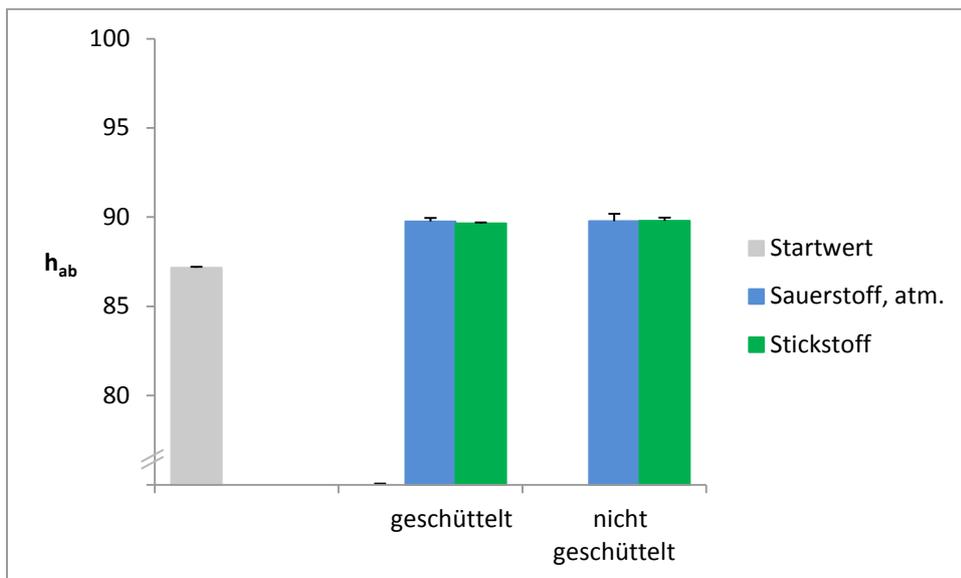


Abbildung 102: Änderung des h_{ab} -Wertes von ethanolischen Eichenholzextrakt (60 % v/v): Nach 21 Stunden Extraktion (Startwert), nach weiteren 70,5 Stunden ohne Holzpartikel mit Anwesenheit von atmosphärischem O_2 bzw. unter N_2 -Atmosphäre.

8.11 Dynamisches Greybox-Verhaltensmodell zur Beschreibung der Farbentwicklung von ethanolischen Lösungen (60 % v/v) bei Holzkontakt in praxisüblichen Variationen, Extraktion und Bewertung signifikanter Einflussgrößen

Im Simulationsversuch mit Neutralalkohol (siehe Tab. 8-12, Versuchspläne 2a-e) wurden Fasslagerungen nachempfunden, die mit den Holzarten Eiche, Kastanie, Akazie und Maulbeere mit der üblichen Fassbautechnik umsetzbar sind und praktiziert werden.

Die im Modell enthaltenen Faktoren, die mit für die jeweiligen Holzarten zutreffenden Faktorstufen sowie mit ihren Wechselwirkungen einbezogen wurden sind in Tab. 15 aufgenommen und hier nochmals dargestellt.

Tabelle 15: Faktoren und Faktorstufen im dynamischen Greybox-Modell.

Faktor (Prädiktor)	Abkürzung, Einheit	im Modell enthalten	Faktorstufen
Inkubationsdauer	t [d]	obligatorisch	kontinuierlich
Inkubationsdauer	\sqrt{t} [d ^{-0,5}]	obligatorisch	kontinuierlich
Toasting	Toast med [-]	fakultativ	0; 1
	Toast med+ [-]	fakultativ	0; 1
	Toast forte [-]	fakultativ	0; 1
	kein Toast [-]	fakultativ	0; 1
Oberflächen-Volumenverhältnis	Oberfl [cm ² /250 cm ³]	fakultativ	50; 27,5; 22,5; 325
Temperatur	Temp [-]	fakultativ	1 (Kühlung); 0 (Raumtemperatur (RT))
Belegung	Belegung [-]	fakultativ	1; 2; 3
pH-Wert	pH [-]	fakultativ	kontinuierlich

8.11.1 Greybox-Modell für Inkubationen mit Eichenholz

Wie bereits aus den signifikanten Unterschieden der Farbwerte dieser Ansätze abgeleitet werden kann, nehmen bei Inkubationen mit Eichenholz die angewendeten Faktoren und/oder deren Wechselwirkungen signifikanten Einfluss auf die Farbe (Tab. 44a, Tab. 45a, Tab. 46a). Auch der pH-Wert der Ansätze trägt signifikant zur Erklärung der Farbentwicklung bei.

Die signifikanten Terme der drei Farbkoordinaten unterscheiden sich. Während die Streuung der Messwerte L* ausschließlich über Wechselwirkungsterme mit der Zeit erklärt wird, gehen bei C_{ab}* neben Wechselwirkungstermen mit der Zeit der pH-Wert und beim Bunttonwinkel die Zeit per se, das Toasting, die Oberfläche, pH-Wert und Belegung als Faktoren ohne Wechselwirkung ein.

Tabelle 44 a: Modellierung L* (Holzart Eiche). Signifikante Modellterme, deren Koeffizienten und statistische Kennwerte.

L* Eiche				
Term (Konstante, Prädiktor, Wechselwirkung)	Koeffizient, Einheit	Standardabweichung	korrigierte Summe der Quadrate	p-Wert
Konstante	99,1219 [-]	0,0699		0,000
Toasting med* t	-0,3702 [d ⁻¹]	0,0204	85,53	0,000
Toast med+* t	-0,2420 [d ⁻¹]	0,0216	32,69	0,000
Toast forte* t	-0,3533 [d ⁻¹]	0,0229	61,98	0,000
kein Toast* t	-0,4501 [d ⁻¹]	0,0216	113,25	0,000
pH* t	0,1075 [d ⁻¹]	0,0056	108,37	0,000
Oberfl*Toasting med* t	0,0004 [cm ⁻¹ *d ⁻¹]	0,00002	191,62	0,000
Temp Kühl*Toasting med* t	-0,0318 [d ⁻¹]	0,0045	12,87	0,000
Belegung*Toasting med* t	-0,1338 [d ⁻¹]	0,0080	73,09	0,000
Belegung*Toast med+* t	-0,1710 [d ⁻¹]	0,0102	73,60	0,000
Toast med+* √t	-1,4938 [d ^{-0,5}]	0,0630	146,04	0,000
Toast forte* √t	-1,6129 [d ^{-0,5}]	0,0468	309,00	0,000
pH* √t	-0,2001 [d ^{-0,5}]	0,0091	126,85	0,000
Oberfl*Toasting med* √t	-0,0047 [cm ⁻¹ *d ^{-0,5}]	0,0001	329,32	0,000
Temp Kühl*Toasting med* √t	0,3802 [d ^{-0,5}]	0,0391	24,53	0,000
Belegung*Toasting med* √t	0,6516 [d ^{-0,5}]	0,0301	121,66	0,000
Belegung*Toast med+* √t	1,0167 [d ^{-0,5}]	0,0422	150,44	0,000

Tabelle 44 b: Modellierung L* (Holzart Eiche) – Kenngrößen der Modellgüte.

Modellgüte L* Eiche		
R ² _{korr}	R ² _{prog}	Standardfehler S
97,39 %	97,31 %	0,51

Abb. 103 bis 105 zeigen exemplarisch an einer Einzelprobe mit medium plus getoastetem Eichenholz, 50 cm²/250 ml (Em+50), die Beiträge der Einflussfaktoren zum berechneten Modellwert. Dabei sind die Faktoren und die zugehörigen Wechselwirkungen zusammengefasst, also z.B. bei C_{ab}* der pH-Wert mit pH*t sowie pH*√t. Entsprechend der Vorzeichen der Koeffizienten wirken sich beim L*-Wert das Toasting und die Belegung dämpfend aus und der pH-Wert führt in der Summe zu einer Erhöhung des L*-Wertes, also zu helleren Proben. Beim Farbwert C_{ab}* sind diese Einflüsse genau gegensätzlich, was sich aufgrund der Definition dieser Farbwerte im CIELAB-Farbraum logisch ergibt. Die Oberfläche trägt nahezu als Konstante zum berechneten C_{ab}*-Wert bei. Der Bunttonwinkel der betrachteten Einzelprobe Em+50 hingegen wird von pH-Wert und dem Toasting medium plus erhöht und von Belegung und Inkubationsdauer gedämpft. Die Summe der Beiträge der Einflussfaktoren ergibt den rechnerischen Farbwert zum jeweiligen Zeitpunkt. Dieser bildet den tatsächlichen Messwert sehr genau ab, was aufgrund der insgesamt hohen Modellgüten für die Farbwerte zu erwarten ist (Tab. 44 b, Tab 45 b, Tab. 46 b). Die Anpassung mit einem korrigierten Bestimmtheitsmaß R²_{prog}

von 88 % (Tab. 46 b) für die Größe h_{ab} (Eiche) ist aufgrund von Abweichungen vom tatsächlichen Verlauf des Bunttonwinkels Hue bei den hypothetischen Proben Emp22,5 (zerkleinertes Holz) nicht optimal, wohingegen diese Proben bei der Modellierung von L^* und C_{ab}^* unauffällig sind und daher die Modellgüte mit $R^2_{\text{prog}} = 97,3\%$ für L^* und $98,4\%$ für C_{ab}^* sehr gut ist. Bei der Berechnung des Hue-Wertes der anderen Versuchsvarianten mit Eichenholz wie auch der exemplarischen Probe mit Toasting medium plus (Abb. 105) mithilfe der Modellparameter wird eine ebenfalls gute bis sehr gute Übereinstimmung mit den Messwerten erreicht.

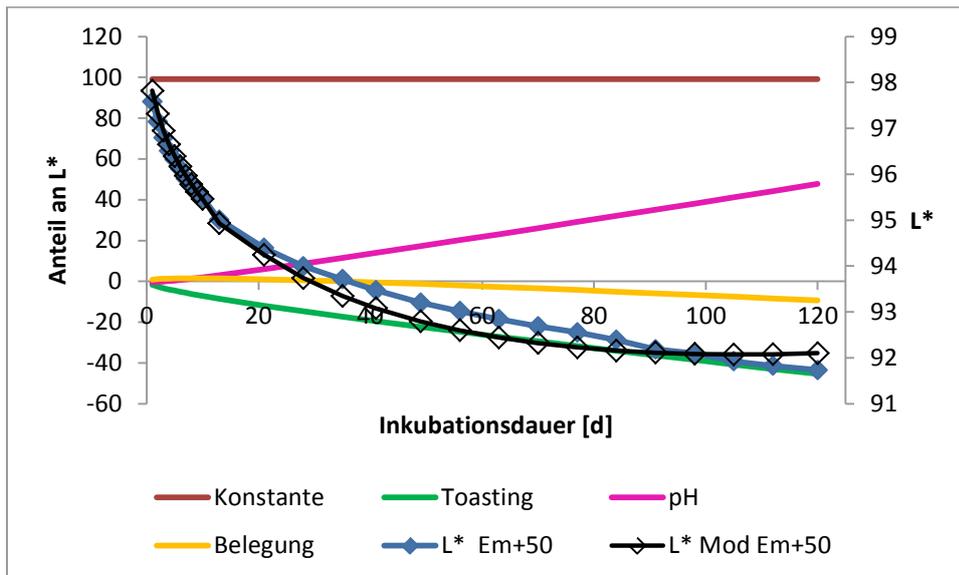


Abbildung 103: Exemplarische Darstellung einer Inkubation Em+50 mit tatsächlichem Verlauf der gemessenen L^* -Werte (blaue Rauten), modellierten L^* -Werten (schwarze ungefüllte Rauten) sowie den jeweiligen Beiträgen der thematisch zusammengefassten, signifikanten Prädiktoren zur Größe L^* im Verlauf der Inkubationsdauer.

Tabelle 45 a: Modellierung C_{ab}^* (Holzart Eiche). Signifikante Modellterme, deren Koeffizienten und statistische Kennwerte.

C_{ab}^* Eiche				
Term (Konstante, Prädiktor, Wechselwirkung)	Koeffizient, Einheit	Standardabweichung	korrigierte Summe der Quadrate	p-Wert
Konstante	3,9197 [-]	1,5331		0,011
pH	-1,1910 [-]	0,3247	33,04	0,000
Oberfl	0,0390 [cm^{-1}]	0,0010	3518,85	0,000
Toast med* t	1,5919 [d^{-1}]	0,0747	1115,78	0,000
Toast med+* t	1,2322 [d^{-1}]	0,0712	735,60	0,000
Toast forte*t	1,5179 [d^{-1}]	0,0850	783,19	0,000
kein Toast* t	1,7782 [d^{-1}]	0,0792	1238,52	0,000
pH* t	-0,4411 [d^{-1}]	0,0199	1202,48	0,000
Oberfl*Toast med* t	-0,00016 [$\text{cm}^{-1}\text{d}^{-1}$]	0,00002	173,96	0,000
Temp Kühl*Toasting med* t	0,1187 [d^{-1}]	0,0140	177,85	0,000
Belegung*Toasting med* t	0,3502 [d^{-1}]	0,0283	375,84	0,000
Belegung*Toast med+* t	0,4924 [d^{-1}]	0,0401	369,49	0,000
Toast med+* \sqrt{t}	4,4669 [$\text{d}^{-0,5}$]	0,2094	1117,08	0,000
Toast forte* \sqrt{t}	5,2415 [$\text{d}^{-0,5}$]	0,1477	3093,34	0,000
pH* \sqrt{t}	1,0146 [$\text{d}^{-0,5}$]	0,0322	2433,79	0,000
Temp Kühl*Toasting med* \sqrt{t}	-1,5131 [$\text{d}^{-0,5}$]	0,1204	387,78	0,000
Belegung*Toasting med* \sqrt{t}	-1,7080 [$\text{d}^{-0,5}$]	0,1284	434,15	0,000
Belegung*Toast med+* \sqrt{t}	-3,1067 [$\text{d}^{-0,5}$]	0,1928	637,59	0,000

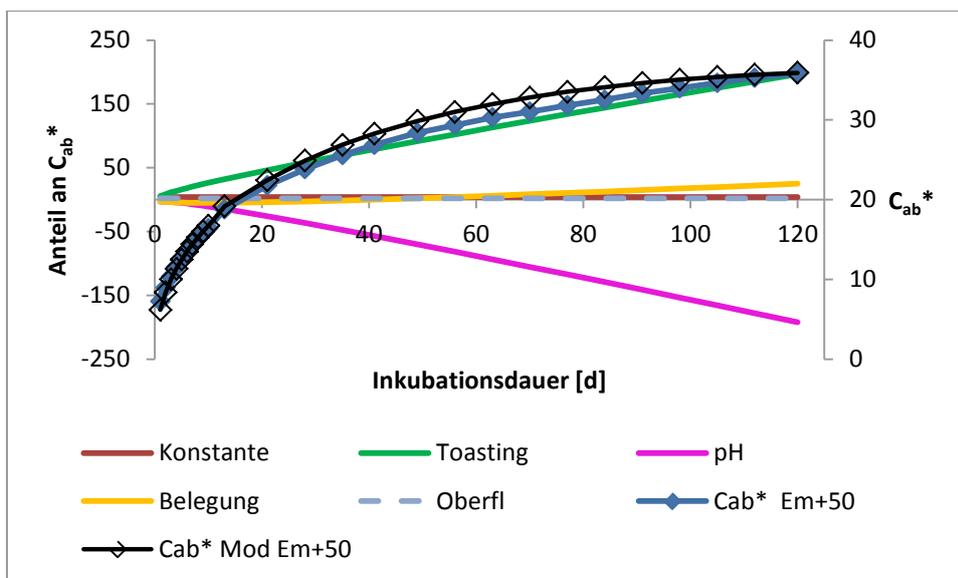


Abbildung 104: Exemplarische Darstellung einer Inkubation Em+50 mit tatsächlichem Verlauf der gemessenen C_{ab}^* -Werte (blaue Rauten), modellierten C_{ab}^* -Werten (schwarze ungefüllte Rauten) sowie den jeweiligen Beiträgen der thematisch zusammengefassten, signifikanten Prädiktoren zur Größe C_{ab}^* im Verlauf der Inkubationsdauer.

Tabelle 45 b: Modellierung C_{ab}^* (Holzart Eiche) – Kenngrößen der Modellgüte.

Modellgüte C_{ab}^* Eiche		
R^2_{korr}	R^2_{prog}	Standardfehler S
98,48 %	98,44 %	1,5669

Tabelle 46 a: Modellierung h_{ab} (Holzart Eiche). Signifikante Modellterme, deren Koeffizienten und statistische Kennwerte.

h_{ab} Eiche				
Term (Konstante, Prädiktor, Wechselwirkung)	Koeffizient, Einheit	Standardabweichung	korrigierte Summe der Quadrate	p-Wert
Konstante	75,3802 [-]	3,7550		0,000
t	-0,8711 [d^{-1}]	0,1950	26,52	0,000
Toast med	-8,4496 [-]	0,7118	187,16	0,000
Toast med+	-17,0120 [-]	0,8109	584,62	0,000
Toast forte	-11,0690 [-]	0,4913	674,23	0,000
Oberfl*Toast med	0,0077 [cm^{-1}]	0,0031	8,31	0,013
pH	5,1291 [-]	0,8204	51,93	0,000
Belegung*Toast med	-1,1865 [-]	0,5046	7,34	0,019
Oberfl*Toasting med* t	0,0004 [$cm^{-1}*d^{-1}$]	0,0001	24,69	0,000
pH* t	0,2033 [d^{-1}]	0,0447	27,44	0,000
Temp Kühl*Toasting med* t	0,0705 [d^{-1}]	0,0115	50,35	0,000
Belegung*Toasting med* t	-0,1884 [d^{-1}]	0,0231	88,63	0,000
Belegung*Toast med+* t	-0,2154 [d^{-1}]	0,0229	117,96	0,000
Toast med* \sqrt{t}	9,0111 [$d^{-0,5}$]	1,7506	35,19	0,000
Toast med+* \sqrt{t}	9,8291 [$d^{-0,5}$]	1,7762	40,68	0,000
Toast forte* \sqrt{t}	7,8674 [$d^{-0,5}$]	1,7830	25,86	0,000
Oberfl*Toasting med* \sqrt{t}	-0,0054 [$cm^{-1}*d^{-0,5}$]	0,00113	30,24	0,000
pH* \sqrt{t}	-1,8438 [$d^{-0,5}$]	0,40289	27,82	0,000
Temp Kühl*Toasting med* \sqrt{t}	-0,7737 [$d^{-0,5}$]	0,0972	84,14	0,000
Belegung*Toasting med* \sqrt{t}	1,3738 [$d^{-0,5}$]	0,2060	59,10	0,000
Belegung*Toast med+* \sqrt{t}	1,3433 [$d^{-0,5}$]	0,1192	168,76	0,000

Tabelle 46 b: Modellierung h_{ab} (Holzart Eiche) – Kenngrößen der Modellgüte.

Modellgüte h_{ab} Eiche		
R^2_{korr}	R^2_{prog}	Standardfehler S
88,29 %	88,06 %	1,15

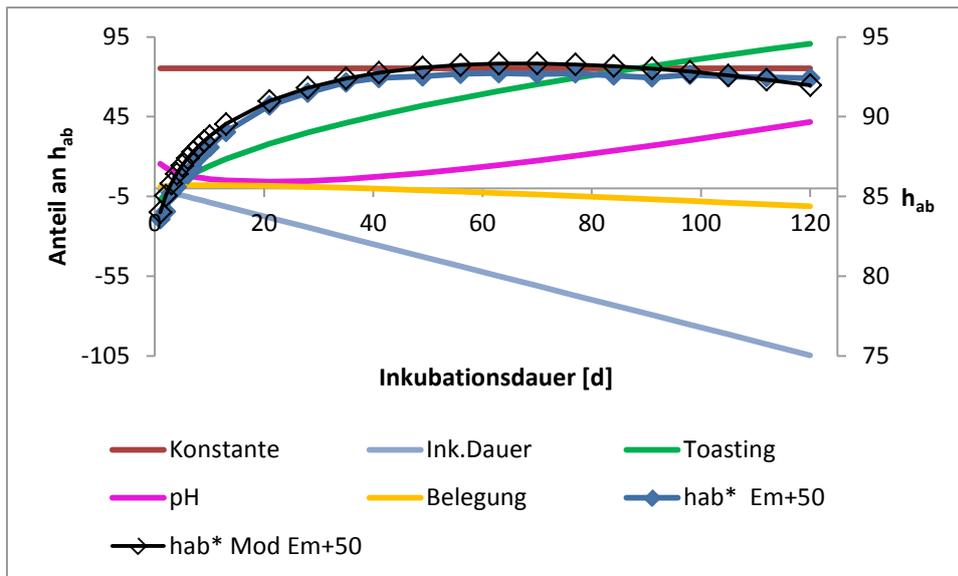


Abbildung 105: Exemplarische Darstellung einer Inkubation Em+50 mit tatsächlichem Verlauf der gemessenen h_{ab} -Werte (blaue Rauten), modellierten h_{ab} -Werten (schwarze ungefüllte Rauten) sowie den jeweiligen Beiträgen der thematisch zusammengefassten, signifikanten Prädiktoren zur Größe h_{ab} im Verlauf der Inkubationsdauer.

In der beispielhaften Abbildung des Versuchs mit Eichenholz, Toastingstufe forte (Ef50; Abb. 106 a-c) ist zu erkennen, dass über die durchgeführte Modellbildung auch die Variation innerhalb der Versuchswiederholungen bis zu einem gewissen Grad darstellbar ist. Dies wird durch die Aufnahme der individuellen Proben-pH-Werte in die Berechnung erreicht.

Die relativen Anteile der Terme des jeweiligen Gesamtmodells zur gesamten Streuung der Messwerte L^* , C_{ab}^* und h_{ab} für Inkubationen mit Eichenholz basieren auf den Werten der Spalten ‚korrigierte Summe der Quadrate‘ in Tab. 44a, Tab. 45a und Tab. 46a und sind in Abb. 107 aufgetragen. Es zeigt sich, dass das Toasting mit rund 60 % (L^*), 55 % (C_{ab}^*) bzw. 85 % (h_{ab}) (Faktor Toasting und dessen Wechselwirkungen zusammengefasst) der wichtigste Einflussfaktor für die Farbe der Ansätze mit Eichenholz darstellt. Während beim L^* - und C_{ab}^* -Wert die Wechselwirkungen überwiegen, geht der Faktor Toasting mit einem relativen Anteil von 62 % an der Gesamtstreuung des Bunttonwinkels hauptsächlich als Konstante ein, die entsprechend von den Wechselwirkungen mit der Zeit korrigiert wird. Die Wechselwirkung Belegung*Toast*Zeit mit 21,5 % (L^*), 10 % (C_{ab}^*) beziehungsweise 19 % (h_{ab}) weist auf die große Bedeutung der Belegung in Abhängigkeit vom verwendeten Toasting für die Farbentwicklung hin. Der Faktor Oberfläche trägt relativ betrachtet zu 27 % (L^*), 21 % (C_{ab}^* , davon 20 % als Konstante) und 2,5 % (h_{ab}) zur Streuung bei. Für den Bunttonwinkel spielt der pH-Wert der Proben eine untergeordnete Rolle mit 2,5% Anteil an der Gesamtstreuung, wohingegen dieser beim L^* -Wert mit 12 % und mit fast 21 % Anteil an der Streuung des C_{ab}^* -Wertes ein wesentlicher Einflussfaktor für die absolute Höhe ist.

Ergebnisse

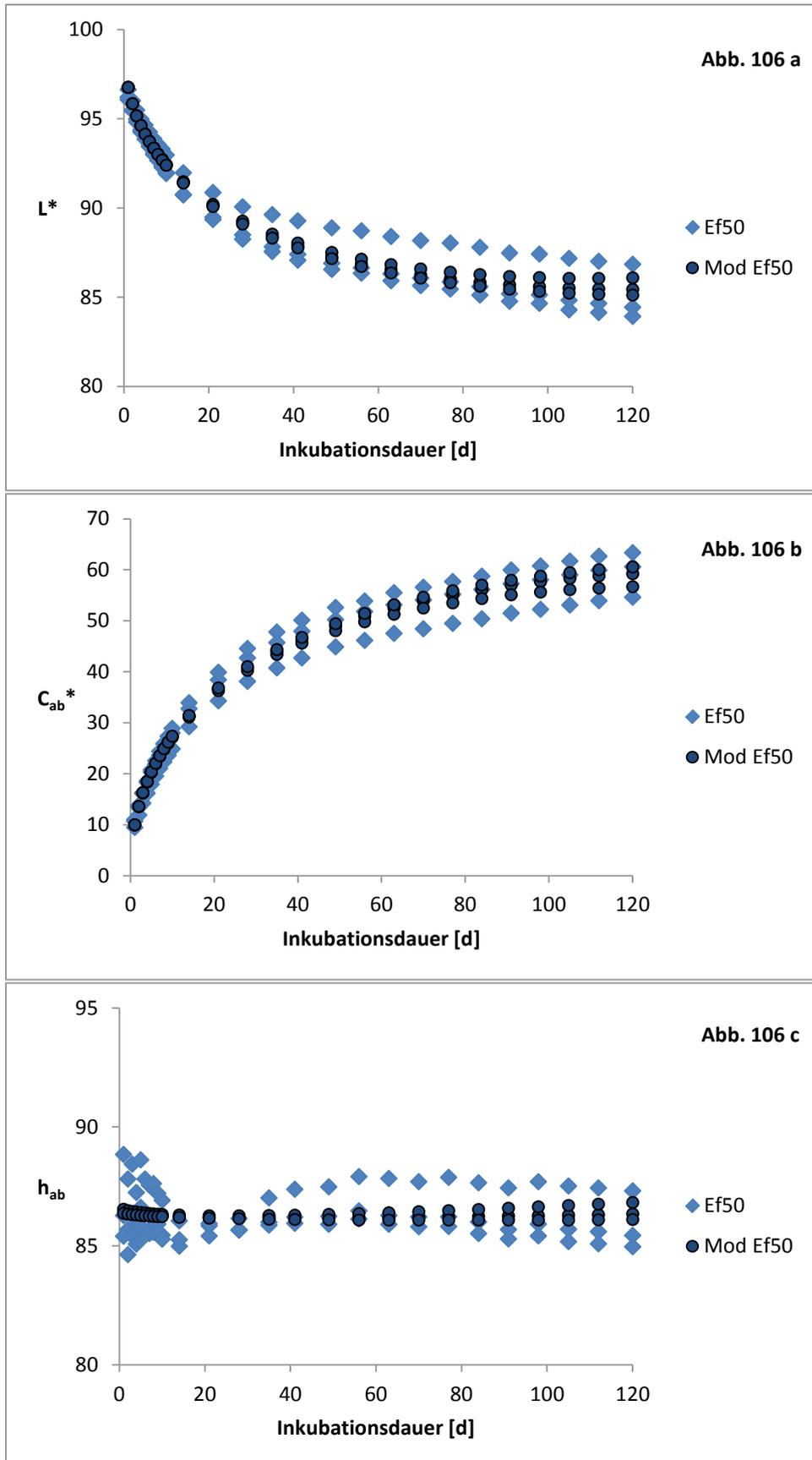


Abbildung 106 a-c: Vergleich der gemessenen Farbwerte der Simulationsversuche Ef50 (n=3) mit den dazugehörigen Modellwertverläufen (Mod Ef50).

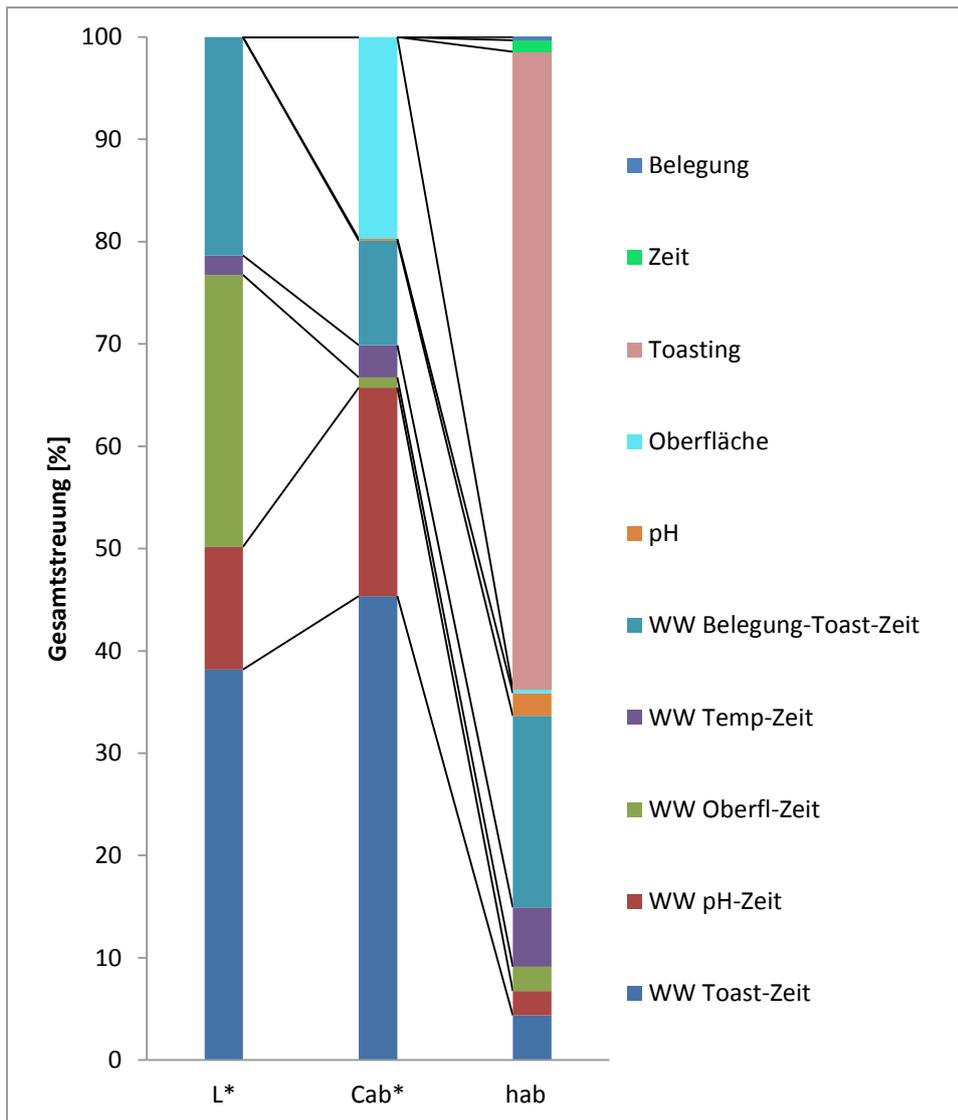


Abbildung 107: Anteil der Faktoren und Wechselwirkungen (WW) an der Streuung der Farbwerte (Eichenholz).

8.11.2 Greybox-Modell für Inkubationen mit Kastanienholz

In Tabelle 47 a, Tab. 48 a und Tab. 49 a sind die signifikanten Prädiktoren für die Modellierung der Farbwerte von Destillaten mit Kastanienholzkontakt detailliert dargestellt. Die Faktoren Zeit, Oberfläche und Belegung bestimmen insgesamt 37 % der Streuung des Helligkeitswertes L*, wobei der Zeit mit 28% der bedeutendste Anteil zufällt. Dementsprechend wird 63 % der Streuung von Wechselwirkungstermen erklärt (Abb. 108). Der L*-Wert von Proben mit Eichenholz wird hingegen zur Gänze über Wechselwirkungsterme definiert. Bei den Farbwerten Chroma und Hue von Kastanienholzproben ist das Verhältnis 13 % zu 87 % bzw. 39 % zu 61 % zugunsten des Einflusses der Wechselwirkungsterme.

Das Toasting als zusammengefasste Größe beeinflusst die Farbwerte insgesamt zu 40 % (L*), 79 % (C_{ab}*) und 50 % (h_{ab}), wobei bei diesen Werten auf die Wechselwirkung Toasting-Belegung 16 % (L*)

bzw. 24 % (C_{ab}^*) entfallen, und stellt damit die wichtigste Einflussgröße dar. Bei Eichenholzinkubationen war dies im Vergleich in noch ausgeprägterem Maße der Fall.

Auf die Helligkeit und den Bunttonwinkel der Inkubationen mit Kastanienholz wirken zudem als wesentliche Faktoren die Zeit mit 28 % (L^*) und 15 % (h_{ab}), der pH-Wert mit 20 % (L^*) und 25 % (h_{ab}) sowie die Oberfläche beim Bunttonwinkel mit knapp 11 % Anteil an der Erklärung der Streuung.

Die Modelle für die Farbwerte von Inkubationen mit Kastanienholz erreichen korrigierte Bestimmtheitsmaße R^2_{korr} von 91,6 % (L^*), 93,7 % (C_{ab}^*) und 98,6 % (h_{ab}), vgl. Tabelle 47 b, Tab. 48 b und Tab. 49 b.

Tabelle 47 a: Modellierung L^* (Holzart Kastanie). Signifikante Modellterme, deren Koeffizienten und statistische Kennwerte.

L^* Kastanie				
Term (Konstante, Prädiktor, Wechselwirkung)	Koeffizient, Einheit	Standardabweichung	korrigierte Summe der Quadrate	p-Wert
Konstante	99,0592 [-]	0,1910		0,000
\sqrt{t}	-2,5276 [$d^{-0,5}$]	0,1643	145,45	0,000
Oberfl	-0,0051 [cm^{-1}]	0,0007	33,96	0,000
Belegung	0,6292 [-]	0,1173	17,67	0,000
Toasting med* t	0,0193 [d^{-1}]	0,0045	11,34	0,000
kein Toast* t	0,0216 [d^{-1}]	0,0070	5,76	0,002
Temp Kühl*Toasting med* t	-0,0198 [d^{-1}]	0,0069	5,06	0,004
Belegung*Toast med+* t	-0,0130 [d^{-1}]	0,0056	3,31	0,021
Toast med* \sqrt{t}	0,4861 [$d^{-0,5}$]	0,0765	24,79	0,000
Toast med+* \sqrt{t}	-0,9977 [$d^{-0,5}$]	0,0766	104,14	0,000
Oberfl*Toasting med* \sqrt{t}	0,0002 [$cm^{-1} * d^{-0,5}$]	0,00011	2,45	0,046
pH* \sqrt{t}	0,4401 [d^{-1}]	0,0337	104,84	0,000
Temp Kühl*Toasting med* \sqrt{t}	0,2196 [d^{-1}]	0,0610	7,97	0,000
Belegung*Toasting med* \sqrt{t}	-0,3745 [$d^{-0,5}$]	0,0450	42,61	0,000
Belegung*Toast med+* \sqrt{t}	0,2609 [$d^{-0,5}$]	0,0483	17,89	0,000

Tabelle 47 b: Modellierung L^* (Holzart Kastanie) – Kenngrößen der Modellgüte.

Modellgüte L^* Kastanie		
R^2_{korr}	R^2_{prog}	Standardfehler S
91,83 %	91,60 %	0,78

Tabelle 48 a: Modellierung C_{ab}^* (Holzart Kastanie). Signifikante Modellterme, deren Koeffizienten und statistische Kennwerte.

C_{ab}^* Kastanie				
Term (Konstante, Prädiktor, Wechselwirkung)	Koeffizient, Einheit	Standardabweichung	korrigierte Summe der Quadrate	p-Wert
Konstante	6,5678 [-]	2,2312		0,003
\sqrt{t}	7,9158 [$d^{-0,5}$]	0,7011	799,59	0,000
Toast med	-1,0162 [-]	0,4651	29,94	0,029
Toast med+	-1,8465 [-]	0,6623	48,76	0,005
Oberfl	0,0182 [cm^{-1}]	0,0022	429,81	0,000
pH	-1,1661 [-]	0,4709	38,46	0,013
Toasting med* t	-0,1903 [d^{-1}]	0,0209	519,89	0,000
pH* t	0,0216 [d^{-1}]	0,0033	103,43	0,000
Temp Kühl*Toasting med* t	0,0810 [d^{-1}]	0,0219	86,08	0,000
Belegung*Toast med* t	0,1655 [d^{-1}]	0,0201	424,01	0,000
Toast med+* \sqrt{t}	4,5739 [$d^{-0,5}$]	0,1622	4985,39	0,000
Oberfl*Toasting med* \sqrt{t}	-0,00103 [$cm^{-1} * d^{-0,5}$]	0,00035	55,59	0,003
pH* \sqrt{t}	-1,2830 [d^{-1}]	0,0150	456,95	0,000
Temp Kühl*Toasting med* \sqrt{t}	-1,1489 [d^{-1}]	0,1931	222,03	0,000
Belegung*Toast med+* \sqrt{t}	-1,6185 [$d^{-0,5}$]	0,0912	1973,97	0,000

Tabelle 48 b: Modellierung C_{ab}^* (Holzart Kastanie) – Kenngrößen der Modellgüte.

Modellgüte C_{ab}^* Kastanie		
R^2_{korr}	R^2_{prog}	Standardfehler S
93,84 %	93,68 %	2,50

Aufgrund individueller Abweichungen im C_{ab}^* -Wert innerhalb der Replikationen treten große Residuen teilweise in der Anfangsphase bzw. bei anderen Proben gegen Ende der Inkubationsdauer auf. Dies führt zu einer leicht abgeschwächten Modellgüte für den Chroma-Wert von Kastanienholzproben, die aber nach wie vor als sehr gut angesehen werden kann (Tab. 48 b). Bei der Modellierung des L^* -Wertes sind die Abweichungen zufällig verteilt und kein Ansatz tritt in besonderem Maße negativ in Erscheinung.

Tabelle 49 a: Modellierung h_{ab} (Holzart Kastanie). Signifikante Modellterme, deren Koeffizienten und statistische Kennwerte.

h_{ab} Kastanie				
Term (Konstante, Prädiktor, Wechselwirkung)	Koeffizient, Einheit	Standardabweichung	korrigierte Summe der Quadrate	p-Wert
Konstante	179,842 [-]	11,4733		0,000
\sqrt{t}	-40,894 [$d^{-0,5}$]	4,1581	34,28	0,000
Toast med	-5,132 [-]	0,9745	9,83	0,000
Toast med+	-12,657 [-]	1,7191	19,21	0,000
Oberfl*Toast med	-0,009 [cm^{-1}]	0,0017	9,98	0,000
pH	-12,835 [-]	2,0378	14,06	0,000
Toast med*t	1,632 [d^{-1}]	0,2965	10,73	0,000
Toast med+*t	1,628 [d^{-1}]	0,2750	12,42	0,000
kein Toast*t	1,765 [d^{-1}]	0,3201	10,78	0,000
pH* t	-0,311 [d^{-1}]	0,0569	10,61	0,000
Toast med* \sqrt{t}	3,489 [$d^{0,5}$]	0,3532	34,59	0,000
Toast med+* \sqrt{t}	3,922 [$d^{0,5}$]	0,6230	14,04	0,000
Oberfl*Toasting med* \sqrt{t}	-0,004 [$cm^{-1}*d^{0,5}$]	0,0006	13,71	0,000
pH* \sqrt{t}	7,021 [$d^{0,5}$]	0,7385	32,03	0,000

Tabelle 49 b: Modellierung h_{ab} (Holzart Kastanie) – Kenngrößen der Modellgüte.

Modellgüte h_{ab} Kastanie		
R^2_{korr}	R^2_{prog}	Standardfehler S
98,63 %	98,59 %	0,60

Auffallend ist bei der detaillierten Auswertung des Modells für den Bunttonwinkel von Kastanienholzkubationen, dass die Abweichungen der Modell- von den Realwerten nahezu ausschließlich auf eine Einzelprobe der ungetoasteten Variante K—50 zurückzuführen sind. Bei der vorliegenden, sehr hohen Modellgüte sind diese rechnerischen Ungenauigkeiten insgesamt jedoch kaum von Bedeutung (Tab. 49 b).

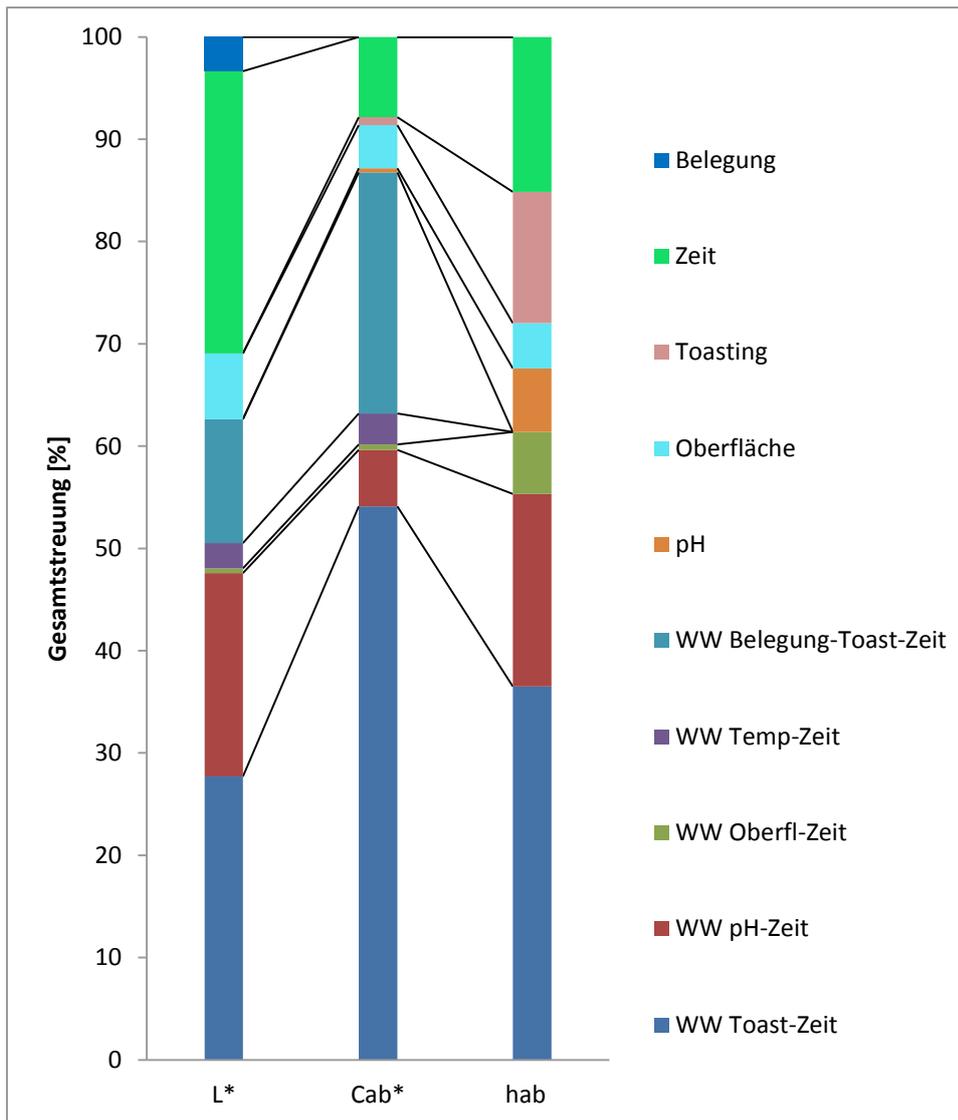


Abbildung 108: Anteil der Faktoren und Wechselwirkungen (WW) an der Streuung der Farbwerte (Kastanienholz).

8.11.3 Greybox-Modell für Inkubationen mit Akazienholz

Wegen der insgesamt geringeren Faktorvariationen der Versuche mit Akazien- und Maulbeerholz (Versuch Nr. 2a bis 2c, vgl. Tab. 8 -10) werden die Streuungen der Farbwerte von weniger Faktoren und Faktorstufen verursacht. Es zeigt sich, dass in den reduzierten Modellen dementsprechend weniger signifikante Faktoren und Faktorwechselwirkungen die Zielgröße beschreiben (Tab. 50 - 52 (Akazienholz) sowie Tab. 53 - 55 (Maulbeerholz)). Insofern ist ein Vergleich der Einflüsse der Behandlungen mit denjenigen auf die Inkubationen mit Eichen- und Kastanienholz nur in den relativen, qualitativen Bedeutungen für den Farbwert zulässig.

Tabelle 50 a: Modellierung L* (Holzart Akazie). Signifikante Modellterme, deren Koeffizienten und statistische Kennwerte.

L* Akazie				
Term (Konstante, Prädiktor, Wechselwirkung)	Koeffizient, Einheit	Standardabweichung	korrigierte Summe der Quadrate	p-Wert
Konstante	117,0450 [-]	2,3442		0,000
t	0,6748 [d]	0,0611	19,58	0,000
\sqrt{t}	-20,7211 [d ^{-0,5}]	0,6392	168,48	0,000
Toast med	-1,2890 [-]	0,2217	5,42	0,000
Toast med+	-3,1547 [-]	0,2802	20,32	0,000
pH	-3,1044 [-]	0,4277	8,45	0,000
Oberfl*Toast med	-0,0062 [cm ⁻¹]	0,00069	12,93	0,000
Toast med* t	-0,0181 [d ⁻¹]	0,0063	1,32	0,004
Toast med+* t	0,0656 [d ⁻¹]	0,0048	29,71	0,000
Oberfl*Toast med* t	0,00019 [cm ⁻¹ *d ⁻¹]	0,00002	9,98	0,000
pH* t	-0,1227 [d ⁻¹]	0,0114	18,50	0,000
Toast med* \sqrt{t}	1,2515 [d ^{-0,5}]	0,0700	51,32	0,000
Oberfl*Toasting med* \sqrt{t}	-0,00275 [cm ⁻¹ *d ^{-0,5}]	0,0003	14,64	0,000
pH* \sqrt{t}	3,5969 [d ^{-0,5}]	0,1218	139,77	0,000

Tabelle 50 b: Modellierung L* (Holzart Akazie) – Kenngrößen der Modellgüte.

Modellgüte L* Akazie		
R ² _{korr}	R ² _{prog}	Standardfehler S
99,26 %	99,24 %	0,40

Probe 8 (Am50) und 55 (Am27,5) weichen von den Messwerten L* bereits ab der 8. bzw. 5. Inkubationswoche konsequent von der Anpassung ab. Der Test auf fehlende Anpassung ist signifikant und kann durch die genannten Abweichungen erklärt werden.

Tabelle 51 a: Modellierung C_{ab}^* (Holzart Akazie). Signifikante Modellterme, deren Koeffizienten und statistische Kennwerte.

C_{ab}^* Akazie				
Term (Konstante, Prädiktor, Wechselwirkung)	Koeffizient, Einheit	Standardabweichung	korrigierte Summe der Quadrate	p-Wert
Konstante	1,6043 [-]	0,4956		0,001
t	-7,2547 [d]	0,5340	1099,7	0,000
\sqrt{t}	127,5930 [$d^{-0,5}$]	4,7395	4318,7	0,000
Toast med+	25,1283 [-]	1,1723	2737,8	0,000
Oberfl*Toast med	0,0586 [cm^{-1}]	0,0017	7438,4	0,000
Toast med* t	-0,2442 [d^{-1}]	0,0449	176,2	0,000
Toast med+* t	0,5120 [d^{-1}]	0,0879	202,3	0,000
Oberfl*Toast med* t	-0,00023 [$cm^{-1} \cdot d^{-1}$]	0,00003	372,5	0,000
pH* t	1,2685 [d^{-1}]	0,0946	1070,7	0,000
Toast med* \sqrt{t}	-5,8950 [$d^{-0,5}$]	0,3977	1309,1	0,000
Toasting med+* \sqrt{t}	12,0146 [$cm^{-1} \cdot d^{-0,5}$]	0,8504	1189,6	0,000
pH* \sqrt{t}	-21,7677 [$d^{-0,5}$]	0,8386	4014,6	0,000

Der Test auf fehlende Anpassung für die Modellierung von C_{ab}^* ist signifikant, die verursachenden Proben sind zwei Einzelproben des Ansatzes Am+50 (P28 und P29), sowie eine Wiederholung der Variation Am27,5.

P29 hat zwischen 4. und 13. Inkubationswoche eine gute Anpassung, P28 bis zur 6. Woche und zwischen 12. und 16. Woche. Die Probe Am27,5 hingegen fällt wegen konsequent mangelhafter Anpassung von Woche 5 bis 15 auf.

Die Modellgüte für C_{ab}^* ist mit Bestimmtheitsmaßen von 98 % aufgrund der sonst sehr guten Anpassung dennoch sehr hoch (Tab. 51 b).

Tabelle 51 b: Modellierung C_{ab}^* (Holzart Akazie) – Kenngrößen der Modellgüte.

Modellgüte C_{ab}^* Akazie		
R^2_{korr}	R^2_{prog}	Standardfehler S
97,88 %	97,78 %	2,44

Tabelle 52 a: Modellierung h_{ab} (Holzart Akazie). Signifikante Modellterme, deren Koeffizienten und statistische Kennwerte.

h_{ab} Akazie				
Term (Konstante, Prädiktor, Wechselwirkung)	Koeffizient, Einheit	Standardabweichung	korrigierte Summe der Quadrate	p-Wert
Konstante	195,818 [-]	7,688		0,000
t	2,123 [d ⁻¹]	0,268	27,52	0,000
\sqrt{t}	-46,016 [d ^{-0,5}]	3,226	89,44	0,000
Toast med	-6,169 [-]	0,620	43,57	0,000
Toast med+	-12,211 [-]	1,158	48,93	0,000
pH	-15,973 [-]	1,365	60,18	0,000
Toast med* t	-0,157 [cm ⁻¹ d ⁻¹]	0,020	22,34	0,000
Toast med+*t	-0,125 [d ⁻¹]	0,040	4,19	0,002
pH* t	-0,382 [cm ⁻¹]	0,048	28,19	0,000
Toast med* \sqrt{t}	3,823 [d ^{-0,5}]	0,262	93,34	0,000
Toast med+* \sqrt{t}	3,756 [d ^{-0,5}]	0,485	26,33	0,000
Oberfl*Toast med* \sqrt{t}	-0,007 [d ⁻¹]	0,0002	553,21	0,000
pH* \sqrt{t}	8,031 [d ^{-0,5}]	0,573	86,36	0,000

Tabelle 52 b: Modellierung h_{ab} (Holzart Akazie) – Kenngrößen der Modellgüte.

Modellgüte h_{ab} Akazie		
R²_{korr}	R²_{prog}	Standardfehler S
98,26 %	98,19 %	0,66

Größten Anteil an den Abweichungen des Modellwertes h_{ab} von den Messwerten hat genau eine Wiederholung aus der Probenserie Am27,5. Sie fällt auf durch große Residuen von Woche 7 bis Ende der Inkubation. Trotzdem wird für den Bunttonwinkel eine hohe Modellgüte von über 98 % erreicht (Tab. 52 b).

Festzustellen ist, dass in den Modellen für die Farbwerte der Versuche mit Akazienholz im Vergleich zu den Inkubationen mit Eichen- und Kastanienholz eine ausgeglichene Verteilung der Einflüsse der Faktoren auf die Streuung der Farbwerte besteht (Abb. 109). Während bei letzteren 40 -85 % auf das Toasting entfiel und somit die weiteren signifikanten Modellfaktoren deutlich geringeren Anteil an der Gesamtstreuung hatten, kann in den Modellen für die Versuche mit Akazienholz das Toasting als zusammengefasste Größe (Faktor und Faktorwechselwirkung) mit 22 % (L*), 23 % (C_{ab}*) und 22 % (h_{ab}) nicht als wichtigster Einfluss auf die Farbentwicklung gewertet werden.

Die Beiträge verteilen sich im Modell für Chroma nahezu paritätisch auf die Faktoren Zeit (23 %), Toasting (23 %), Oberfläche(33 %) und pH-Wert (21 %). Hervorzuheben ist der sehr unterschiedliche Einfluss der Oberfläche als zusammengefasste Größe auf die Farbwerte Helligkeit mit 7,5 % und

Bunntonwinkel mit 51 % Anteil an der Streuung, womit dieser Faktor für den Wert h_{ab} der wichtigste ist. Die Streuung von L^* wird zu 71 % durch die Faktoren pH (33 %) und Zeit (38 %), der Bunntonwinkel hingegen zu 16 % über den Faktor pH und zu 11 % durch den Faktor Zeit erklärt.

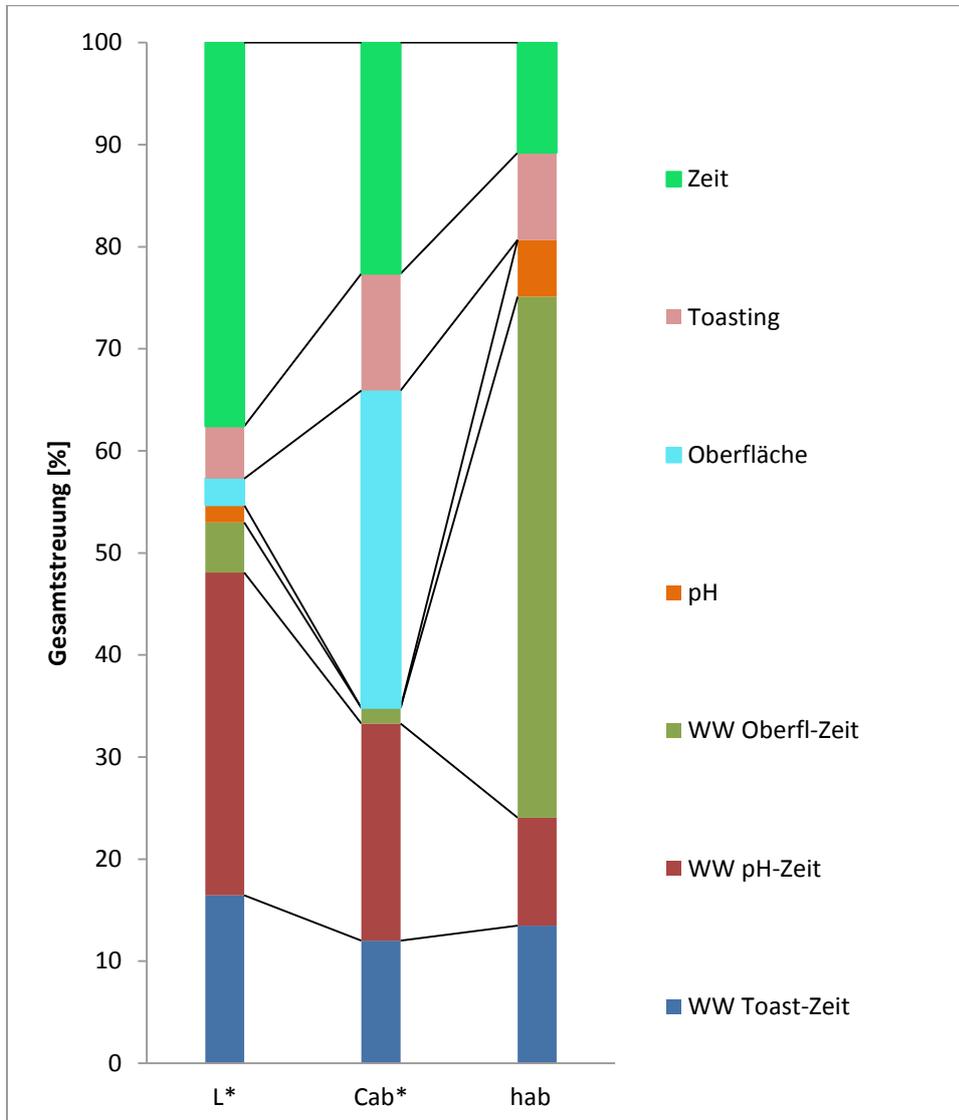


Abbildung 109: Anteil der Faktoren und Wechselwirkungen (WW) an der Streuung der Farbwerte (Akazienholz).

8.11.4 Greybox-Modell für Inkubationen mit Maulbeerholz

Die signifikanten Prädiktoren und deren Wechselwirkungen für die Farbwerte von Inkubationen mit Maulbeerholz sind in den Tabellen 53 bis 55 dargestellt. Die Modellgüte ist für alle Farbwerte sehr gut mit Bestimmtheitsmaßen R^2_{korrr} von 97 % (L^*), 95 % (C_{ab}^*) und 96 % (h_{ab}). Die geringe Schwächung der Modellqualitäten für die Farbkoordinaten geht hauptsächlich auf ein und dieselbe Einzelprobe des Versuchsansatzes der ungetoasteten Variante M--50 zurück. Beim L^* -Wert bestehen auffällige Residuen von der Anpassungslinie von der dritten bis 15. Inkubationswoche, im C_{ab}^* -Wert durchgängig und im Bunntonwinkel von der vierten bis 13. Inkubationswoche.

Tabelle 53 a: Modellierung L^* (Holzart Maulbeere). Signifikante Modellterme, deren Koeffizienten und statistische Kennwerte.

L^* Maulbeere				
Term (Konstante, Prädiktor, Wechselwirkung)	Koeffizient, Einheit	Standardabweichung	korrigierte Summe der Quadrate	p-Wert
Konstante	97,9353 [-]	0,6415		0,000
t	2,3624 [d]	0,2965	142,30	0,000
\sqrt{t}	-45,7207 [$d^{-0,5}$]	3,1436	474,25	0,000
Toast med	1,7769 [-]	0,7793	11,66	0,024
Oberfl*Toast med* t	-0,0037 [$cm^{-1}d^{-1}$]	0,00057	95,28	0,000
pH* t	-0,3883 [cm^{-1}]	0,0530	120,39	0,000
Oberfl*Toast med* \sqrt{t}	0,0629 [d^{-1}]	0,0068	193,62	0,000
pH* \sqrt{t}	7,4757 [$d^{-0,5}$]	0,5542	407,91	0,000

Tabelle 53 b: Modellierung L^* (Holzart Maulbeere) – Kenngrößen der Modellgüte.

Modellgüte L^* Maulbeere		
R^2_{korr}	R^2_{prog}	Standardfehler S
97,11 %	96,98 %	1,50

Tabelle 54 a: Modellierung C_{ab}^* (Holzart Maulbeere). Signifikante Modellterme, deren Koeffizienten und statistische Kennwerte.

C_{ab}^* Maulbeere				
Term (Konstante, Prädiktor, Wechselwirkung)	Koeffizient, Einheit	Standardabweichung	korrigierte Summe der Quadrate	p-Wert
Konstante	162,039 [-]	44,3863		0,000
t	-6,579 [d]	1,5317	480,50	0,000
\sqrt{t}	107,835 [$d^{-0,5}$]	18,5105	884,10	0,000
pH	-26,182 [-]	8,1315	270,10	0,001
Oberfl*Toast med	-0,350 [cm^{-1}]	0,0628	811,60	0,000
Oberfl*Toast med* t	0,009 [$cm^{-1}d^{-1}$]	0,0022	425,70	0,000
pH* t	1,065 [d^{-1}]	0,2806	375,50	0,000
pH* \sqrt{t}	-17,237 [d^{-1}]	3,3911	673,10	0,000
Oberfl*Toast med* \sqrt{t}	-0,115 [$d^{-0,5}$]	0,0262	500,60	0,000

Tabelle 54 b: Modellierung C_{ab}^* (Holzart Maulbeere) – Kenngrößen der Modellgüte.

Modellgüte C_{ab}^* Maulbeere		
R^2_{korr}	R^2_{prog}	Standardfehler S
95,56 %	95,37 %	5,10

Tabelle 55 a: Modellierung h_{ab} (Holzart Maulbeere). Signifikante Modellterme, deren Koeffizienten und statistische Kennwerte.

h_{ab} Maulbeere				
Term (Konstante, Prädiktor, Wechselwirkung)	Koeffizient, Einheit	Standardabweichung	korrigierte Summe der Quadrate	p-Wert
Konstante	95,7522 [-]	0,9656		0,000
t	2,1962 [d^{-1}]	0,3642	63,05	0,000
\sqrt{t}	-33,9603 [$d^{-0,5}$]	4,3318	106,59	0,000
Toast med	6,2535 [-]	1,4020	34,50	0,000
Oberfl*Toast med	-0,0744 [cm^{-1}]	0,0331	8,75	0,026
pH* t	-0,3652 [d^{-1}]	0,0667	51,98	0,000
Oberfl*Toast med *t	-0,0023 [$cm^{-1}d^{-1}$]	0,0006	28,36	0,000
Oberfl*Toast med* \sqrt{t}	0,0321 [$cm^{-1}d^{-0,5}$]	0,0068	39,21	0,000
pH* \sqrt{t}	5,5179 [$d^{-0,5}$]	0,7934	83,88	0,000

Tabelle 55 b: Modellierung h_{ab} (Holzart Maulbeere) – Kenngrößen der Modellgüte.

Modellgüte h_{ab} Maulbeere		
R^2_{korr}	R^2_{prog}	Standardfehler S
96,13 %	95,94 %	1,32

Abbildung 110 zeigt die signifikanten Faktoranteile an der Streuung der Farbwerte für die Versuche mit Maulbeerholz. Aus den Modellen geht der pH-Wert als zusammengefasste Größe mit 37 % (L^*), 30 % (C_{ab}^*) und 33 % (h_{ab}) Anteil an der Streuung als zweitwichtigste Größe für L^* und h_{ab} nach dem Faktor Zeit mit 43% (L^*), 31 % (C_{ab}^*) und 41 % (h_{ab}) hervor, vgl. Tab.53 - 55. Dies ist hier insofern bedeutsam, weil es sich beim pH-Wert um eine Proben-individuelle Systemgröße handelt, die nur äußerst begrenzt über die Inkubationsbedingungen beeinflusst ist (die pH-Werte der Versuchsvariationen unterscheiden sich nicht signifikant). Das Toasting hingegen, das bei Eichen- und Kastanienholz Hauptfaktor und bei Akazienholz eine wichtige Größe darstellt, leistet in der hier betrachteten Versuchskonstellation mit 0,8 % (L^*), 0 % (C_{ab}^*) und 8 % (h_{ab}) keinen oder nur unwesentlichen Beitrag zur Streuung der Messwerte.

Über die Oberfläche werden 20 % (L^*), 39 % (C_{ab}^*) und 18 % (h_{ab}) der Farbwertstreuung erklärt, was sie für den Chromawert von Inkubationen mit Maulbeerholz zum wichtigsten Einflussfaktor macht.

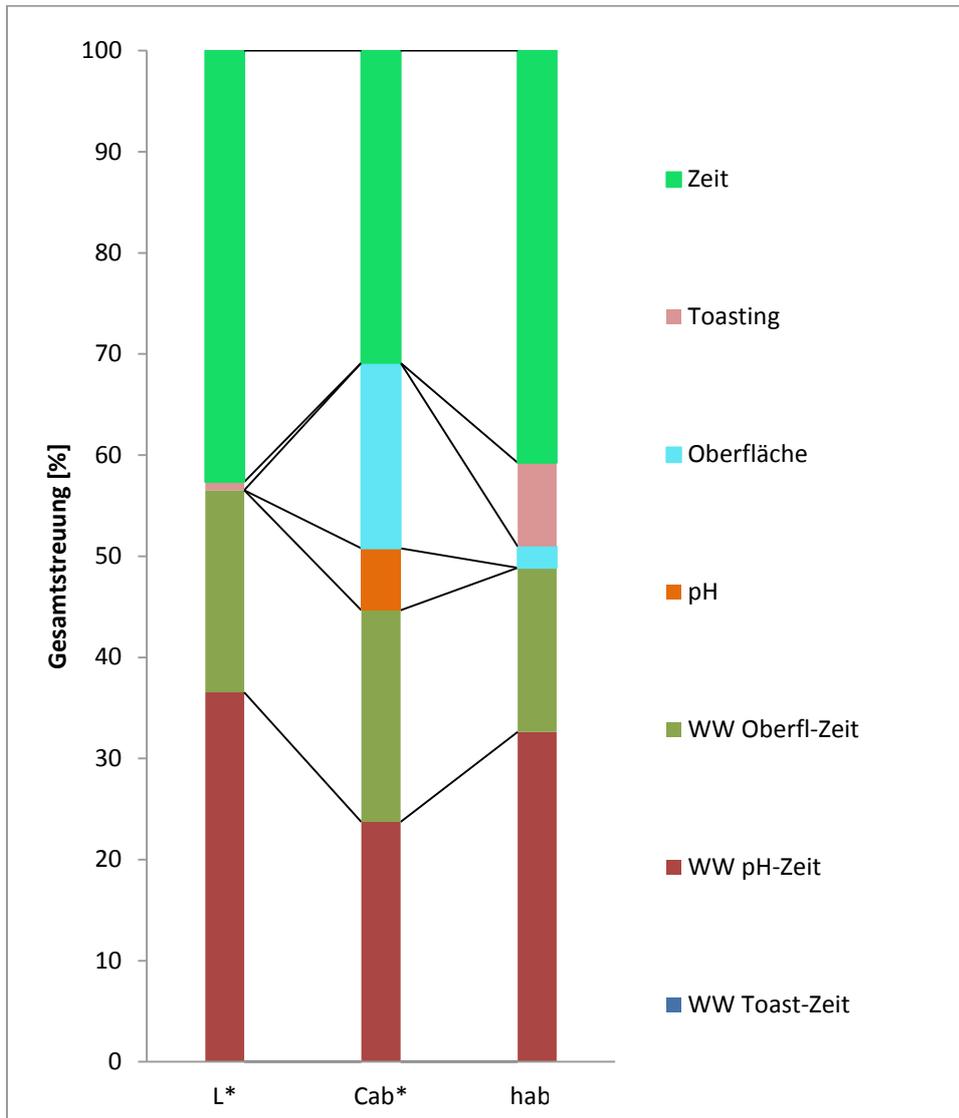


Abbildung 110: Anteil der Faktoren und Wechselwirkungen (WW) an der Streuung der Farbwerte (Maulbeerholz).

8.12 Farbentwicklung von Pflaumendestillat in Kastanienholzfasern

8.12.1 Farbentwicklung

In Abbildung 111 a-b ist die Farbentwicklung von Pflaumendestillat unter realen Lagerbedingungen im Kastanienholzfass, medium plus Toasting, dargestellt. Zwischen den Fassinhalten sind von Beginn an deutliche Farbunterschiede aufgetreten, die sich aufgrund des konsequenten Verlaufs der Farbentwicklung mit zunehmender Lagerdauer in stetig vergrößerten Standardabweichungen ausdrücken.

Ergebnisse

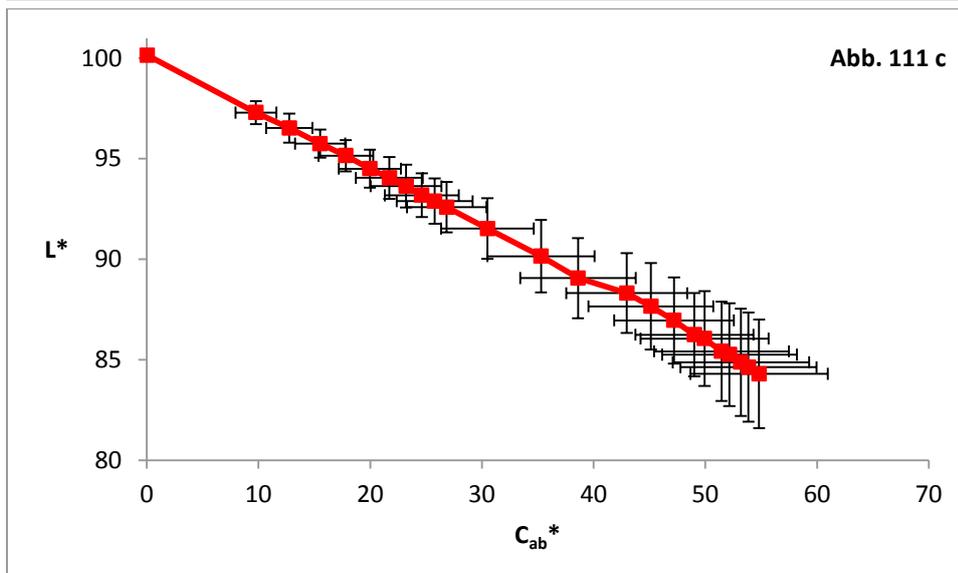
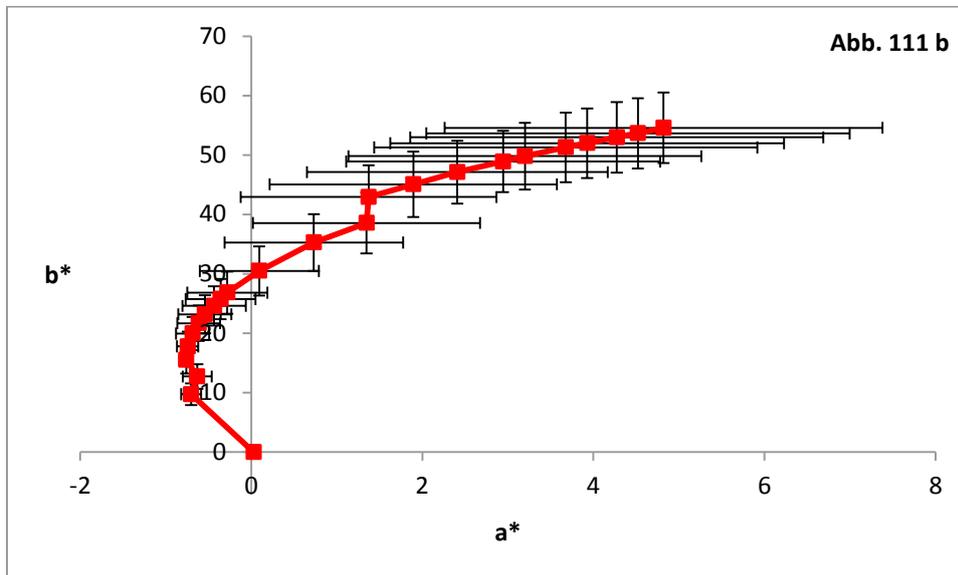
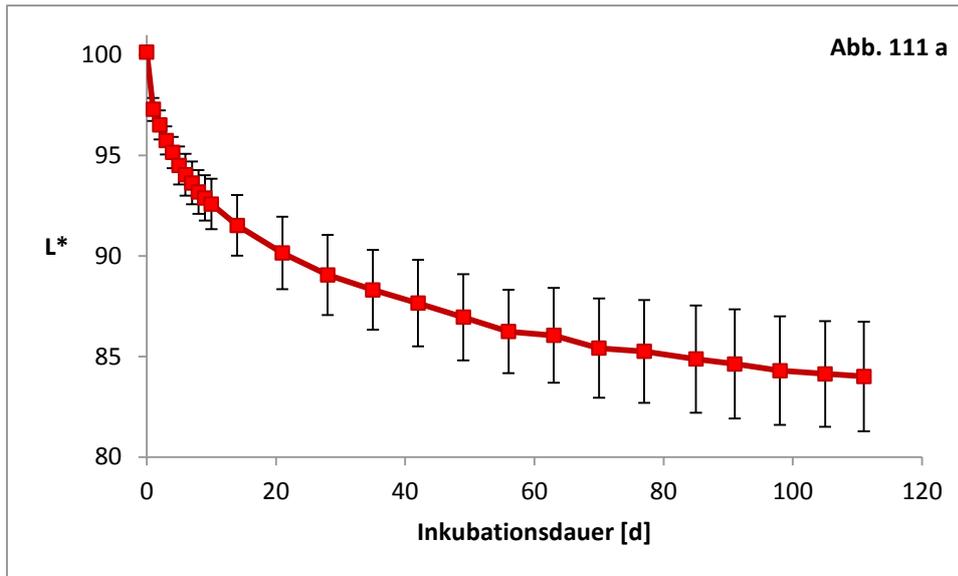


Abbildung 111 a-c: Farbentwicklung von Pflaumendestillat in Kastanienholzfasern und Zusammenhang der Farbkoordinaten L* und C_{ab}*

Nach 16 Wochen Lagerzeit wird ein durchschnittlicher L^* -Wert von 84 erreicht. Wie im Simulationsversuch der gleichen Toastingstufe verläuft die Farbcharakteristik zunächst im negativem und darauf folgend im positivem a^* -Wertebereich bei kontinuierlich steigendem b^* -Wert. Auch im Feldversuch bestätigt sich der lineare Zusammenhang zwischen Chromawert C_{ab}^* und Helligkeit L^* mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2=0,999$ (Abb. 111 c).

8.12.2 Extraktions- und Farbabstandskinetik

Der in den Kastanienholzfüßern erreichte mittlere Gesamtfarbabstand ΔE nach 111 Inkubationstagen (16 Wochen) beträgt $57,8 \pm 6,6$, wobei Fass 2 die stärkste und Fass 1 die schwächste Färbung des Pflaumendestillats bewirkte. Es kann davon ausgegangen werden, dass diese Farbabweichungen hauptsächlich auf die Konzentrationsdifferenzen der extrahierten Inhaltsstoffe zurückzuführen sind, die in Abbildung 112 dargestellt sind. Im Vergleich zu Fass 2, in dem die höchste Konzentration von $2,16 \text{ g/l}$ Trockenrückstand erreicht wurde, löste das Destillat aus Fass 3 $1,83 \text{ g/l}$ und aus Fass 1 lediglich $1,53 \text{ g/l}$, was 85 % bzw. 71 % der Extraktstoffe von Fass 2 entspricht.

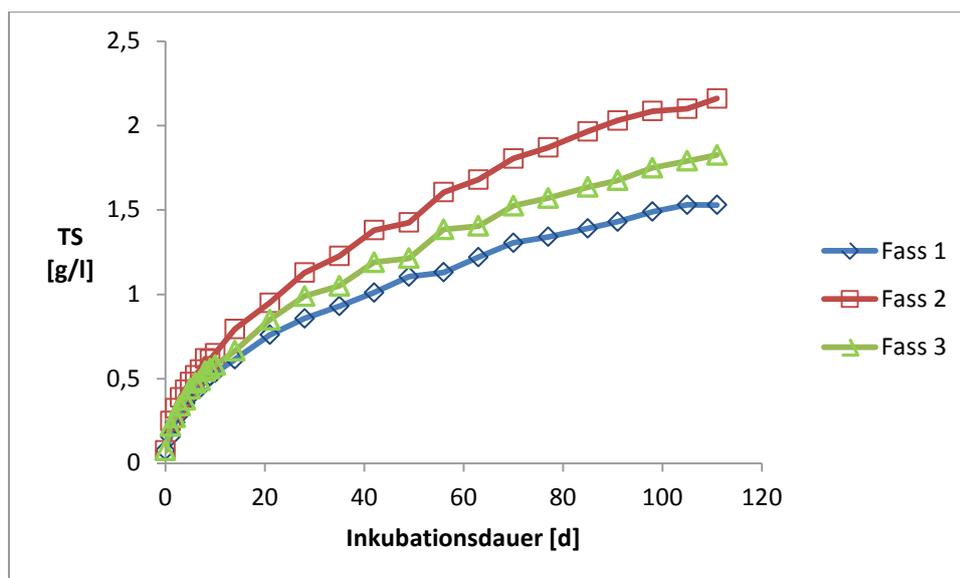


Abbildung. 112: Entwicklung des Trockenrückstandes (TS) von Pflaumendestillat während der Lagerung in Kastanienholzfüßern.

Eine Gegenüberstellung von extrahierter Trockensubstanz und dem dadurch bewirkten Farbabstand ergibt zudem, dass die Extraktstoffe der Fässer 1 und 3 praktisch identische Färbekapazitäten, d.h. gleiches ΔE bei gleichem TS-Gehalt, haben, Fass 2 jedoch leicht überproportional färbt, vgl. Abb. 113. Die Abweichungen betragen $\Delta E = 1,9$ bei $0,5 \text{ g/l}$ TS, $\Delta E = 2,0$ bei $1,0 \text{ g/l}$ TS und $\Delta E = 4,2$ bei $1,5 \text{ g/l}$ TS. Dies könnte durch eine leicht stärkere Toastung im Bereich der üblichen, handwerklichen Fertigungstoleranzen verursacht sein und/oder auf individuellen Schwankungen in der Extraktstoffkomposition der jeweils für die Fässer verwendeten Hölzer beruhen.

Dieser Effekt verstärkt die durch die höhere Konzentration an Extraktstoffen hervorgerufene, tiefere Färbung des Destillats aus Fass 2.

Die berechnete Größe DE00 pro Tag als Funktion der Inkubationsdauer (Abb. 114) macht ersichtlich, dass die festgestellten, deutlichen Farbunterschiede der drei Fässer ausschließlich während des ersten Inkubationstages entstehen. Bereits ab Tag 2 der Lagerung ist die Kinetik der Farbveränderung der Destillate in den verglichenen Fässern gleich. Bei Fasslagerung findet ebenso wie in den vorangehend beschriebenen Simulationsversuchen in den ersten Tagen die schnellste und insgesamt größte Farbveränderung statt. An Tag 6 ist die Farbveränderung im Schnitt bereits auf unter $1,0 \text{ d}^{-1}$ DE00/Tag abgesunken, an Tag 9 auf $0,5 \text{ d}^{-1}$ DE00/Tag.

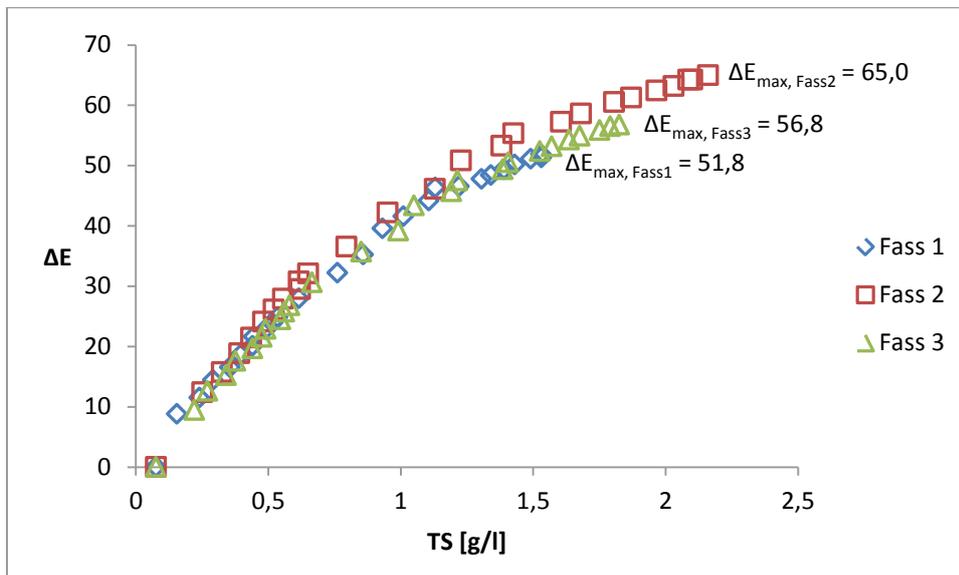


Abbildung 113: Abhängigkeit des erreichten Farbabstands ΔE von in Kastanienfässern gelagertem Pflaumendestillat vom Trockenrückstand (TS).

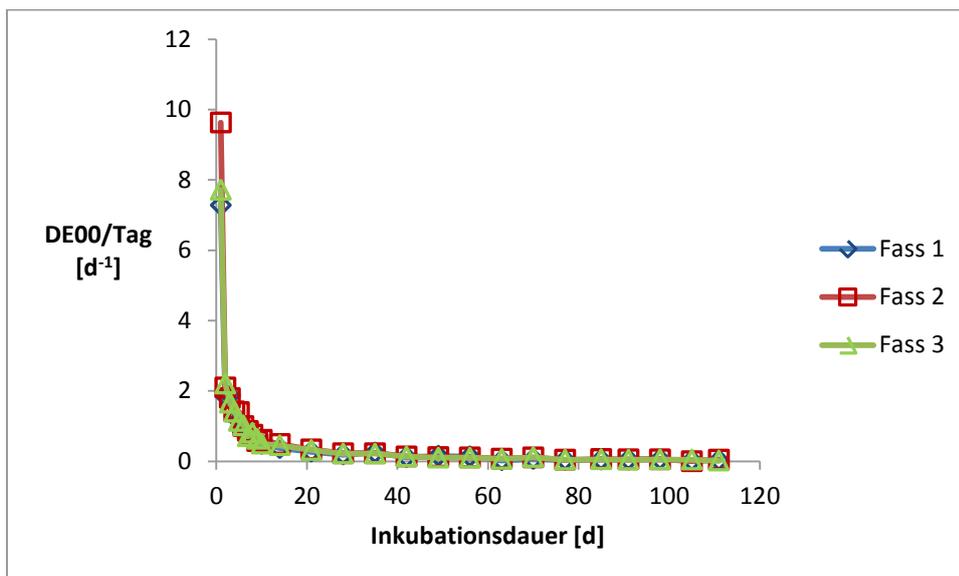


Abbildung 114: Erzielter Farbabstand DE00 pro Tag von Pflaumendestillat während der Lagerung in Kastanienholzfässern.

Trotz der Unterschiedlichkeit in absolut abgegebener Extraktstoffmenge an das Pflaumendestillat ist die relative Trockenrückstandskonzentration bezogen auf den jeweils erreichten Endwert nach 111 Inkubationstagen in allen Fässern nahezu identisch (Abb. 115). Die so normierten Daten zeigen, dass in allen drei Fässern die relative Extraktionsgeschwindigkeit zu allen Zeitpunkten praktisch gleich ist.

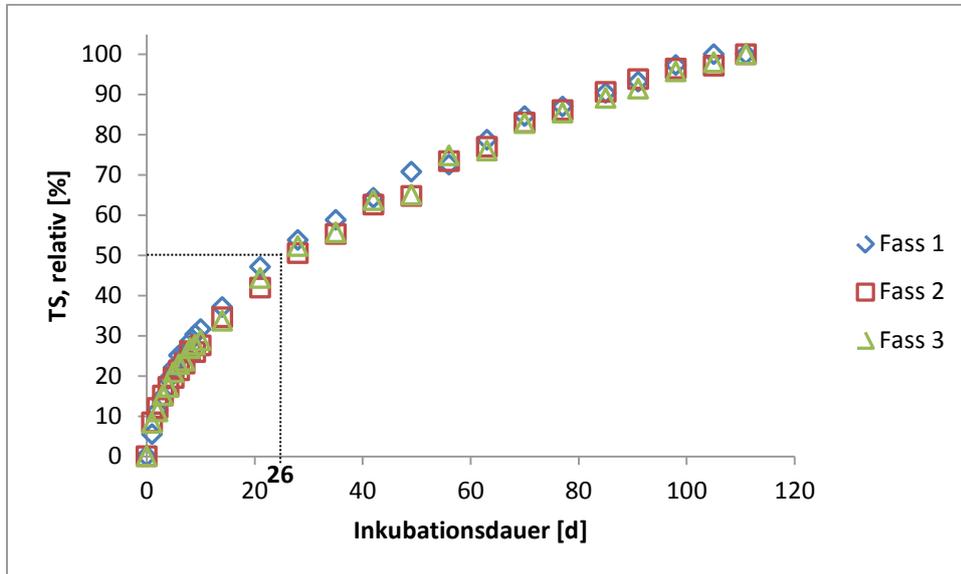


Abbildung 115: Relativer Trockenrückstand von in Kastanienfässern gelagertem Pflaumendestillat in % des Endwertes nach Inkubationsdauer von 110 Tagen.

8.12.3 Validierung des Greybox-Modells

Bei der Übertragung des aufgestellten Verhaltensmodells auf die durchgeführte Kastanienholzfasslagerung kann gezeigt werden, dass sowohl für Helligkeit L^* als auch für Buntheit C_{ab}^* Prognosewerte innerhalb der 95%-Konfidenzintervalle der Messwerte erzielt werden vgl. Abb. 116 a-c.

Die Anwendung des Modells für die Farbgröße h_{ab} (Kastanienholz) auf Fasslagerung gelingt für den Lagerzeitraum ab 2 bis einschließlich 11 Wochen. Hier befindet sich der berechnete Hue-Wert innerhalb des 95-% Konfidenzintervalls für die Messwerte. Die Vorhersage kann mit einer Genauigkeit von maximal $5,0^\circ$ Abweichung zum Mittelwert getroffen werden. Bis zum Ende des Finishingzeitraumes von 16 Wochen erzielt die Modellrechnung einen um $5,7^\circ$ niedrigeren Bunttonwinkel als der Mittelwert des fassgelagerten Destillats.

Der Bunttonwinkel entwickelt sich bei Realbedingungen wesentlich stabiler als die Modellierung basierend auf den Simulationsversuchen vorhersagt. Die Veränderung des Hue-Wertes beträgt von Tag 10 bis zur Ende der Inkubation im Mittel nur $5,8^\circ$. Das Modell prognostiziert für diesen Zeitraum eine Abnahme um $15,8^\circ$.

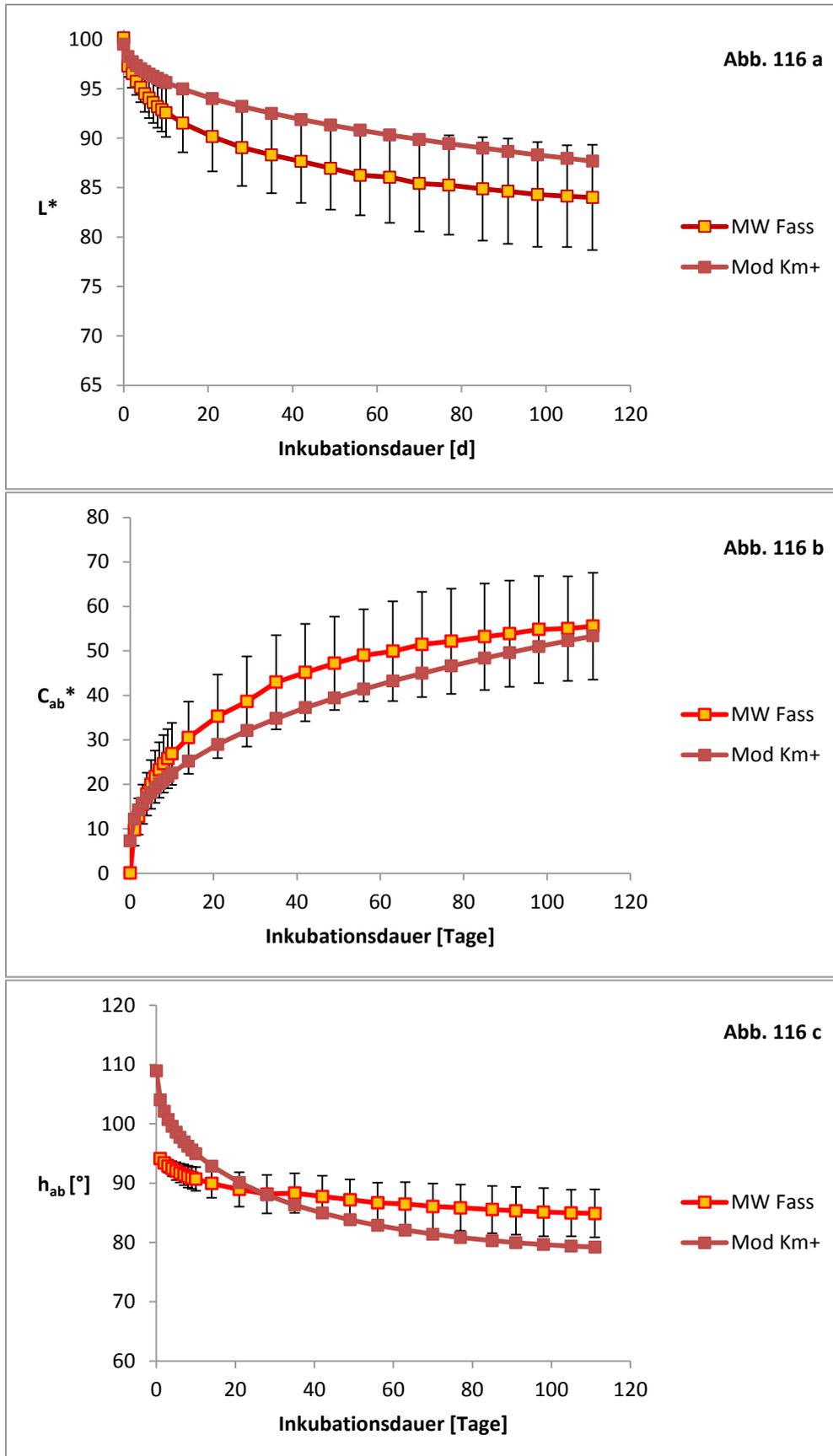


Abbildung 116 a-c : Vergleich der modellierten Farbwerte (Mod Km+) mit den gemittelten Messwerten (MW Fass) mit eingetragenem 95% Konfidenzintervall.

Eine Betrachtung der Farbabstände zwischen berechneten und gemittelten Messwerten ergibt Werte zwischen $DE_{00}=2,8$ und $DE_{00}=4,4$. Dem stehen Farbabstände zwischen den individuell maximal unterschiedlichen Fässern 1 und 2 von $DE_{00}=2,4$ bis $DE_{00}=5,6$ gegenüber, wobei die Farbabstände von Tag 14 an höher sind als bei dem zuvor genannten Vergleich Modell-Mittelwert (Abb. 117).

Insgesamt wird durch die belastbare Prognosefähigkeit der Modellrechnung zu den Farbmittelwerten der Fasslagerung über 90 % des Lagerzeitraums eine Farbwertbestimmung mit geringeren Farbabständen möglich als in der Praxis teilweise zwischen den Einzelfässern auftreten.

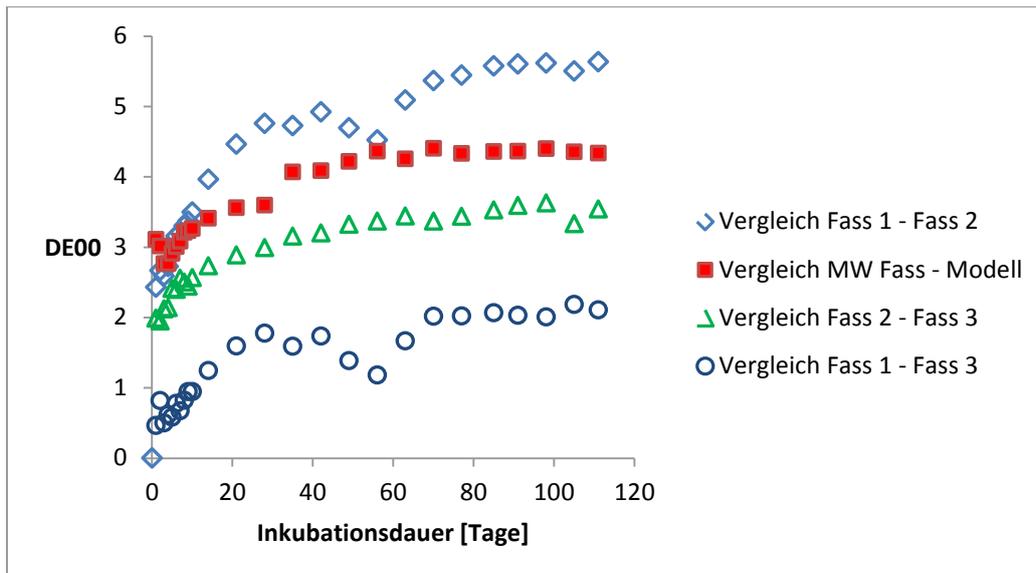


Abbildung 117: Farbabstand DE_{00} zwischen individuellen Fassinhalten bzw. zwischen den Mittelwerten (MW) der Messwerte aller Fässer und den modellierten Werten während der Lagerdauer.

8.13 Numerische Methode zur Vorhersage der individuellen Farbentwicklung beim Finishing von Destillaten durch Kontakt mit Eichenholz (*Quercus robur*) und Kastanienholz (*Castanea sativa*) im CIELAB Farbraum

Die Ergebnisse der Präferenztests zeigten die komplexe Entscheidungsgrundlage der Probanden sowie die signifikanten Rollen von Farbabstand und der Wechselwirkungen der Farbmaßzahl-abständen auf. Im Hinblick auf die ermittelten, individuellen Farbunterschiede von Destillaten aus verschiedenen Fässern wäre eine noch genauere, individuelle Vorhersage von Farbentwicklungen für die praktische Anwendung wünschenswert.

8.13.1 Anforderungen an das Prognosetool

Ein numerischer Ansatz für die Praxis muss mehreren Anforderungen genügen. So ist Gültigkeit für einen Finishingzeitraum von bis zu 4 Monaten zu gewährleisten, die Fass-individuellen Färbungen zu berücksichtigen und im optimalen Fall mit in der betrieblichen Praxis üblicherweise vorhandenen

Softwarelösungen und durch einfache, von Praktikern nachvollziehbare Algorithmen zu bewerkstelligen sein.

Durch eine geringe Anzahl notwendiger Farbanalysen soll so ein kostengünstiges Prognosetool bereitgestellt werden.

8.13.2 Farbprognose im Gültigkeitsbereich

Vorgestellt wird nachfolgend eine Lösung zur Prognose der Farbentwicklung, die anhand der im Rahmen dieser Arbeit angefallenen Datensätze sowie Literaturwerten [59, 60] verifiziert wurde. Zugrunde gelegt wurde für die Werte Helligkeit und Chroma eine reelle Funktion von der Wurzel der Inkubationszeit (\sqrt{t} [d^{0.5}]), mit der sich die typischen Verläufe beider Farbwerte optimal abbilden lassen (Gl. 34 und Gl. 35). Die Einführung eines Korrekturterms ermöglicht eine gute Approximation auch an individuelle Sonderformen von Inkubationen.

Die Parameterschätzung wird anhand von 10 Messpunkten vorgenommen und aus den resultierenden Funktionen die Farbwerte des Ansatzes für die weitere Inkubationsdauer extrapoliert. Messung der Farbe an Tagen 7, 8, 9, 10, 14, 21, 28, 35, 42, 49 (10 Messpunkte). Je nach anfänglicher Farbentwicklung sind alle Terme oder nur Teile davon an der Approximation beteiligt.

$$L^* = \left(a_1 \cdot t + a_2 \cdot \sqrt{t} + \frac{a_3}{\sqrt{t}} + a_4 \right) - \underbrace{a_5 \cdot t - a_6 \cdot \sqrt{t}}_{\text{Korrekturterm}} \quad \text{Gl. 34}$$

$$C_{ab}^* = \left(b_1 \cdot t + b_2 \cdot \sqrt{t} + \frac{b_3}{\sqrt{t}} + b_4 \right) - \underbrace{b_5 \cdot t - b_6 \cdot \sqrt{t}}_{\text{Korrekturterm}} \quad \text{Gl. 35}$$

mit

t Inkubationsdauer [d]

a₁ bis a₆ Koeffizienten der Funktion L* = f(t)

b₁ bis b₆ Koeffizienten der Funktion C_{ab}* = f(t)

Die Parameter a_i und b_i werden aus den Messpunkten z.B. mit Hilfe des Excel Add-ins „Solver“ mit der Gauß-Markow-Methode ermittelt. Dazu wird der Messwert bei t= 49 Tagen als Zielwert eingesetzt

und als Nebenbedingung Gleichheit der Funktionswerte an den Messtagen 7 bis 49 mit den tatsächlichen Messwerten gefordert.

Die Vorhersagegenauigkeit bis zu einer Inkubationsdauer von 120 Tagen beläuft sich bei L^* und C_{ab}^* bei allen getesteten Experimenten mit Eiche und Kastanie in Erstbelegung auf maximal $\pm 1,7$ Einheiten für L^* und $\pm 1,9$ für C_{ab}^* , die meisten Proben zeigen Abweichungen von unter 1 (Abb. 118 bis Abb. 121).

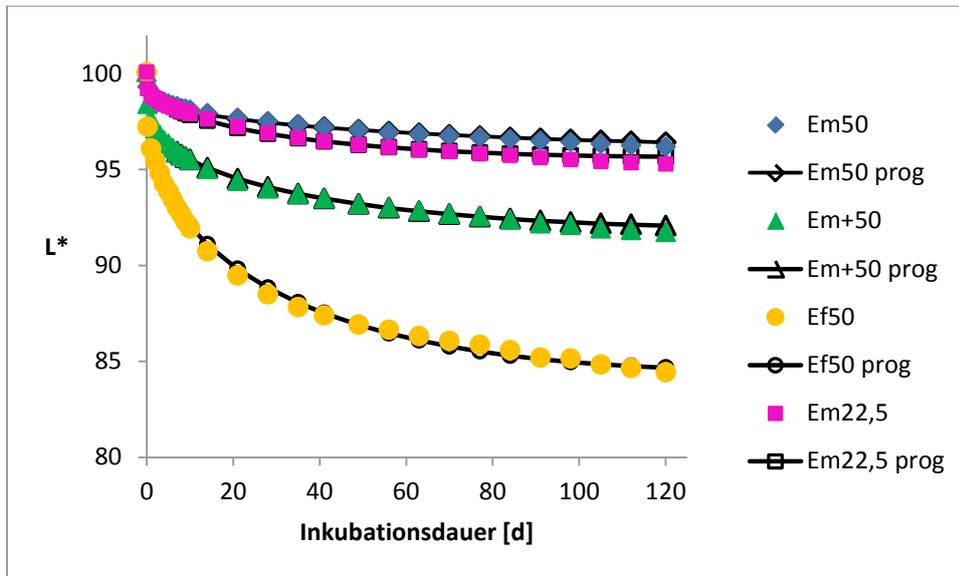


Abbildung 118: Gegenüberstellung von Mess- und Prognosewerten L^* exemplarischer Inkubationen von Ethanol 60 % v/v mit Eichenholz.

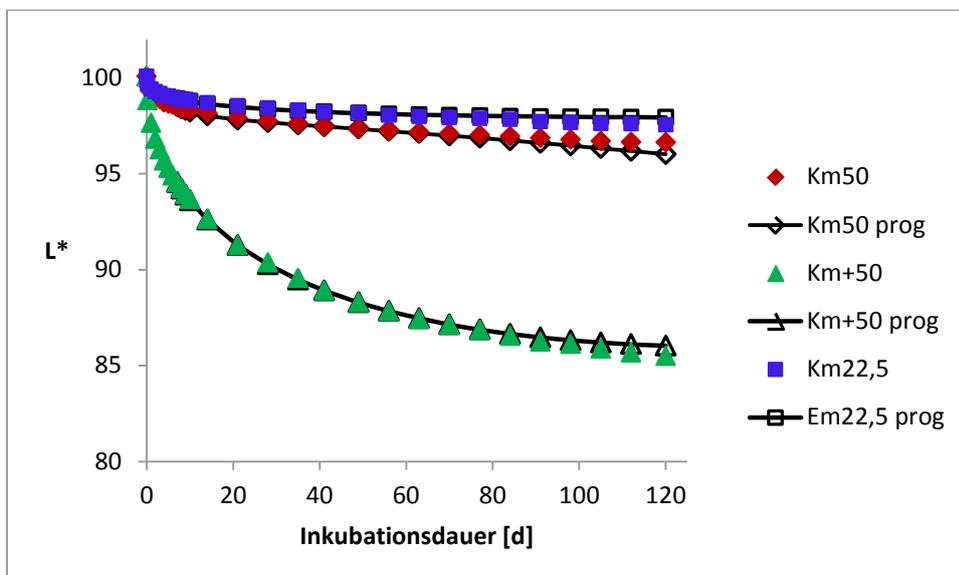


Abbildung 119: Gegenüberstellung von Mess- und Prognosewerten L^* exemplarischer Inkubationen von Ethanol 60 % v/v mit Kastanienholz.

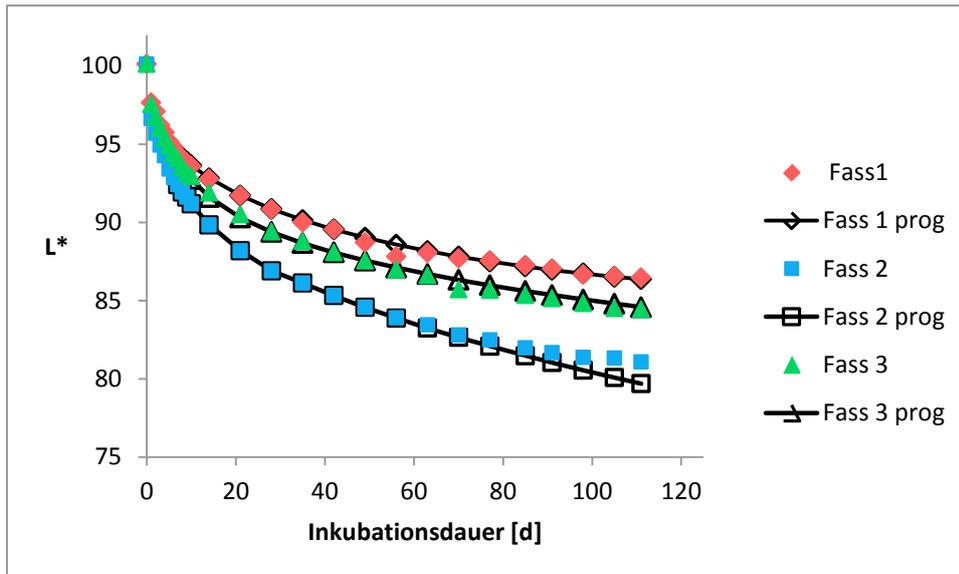


Abbildung 120: Gegenüberstellung von Mess- und Prognosewerten L^* der Inkubationen von Pflaumendestillat in Kastanienholzfässern.

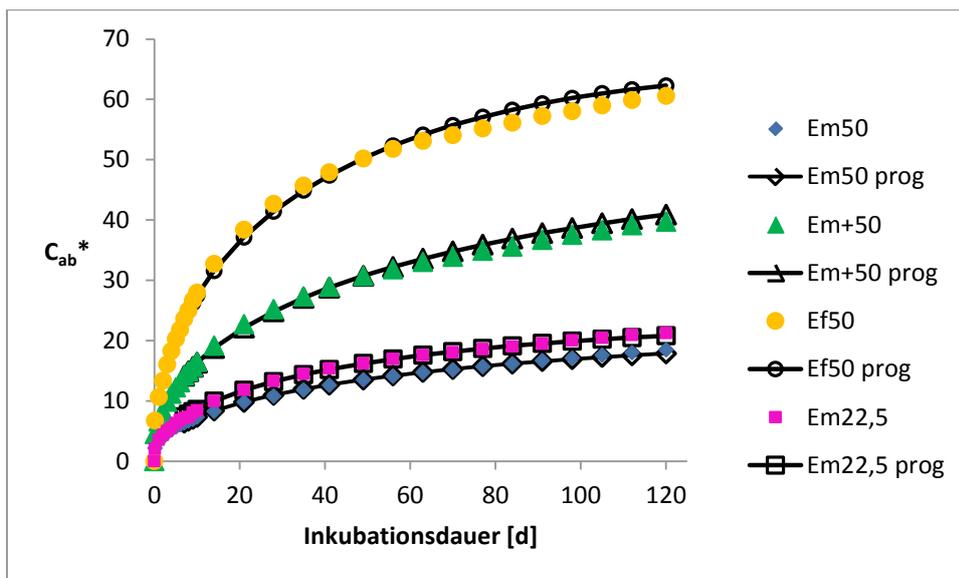


Abbildung 121: Gegenüberstellung von Mess- und Prognosewerten C_{ab}^* exemplarischer Inkubationen von Ethanol 60 % v/v mit Eichenholz

In seltenen Ausnahmefällen entstehen bei der Parameterschätzung für die Größe Chroma numerische Probleme. Das Tool „Solver“ gibt eine zwar für den Algorithmus passende aber offensichtlich falsche Lösung für die Koeffizienten der Gleichung aus. Die Regressionskurve weicht dann bis zum Ende des Prognosezeitraums von 120 Tagen teilweise um mehr als 20 Einheiten von den tatsächlichen Messwerten ab. Grund hierfür ist, dass es für die Lösung des Gleichungssystems in diesen Fällen mehrere lokale Optima gibt, die dieses Analysetool nicht überwindet. Eine kritische Betrachtung der Ergebnisse ist also stets notwendig.

Abhilfe kann hier teilweise erreicht werden, indem die Option des Zwischenstopps bei den Iterationen aktiviert wird und eine gut mit den Messwerten übereinstimmende Zwischenlösung akzeptiert wird. Eine Abschätzung und Plausibilitätsbewertung des weiteren Verlaufs anhand einer graphischen Darstellung der Farbkoordinaten sollte immer parallel erfolgen. Alternativ können leistungsfähigere Rechenprogramme verwendet werden, worauf hier allerdings aufgrund der Prämisse der einfachen Umsetzbarkeit der Methode nicht näher eingegangen werden soll.

Eine weniger aufwändige und für Praktiker auch weniger fehleranfällige Alternativmethode zur Prognose der C_{ab}^* -Werte individueller Inkubationen ist, den linearen Zusammenhang zwischen L^* und C_{ab}^* bei Eiche und Kastanie zu nutzen. Dies ist insbesondere dann von Vorteil, wenn eine Vorhersage getroffen werden soll für Proben, deren Farbentwicklung nur unzureichend oder zweifelhaft mit dem „Solver“ gefittet werden kann. Zur Überwindung der numerischen Probleme wird dazu C_{ab}^* als Funktion von L^* grafisch, z.B. mit der Software Microsoft Excel dargestellt und mittels linearer Regression („Trendlinie“) der Messwerte von $t=35$ bis $t=49$ die Funktionsgleichung bestimmt. Die zu erwartenden Werte von C_{ab}^* der korrespondierenden $L^*(t)$ können durch Extrapolation der „Trendlinie“ direkt aus der Grafik entnommen werden oder rechnerisch aus der Funktionsgleichung bestimmt werden, vgl. Abb 122 und Abb. 123.

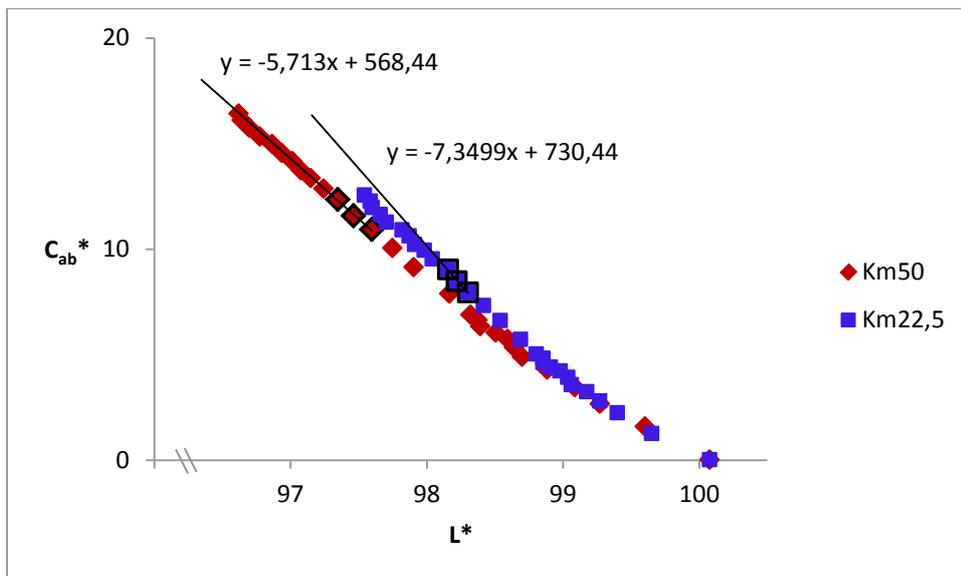


Abbildung 122: Ermittlung der „Trendlinie“ $C_{ab}^*=f(L^*)$ aus den Messwerten von $t=35$ bis $t=49$ (schwarz umrahmte Symbole) zur Prognose der Entwicklung von C_{ab}^* mit Hilfe der Grafikfunktionen von Microsoft Excel. Vergleich der Messwerte mit der Ausgleichsgeraden von exemplarischen Einzelproben Km50 und Km22,5.

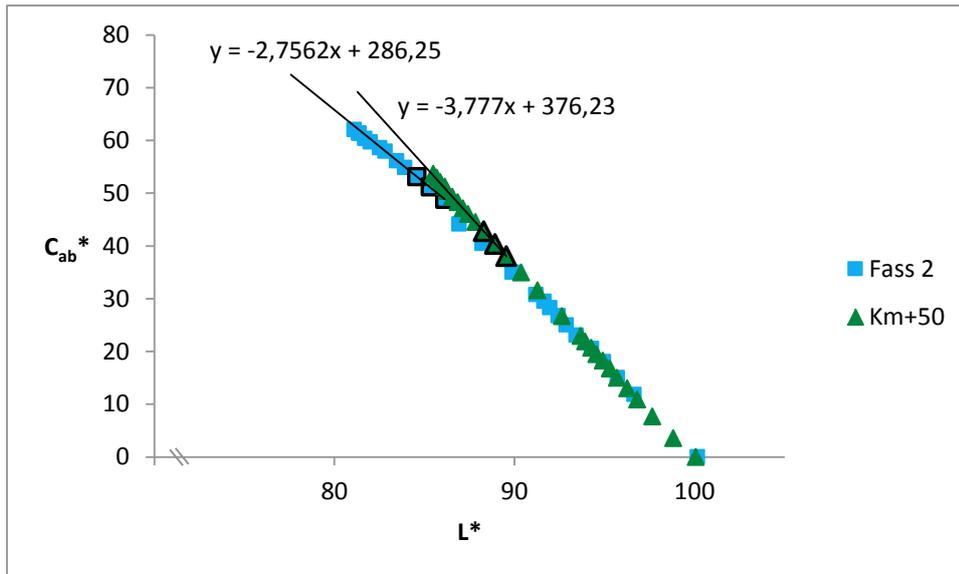


Abbildung 123: Ermittlung der „Trendlinie“ $C_{ab}^* = f(L^*)$ aus den Messwerten von $t=35$ bis $t=49$ (schwarz umrahmte Symbole) zur Prognose der Entwicklung von C_{ab}^* mit Hilfe der Grafikfunktionen von Microsoft Excel. Vergleich der Messwerte mit der Ausgleichsgeraden von exemplarischen Individualproben Km+50 und Fasslagerung.

Insgesamt ist nach Inkubationstag 49 nur noch eine sehr geringe Änderung im Bunttonwinkel festzustellen. In allen mit Kastanie und Eiche in Erstbelegung durchgeführten Experimenten einschließlich der Fasslagerung ändert sich der Bunttonwinkel h_{ab} zwischen Tag 49 und 120 bzw. 110 bei Fasslagerung um durchschnittlich $0,2^\circ \pm 1,4^\circ$. Dabei entfallen die größten Änderungen auf die Inkubationen, welche gekühlt gelagert wurden, der Stoffaustausch also herabgesetzt war (durchschnittlich $1,9^\circ \pm 2,0^\circ$), sowie auf die stärkeren Toastings und auf die Fassproben (letztere durchschnittlich $-2,3^\circ \pm 0,4^\circ$).

Canas 2009 [59] ermittelt für diesen Zeitraum für erstbelegte 650 l Holzfässer (Kastanie und Eiche) im Mittel einen Anstieg des Hue von etwa $0,6^\circ$, was aufgrund der langsameren Veränderungen der Farbstoffkonzentration durch die geringere Kontaktfläche pro Volumen plausibel ist.

Modellierungsergebnisse, die mit dem „Solver“ in Excel erprobt wurden, weisen für die Prognose des Bunttonwinkels einzelner Inkubationen trotz guter Anpassung an die Messdaten von Tag 7 bis 49 mitunter deutliche Abweichungen auf. Nicht zielführend erwiesen sich ebenso lineare Extrapolationen der Hue-Änderungen der letzten Messungen.

Für die Prognosemethode kann für den Bunttonwinkel aufgrund der insgesamt sehr geringen zu erwartenden Änderung mit in der Regel sehr guter Näherung das Ergebnis der Messung des Tages 49 verwendet werden.

8.13.3 Anwendbarkeit der numerischen Prognosemethode auf Mehrfachbelegungen und andere Holzarten

Eine Aussage für die Einsetzbarkeit der vorgestellten numerischen Prognosemethode zur Vorhersage der individuellen Farbentwicklung durch mehrfach belegte Fässer kann mit dem vorliegenden Datenmaterial nicht getroffen werden. Zwar können die flacheren Verläufe der L^* und C_{ab}^* -Koordinaten von simulierten 200 l Fässern mit der angegebenen Formel sehr gut dargestellt werden, die Tauglichkeit sowohl der Formel als auch des Analysetools müsste an den nochmals abgeschwächten Kurven bei weiteren Belegungen zunächst an Messwerten erprobt werden.

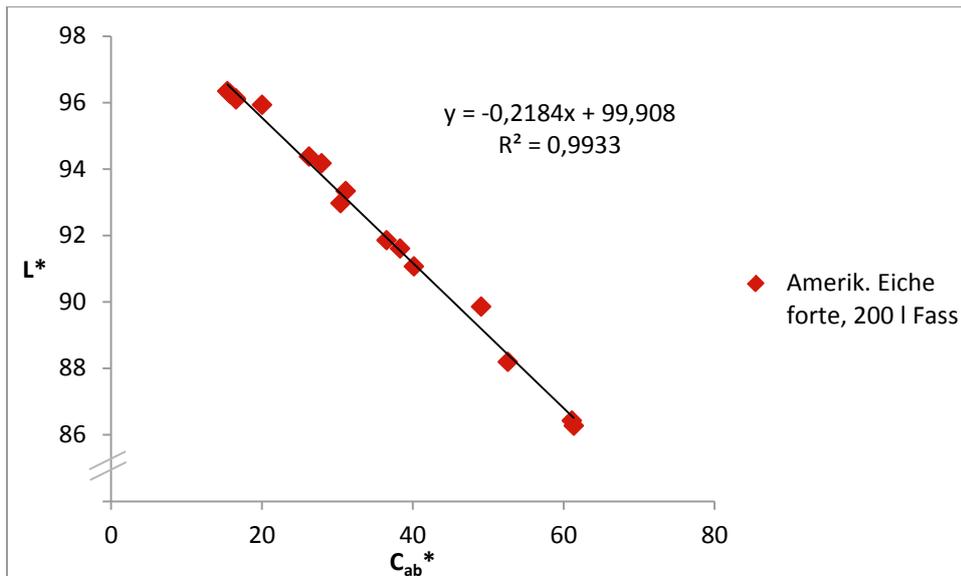


Abbildung 124: Linearer Zusammenhang der Farbkoordinaten L^* und C_{ab}^* von unterschiedlich lang in 200 l Fässern aus amerikanischer Weißeiche, Toasting forte, gelagertem Whisky. Je 4 Fässer von 0,5 Jahren, 1,5 Jahren, 2,5 Jahren und 12 Jahren Lagerdauer wurden beprobt.

Auch bei Proben, die zwischen einem halben bis zu 12 Jahren in Fässern aus amerikanischer Weißeiche, forte Toasting, gelagert waren, zeigt sich der lineare Zusammenhang zwischen L^* und C_{ab}^* , siehe Abb. 124. Es kann vermutet werden, dass dieser ebenfalls bei kürzeren Inkubationsdauern zutrifft. Die Annahme, dass sich der Bunttonwinkel Hue bei Inkubationen von Destillat mit amerikanischer Weißeiche nach 49 Tagen nur geringfügig und langsam verändert, erscheint aufgrund der insgesamt schwächeren Färbewirkung dieses Holzes plausibel [18, 43]. Die o.g. Whiskyproben weisen zwischen 0,5 und 12 Jahren eine Differenz von lediglich $4,4^\circ$ im Bunttonwinkel auf. Deshalb wird die hier vorgestellte numerische Prognosemethode mit großer Wahrscheinlichkeit auch für amerikanische Weißeiche in Erstbelegung eingesetzt werden können.

Die durchgeführten Simulationsversuche mit Akazien- und Maulbeerholz zeigen, dass die Farbentwicklung im CIELAB-Farbraum eine schraubenförmige Kurve beschreibt. Dies äußert sich entsprechend in einem nichtlinearen Zusammenhang der Größen L^* und C_{ab}^* . Die Methode ließe sich ggf. durch Einsatz des „Solvers“ sowohl für die Prognose von L^* als auch für C_{ab}^* verwenden, jedoch ohne

Ergebnisse

einfache Alternativ-Option für die Bestimmung von C_{ab}^* über die Extrapolation aus drei Messwerten, sollten problematische Ergebnisse auftreten, wie oben beschrieben. Die Veränderung des Bunttonwinkels ist bei diesen beiden Hölzern nach 49 Tagen in vielen Fällen der hier durchgeführten Experimente nicht weit genug verlangsamt, so dass die Übernahme des Wertes von Tag 49 zu nicht näher abschätzbaren Abweichungen führen könnte.

Aus diesen Gründen wird die Gültigkeit der numerischen Prognosemethode auf *Quercus robur* und *Castanea sativa* beschränkt, eine Anwendbarkeit für amerikanische Weißeiche ist sehr wahrscheinlich, jedoch unter gewissem Vorbehalt aufgrund fehlender, bestätigender Messungen.

9 Diskussion

9.1 Hedonische Präferenz aufgrund der Destillatfarbe

Die durchgeführten Präferenztests mit Experten und Laien belegen erstmals, dass auch die Farbe von Destillaten nach Holzkontakt ein wichtiges Kriterium für die Präferenz darstellt (vgl. Kapitel 8.1). In beiden Gruppen werden signifikante Unterschiede in der Beliebtheit der farblich abgestuften Proben innerhalb aller getesteten Holzarten (Eiche, Kastanie, Maulbeere) nachgewiesen. Die Entscheidungen der Panelisten werden durch die Probenfarbe bereits signifikant beeinflusst, bevor ein Geschmacks- oder Geruchsunterschied von trainierten Prüfern wahrgenommen werden kann.

Bei Inkubationen mit Akazien- und Maulbeerholz weichen die Reihenfolgen der Beliebtheit der präsentierten Proben in Laien- und Expertenpanel ab. Die Lichtart hat Einfluss auf die Reihung der Präferenz des Laienpanels bei Proben, die mit Maulbeerholz in Kontakt waren. Bei den Inkubationen mit den Holzarten Eiche und Akazie verändert die applizierte Lichtart bei der Präsentation in beiden Panels nicht die Reihenfolge der Präferenz, jedoch die Eindeutigkeit der Entscheidungen für die Ränge.

Beim Vergleich der beliebtesten Proben aus den Tests der drei verglichenen Holzarten entscheiden sich beide Prüfergruppen signifikant für die Inkubation mit Maulbeerholz als Rang 1.

Eine systematische Zuordenbarkeit der Beliebtheitsunterschiede auf einzelne Farbkoordinatendifferenzen, deren Wechselwirkungen oder summarischen Größen lässt sich im vorliegenden Versuch nicht nachweisen. Signifikanten Einfluss auf die Rangsummen haben jedoch bei einer Gesamtbewertung der Experimente sowohl der Farbabstand zwischen den Proben, der Helligkeitsunterschied sowie der Bunttonwinkel in Wechselwirkung mit dem Farbabstand sowie der Unterschied im Bunttonwinkel in Wechselwirkung mit der Chromadifferenz. Zum Beispiel ist der signifikante Unterschied in der Beliebtheit zwischen Maulbeere Rang 2 und Maulbeere Rang 3 im Expertenpanel, D65, auf den leicht veränderten Bunttonwinkel und geringen Unterschieden in der Helligkeit zurückzuführen. Der L^* - und der C_{ab}^* -Wert differieren schwächer als zwischen den Rängen 1 und 2, deren erzielte Rangsummen keinen signifikanten Unterschied in der Beliebtheit annehmen lassen.

Der Gesamtfarbabstand ΔE (Tab. 20), der bei den anderen Holzarten als signifikante Einflussgröße als mit ausschlaggebend angenommen werden kann, verhält sich gegenläufig zur Platzierung, wenn gleich in insgesamt äußerst geringem Ausmaß. Leicht höhere Werte von a^* (+0,67) und damit geringerem h_{ab} (-0,75 °) mit zugleich leicht höherem L^* (0,81) der beliebteren Probe (Rang 2) weisen auf eine tendenziell rötlichere Färbung der Probe im Vergleich zu Rang 3 hin. Rang 1 hebt sich durch geringere Helligkeit (-5,84) und leicht erhöhtem a^* -Wert (0,55) von Rang 2 ab, was dennoch keinen eindeutigen Beliebtheitsunterschied im Panel hervorruft.

Es ist davon auszugehen, dass für die hedonische Präferenz von durch Holzextrakt gefärbten Destillaten ein komplexes, qualitatives Bewertungsschema von den Prüfern herangezogen wird, das je nach Vergleichsproben unterschiedliche Kriterien heranzieht und differenziert gewichtet.

Bei den beruflich mit dem Produkt befassten Panelisten kann angenommen werden, dass eine Einschätzung über den zu erwartenden Geschmack und die subjektive Qualitätseinschätzung mit in die

Bewertung einfließt. Ihre Entscheidungen sind definierter und einheitlicher, die Rangsummen-differenzen zwischen den Platzierungen sind stets größer, als dies bei Laien der Fall ist, die über weniger Erfahrung mit dem Produkt verfügen. Diese Ergebnisse unterstreichen die Erkenntnisse von Clydesdale et al. (1993), Fernández-Vázquez et al. (2013), Wei et al. (2012), Zellner et al. (2003), Dubose et al. (1980) und Shankar et al. (2009) [21, 24, 26, 27, 30, 179], die zeigen, dass mit der Farbe von Lebensmitteln differenzierte Erwartungen an den Geschmack einhergehen. Es wird die Schlussfolgerung gezogen, dass diese Erwartungshaltungen auf gelernten Assoziationen beruhen. Die Autoren beschreiben, dass adäquat gefärbte Lebensmittel als von besserer Qualität und geschmackvoller wahrgenommen werden. Monteiro et al. (2017) erkennen eine unterschiedliche Bewertungsgrundlage für die visuelle Präferenz eines farbigen Hibiskus-Getränkes in Abhängigkeit von der Vorerfahrung der Verkoster („Farbdichte“ vs. Rotfärbung) [180]. Auch in dem hier durchgeführten Versuch wird die Produktexpertise des Panels die Präferenz beeinflusst haben, was die Abweichungen in der Klarheit der Urteile der Panels und die Bevorzugung derjenigen Proben mit dem größten Farbabstand zum Weißpunkt erklärt. In Fachkreisen ist eine Produktreifung und Langzeitlagerung in Holzfässern mit „Veredelung“ und kundenrelevanter „Premiumqualität“ assoziiert und gleichzeitig besteht das Wissen oder die empirische Erfahrung, dass eine lange Fasslagerung zu verstärkter Farbe des Produktes führt.

Festzustellen ist, dass auch Konsumenten eine signifikante, wenn auch nicht so deutliche Produktpräferenz anhand der Destillatfarbe artikulieren. Diese weicht in Teilen jedoch von der Einschätzung des Expertenpanels ab und ist von der Beleuchtung abhängig, die in der Praxis beispielsweise bei Kauf- und Konsumsituation differiert.

Als erster Berührungspunkt mit potentiellen Kunden und meist ausschlaggebendes Kriterium für die Kundenakzeptanz sowie für die Kaufentscheidung spielt die visuelle Produktqualität eine wesentliche Rolle.

Für Produzenten heißt dies, dass eine Berücksichtigung der Farbe und genaue Kenntnis der Farbentwicklung bei der Produktion von Destillaten mit Holzkontakt von großer Bedeutung ist.

9.2 Farbentwicklung von Destillaten mit Holzkontakt

Hochsignifikante Unterschiede in der Farbentwicklung von ethanolischer Lösung (60 % v/v) mit Holzkontakt zur Simulation von den in der Praxis gängigsten Fasslagerungsvariationen werden in nahezu allen Versuchen während der gesamten Inkubationsdauer festgestellt (vgl. Kapitel 8.3). Die Ausnahmen hiervon beziehen sich auf wenige Einzelmesspunkte im Rahmen der Versuchslaufzeit, an denen die jeweiligen Farben der gezogenen Vergleiche im CIELAB-Farbraum enger aneinander positioniert sind. Es wird nachgewiesen, dass sowohl die Holzart, das Toasting, das Oberflächen-Volumenverhältnis, wiederholte Extraktion als auch die applizierte Temperatur hochsignifikante Einflussfaktoren für die resultierende Farbe des Extraktionsmittels Ethanol (60 % v/v) sind.

Canas et al. (2000) vergleichen in ihren Arbeiten jeweils einzelne Farbkoordinaten und schließen daraus, dass die Holzarten Eiche und Kastanie sowie das angewendete Toasting zu statistisch signifikanten Unterschieden in den Farben von Destillaten führt [58].

9.2.1 Wirkung des Toastings

Die geringere Farbentwicklung der Versuchsansätze mit medium getoasteten Eichen-, Kastanien- und Maulbeerholzvarianten gegenüber den jeweils ungetoasteten Hölzern entspricht nicht der generellen Erwartung, dass die Hitzeeinwirkung auf das Holz beim Toasting eine Farbverstärkung bewirkt, denn es widerspricht den pauschal formulierten Annahmen verschiedener Autoren, dass die thermische Behandlung die Färbung von Holzextrakten begünstigt oder verstärkt (vgl. Abb. 68). Meist werden Maillard- und Karamellisierungsreaktionen als Ursachen genannt [143, 178, 181], wobei die Annahme von Maillardreaktionen in Hölzern mit langem Seasoning kritisch betrachtet werden sollte (siehe Grundlagen). Bei Ansätzen mit resultierender stärkerer Färbung der ungetoasteten Hölzer verglichen zu medium Toasting besitzen diejenigen mit ungetoastetem Holz gegenüber medium Toasting mindestens hochsignifikant höhere Extraktstoffgehalte (vgl. Tab. 35). In der Holzindustrie findet das sog. Thermisierungsverfahren Anwendung. Dabei werden Hölzer in Stickstoffatmosphäre gezielt auf Temperaturen von 160 °C bis 260 °C erhitzt, um die mechanischen Eigenschaften für spezielle Einsatzgebiete zu verbessern [123, 182, 183]. Es besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der Dauer der Hitzeeinwirkung und der Verringerung des Quellverhaltens und der hygroskopischen Eigenschaften [184-186].

Die Stabilisierung der kapillaren Holzmatrix führt zu einer verringerten Stoffaustauschfläche gegenüber quellendem Holz und könnte erklären, weshalb aus moderat hitzebehandelten Hölzern weniger Extraktstoffe gelöst werden als aus unbehandelten Hölzern mit den entsprechenden Folgen für die erzielten Farbveränderungen. Diese Abnahme ist bei allen im Simulationsversuch eingesetzten Holzarten zu erkennen, allerdings bestehen individuelle Differenzen ab wann bzw. bis wann die Matrixstabilisierung eintritt. Beispielsweise wird bei Akazienholz eine Verringerung der Trockenrückstandsmenge (TS) erst von medium plus Toasting ausgelöst.

Bei höherer Hitzeeinwirkung überwiegt die Zunahme von chemischen Veränderungen in Form von Thermolyse von Zellwandbestandteilen und phenolischen Inhaltsstoffen sowie Karamellisierung von Holzzuckern [178, 187], was wiederum die Färbung und die Menge der gelösten Holzinhaltstoffe (HIS) beeinflusst (vgl. Abb. 72). Dieser Umkehrpunkt ist bei Eichen- und Kastanienholz mit medium plus Toasting überschritten.

Bei Akazienholzkubationen weichen die Mengen der Trockenrückstände von Ansätzen ungetoastet und medium Toasting nicht signifikant voneinander ab. Hier zeigen Inkubationen mit medium plus getoastetem Holz signifikant geringeren TS aber dennoch den größten Farbabstand. Die durch Akazienholz induzierte Färbung nimmt eine Ausnahmestellung ein betreffend den Zusammenhang von TS zu Gesamtfarbabstand (vgl. Abb. 72). Während die drei anderen untersuchten Holzarten eine lineare Abhängigkeit mit zunehmendem Gesamtfarbabstand bei steigenden TS-Werten unabhängig vom Toasting zeigen, kann dies bei Akazienholz nur innerhalb der Toastingstufe medium nachgewiesen werden. Ungetoastetes Akazienholz verursacht bei vergleichbaren TS geringere Gesamtfarbabstände ΔE als medium getoastetes und dieses wiederum geringere ΔE als medium plus getoastetes Akazienholz. Erhöhte Hitzeeinwirkung hat auf Akazienholz demnach erheblichen Einfluss auf durch ethanolische Lösung extrahierbare, färbende oder farbbeeinflussende Holzinhaltstoffe in Richtung zunehmender spezifischer Farbwirkung.

Die Praxis simulierende Toastingbedingungen haben wie bei allen anderen getesteten Holzarten auch bei Ansätzen mit Kastanienholz signifikanten Einfluss auf die Farbe. Die vorher diskutierte Matrixstabilisierung mit entsprechend verringerter Extraktstoffextraktion kann bei Kastanienholzinkubationen über die Farbentwicklung bestätigt werden (vgl. Abb. 47). Dies zeigt sich darin, dass medium getoastetes Holz zeitverzögert Farbgleichheit zu eingesetztem, ungetoasteten Holz induziert, also die gleiche Farbstoffmischung in gleicher Konzentration abgibt. Bei Inkubationen mit Eichenholz tritt ebenso eine geringere Färbung der medium getoasteten Variante im Vergleich zur ungetoasteten ein, allerdings kann keine Übereinstimmung der Farbverläufe festgestellt werden. Extrakte von ungetoastetem und medium plus getoastetem Eichenholz hingegen weisen über die letzten 11 Wochen der Lagerung, also zur gleichen Zeit, sehr ähnliche Farben auf (vgl. Abb.46). In der Anfangsphase, d. h. bei geringeren Farbstoffkonzentrationen treten wahrscheinlich geringfügige, hitzeinduzierte Unterschiede der Extraktstoffe zunächst in den Vordergrund, was Farbunterschiede zwischen diesen Vergleichsproben bewirkt. Intensiviert sich im Laufe der Inkubation die Farbe, können entweder die Unterschiede aus physiologischen Gründen nicht mehr so fein differenziert werden, was sich entsprechend in geringen Farbabständen widerspiegelt, oder durch die Extraktion von überwiegend gleichen Farbstoffmolekülen im weiteren Inkubationsverlauf wird die Farbwirkung von den zu Beginn der Versuchsdauer aus der äußeren Holzoberfläche extrahierten, thermisch veränderten Holzinhaltstoffen egalisiert und in der Färbewirkung überdeckt.

Vergleichbare Farbverläufe sind auch bei Inkubationen mit Maulbeerholz unterschiedlichen Toastings festzustellen (vgl. Abb.49). Die Extraktfarben von Maulbeerholz medium getoastet erreichen nach 120 Tagen den Farbort von ungetoastetem Holz nach 10 Tagen Inkubation, wobei eine identische Farbstoffmischung anzunehmen ist, da die Verläufe im CIELAB-Farbraum nahezu gleich sind. Auch hier kann von einer Matrixstabilisierung ausgegangen werden. Eine chemische Veränderung durch die eingebrachte thermischen Energie dagegen kann aufgrund der geringen Farbabstände der Extraktfarben nicht angenommen werden.

Bei Ansätzen mit Akazienholz, die dagegen Farbüberlappung bei Einsatz von medium und medium plus getoasteten Holzproben zeigen, kann davon ausgegangen werden, dass die Hitzeeinwirkung während der Vorbereitung der Hölzer neben den Wirkungen auf die mechanischen Eigenschaften auch wesentlichen Einfluss auf die chemische Zusammensetzung und die Farbwirkung der extrahierten Moleküle nimmt. In den Anfangsphasen der Extraktionen (medium bis Tag 70; medium plus bis Tag 10) zeigen die Ansätze sehr ähnliche Farben (Abb. 48). Das bei Proben mit medium plus getoastetem Holz kombinierte Auftreten von ausgeprägt stärkerer Farbe trotz signifikant niedrigerer Menge an Trockenrückstand und niedrigerem pH-Wert, der im Fall von Akazienholz zumindest bei medium Toasting eine weit weniger intensive Farbe hervorbringt als gleicher Extrakt bei höherem pH-Wert, macht deutlich, wie komplex das Zusammenwirken multipler Einflüsse die Farbe von Holzextrakten bestimmt.

9.2.2 Wirkung des Oberflächen-Volumenverhältnisses (Fassgröße)

Die insgesamt geringe Färbung des Lösungsmittels durch Eichenholz im Vergleich zu den weiteren getesteten Holzarten wird durch die unterschiedlichen simulierten Fassgrößen nicht eindeutig ver-

ändert (vgl. Abb. 53). Im Gegenteil sind teilweise Farbgleichheit der Mittelwerte über die Versuchsdauer festzustellen, obwohl sich die Trockenrückstände dieses Vergleichspaares (Em50 zu Em22,5) signifikant unterscheiden (vgl. Tab. 35). Es zeigt sich, dass die individuellen Farbabweichungen innerhalb der Replikationen die Unterschiede zwischen den Fassgrößen überwiegen.

Ist Kastanienholz eingesetzt, kann Signifikanz der Farbunterschiede von allen getesteten Oberflächen-Volumenverhältnissen während des gesamten Versuchszeitraumes nachgewiesen werden. Die TS-Unterschiede nach Inkubationsende sind nicht signifikant. Somit sind die Farbunterschiede ebenso wie bei den Versuchen mit Eichenholz nicht an die Verhältnisse im Trockenrückstand gekoppelt. Erwartungsgemäß ist der Verlauf der simulierten, unterschiedlichen Fassgrößen im CIELAB-Farbraum ähnlich und die Farbentwicklung der Ansätze endet je nach verfügbarer Farbstoffmenge pro Volumeneinheit Extraktionsmittel an verschiedenen Positionen der Kurve früher (größtes Fass) oder entsprechend später (kleinstes Fass) (vgl. Abb. 54).

Noch näher liegen die Farben der Akazienholzfass-Simulationen aneinander. Weil die Inkubationen genauso, wie zuvor bei Kastanienholz erläutert, zeitlich versetzt gleiche Farborte erreichen, unterscheiden sich die Farben an allen Versuchszeitpunkten signifikant (vgl. Abb. 55).

Die Experimente mit Maulbeerholz zur Simulation von 20 und 100 l Fass zeichnen das gleiche Bild wie Kastanien- und Akazienholz mit signifikantem Einfluss des Oberflächen-Volumenverhältnisses auf die Farbentwicklung und zeitversetztem, sehr ähnlichen Verlauf im Farbraum (vgl. Abb. 56). Während die Akazienholz-Vergleiche nach 120 Tagen signifikant unterschiedliche TS aufweisen, ist dies bei Maulbeerholz nicht der Fall.

Aus diesen Versuchen lässt sich der Schluss ziehen, dass die Kohärenz zwischen Trockenrückstand und der Farbe im Fall von alkoholischen Holzextrakten nicht unkritisch herangezogen werden kann, um die physiologisch hergeleitete Größe „Farbe“ mit der messbaren Extraktstoffkonzentration zu erklären.

Die Materialproben wurden mit dem gleichen Toasting vorbehandelt, so dass von einer vergleichbaren Extraktstoffmischung auszugehen ist, die mengenmäßig proportional zur eingesetzten Holzoberfläche extrahiert wird. Trotzdem gehen Farbunterschiedssignifikanz oder wahrnehmbarer Farbabstand nicht zwingend mit Signifikanz der verschiedenen Trockenrückstandsmengen einher.

Die maximale Färbekapazität von definierten Holzmassen wird von den zerkleinerten Ansätzen im Simulationsversuch dargestellt. Die dazu äquivalenten Inkubationen mit Hölzern, die eine intakte Holzmatrix aufweisen, erzielen auf das Extraktionsmittel im Versuchszeitraum von 120 Tagen bei weitem nicht die gleiche färbende Wirkung. Nach bereits 2 Wochen ist die Farbentwicklung mit zerkleinertem Holz bei allen Holzarten praktisch abgeschlossen. Die auffallend abweichenden Verläufe der Graphen dieser Ansätze im a^*-b^* -Diagramm zu den Varianten gleicher Holzart und gleichem Toasting weisen auf eine veränderte Zusammensetzung farbgebender Extraktstoffe hin, die von nativer Holzstruktur nicht in gleicher Weise freigesetzt werden. Von einer kompletten Extraktion der vorhandenen Holzinhaltstoffe von 5 mm Holzdicke im Versuchszeitraum von 120 Tagen kann daher ebenso nicht ausgegangen werden.

9.2.3 Wirkung von Mehrfachbelegung

Auf eine zeitabhängige Änderung der Zusammensetzung der farbwirksamen Extraktstoffe deuten auch Ergebnisse aus den Versuchen zur Simulation von Mehrfachbelegungen zwischen erster und den weiteren Extraktionen hin (vgl. Tab. 33). Gleiche (visuell nicht unterscheidbare) Farbverläufe, wie sie für identische Farbstoffe oder Farbstoffmischungen gleicher Konzentration zu erwarten sind, treten bei den Experimenten mit Eichen- und Kastanienholz, jeweils medium und medium plus getoastet zwischen Erstinkubation und weiteren Belegungen nicht auf. Sehr ähnlich ist lediglich der Ansatz mit Kastanienholz, medium Toasting mit einem mittleren Farbabstand von DE00 von 0,7 im Überlappungszeitraum. Hingegen zeigen alle Drittbelegungen der Variationen gleiche Farben wie die zugehörigen Zweitbelegungen zwischen Tag 1-14 (Eichenholz), Tag 1-9 (Kastanienholz, medium Toasting) bzw. Tag 1-21 (Kastanienholz, medium plus Toasting).

Livermore (2012) stellt bei seinem Extraktstoffscreening an kanadischem Whisky mit dreijähriger Lagerzeit in Eichenfässern für einzelne Komponenten verschiedene Extraktionskinetiken fest [178]. Beispielsweise sind 50 % der Endkonzentration von 5-Hydroxymethylfurfural nach 30 Tagen erreicht, von Syringaldehyd hingegen erst nach 50 Tagen. Auch Patricio (2005) berichtet von unterschiedlichen Extraktionsgeschwindigkeiten bei niedermolekularen Holzextraktstoffen von Fässern aus französischer Limousineiche und Kastanienholz [48].

Dies legt nahe, dass auch bei den hier vorgestellten Versuchen eine differenzierte Extraktion von Farbstoffen stattfindet, was nur in der Anfangsphase als abweichende Farbe erkennbar ist und sich ab der zweiten Belegung als „reife“ Farbextraktion mit gleichbleibender Farbstoffzusammensetzung präsentiert. Wahrscheinlich ist auch, dass oberflächlich lokalisierte Moleküle durch die Hitzebehandlung beim Toasting stärker beeinflusst sind und aufgrund der peripheren Position früher extrahiert werden als lösliche Holzinhaltstoffe aus tiefer gelegenen Holzschichten.

Nach Zugabe von erneuertem Lösungsmittel bei der Simulation von Mehrfachbelegungen zeigt sich eine Beschleunigung der Farbentwicklung in Einheiten von DE00/Tag (vgl. Abb. 63-66). Dies beruht einerseits auf der Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit aufgrund des wiederhergestellten höheren Konzentrationsgefälles, andererseits auf der aus physiologischen Gründen sensitiveren Wahrnehmung von Farbdifferenzen nahe dem Weißpunkt im Vergleich zu gelb-braunen, stärkeren Farben (vgl. hierzu McAdam-Ellipsen, Abb. 12).

Die zweiten Belegungen erreichen im Schnitt $35 \% \pm 2 \%$ des Trockenrückstandes der korrespondierenden Erstbelegung, die dritten Extraktionen nur noch $22 \% \pm 2 \%$. Drittbelegungen extrahieren $63 \% \pm 5 \%$ des Trockenrückstandes verglichen zu Zweitbelegungen (vgl. Tab. 35). Dabei fällt die Übereinstimmung der Verhältnisse über die Holzarten Eiche und Kastanie sowie über die applizierten Toastinggrade auf.

Nach einer nicht näher definierten Erstbelegungsdauer (mindestens jedoch 2 Jahre) misst Livermore (2012) in der Zweitbelegung von Bourbon-Eichenholz fässern nach drei Jahren eine um 75 % geringere Extraktstoffmenge als bei untersuchten erstbelegten Fässern [178]. Diese Ähnlichkeit der Relationen mit den hier durchgeführten Simulations-Zweit- und Drittbelegungen trotz grundlegend abweichender Zeitskalen verdeutlicht die sehr hohe Anfangsgeschwindigkeit der Extraktion, die nach

nur 2x30 Extraktionstagen in der Simulation die Extraktstoffe in vergleichbarem Maße reduziert wie mindestens zweijährige Fasslagerung.

9.3 Kinetik der Farbentwicklung und zugrunde liegende, holzabhängige Mechanismen

Allen in dieser Arbeit gezeigten Versuchen ist gemein, dass sich die Kinetik der Farbentwicklung innerhalb nur kurzer Zeit rapide verändert. Nach einer Anfangsphase mit sehr großen täglichen Farbveränderungen tritt bereits nach etwa 10 Tagen eine sehr deutliche Verlangsamung der Farbentwicklung ein (vgl. Abb. 63-66, Abb. 114, Tab. 34).

Die Zeitspanne bis Erreichen von 50 % der mittleren Farbwerte des Simulationsversuches (120 Tage) mit medium plus getoastetem Kastanienholz beträgt 13 (L^*) bzw. 14 (C_{ab}^*) Tage und ist damit vergleichbar mit den Daten des Reallagerversuchs im Kastanienfass. Hier dauert es 12 (L^*) bzw. 11 Tage (C_{ab}^*), bis die Hälften der Endwerte erreicht sind. Bei einer Gesamtlagerdauer von einem Jahr kann den von Canas et al. (2009) publizierten Daten entnommen werden, dass die 50 %-Marke des L^* -Wertes trotz etwa dreifach längerer Lagerung nach bereits rund 30 Tagen und die des C_{ab}^* -Wertes nach ca. 45 Tagen erreicht ist [59].

Im Vergleich dazu und als teilursächlicher Prozess ist die Extraktion der Holzinhaltsstoffe einer geringfügig langsameren Änderungskinetik unterworfen. Canas gibt bei zusammengefassten Messwerten eines Eichen- und eines Kastanienholzfasses an, dass die Hälfte des Trockenextraktes nach ca. 60 Tagen extrahiert ist. Selbst bei einer Verlängerung der Lagerdauer auf 3 Jahre wird mit $TS_{50\%}$ von 30 - 50 Tagen von ähnlichen Zeitspannen bei Eichenholzfassern berichtet [58, 59, 178]. Diese Größenordnung kann auch mit den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Fasslagerungen bestätigt werden. $TS_{50\%}$ wird nach 26 Tagen erreicht, obgleich die Gesamtlagerdauer wesentlich kürzer angesetzt war.

Diese überraschende Übereinstimmung der anfänglichen Extraktionsgeschwindigkeit, nahezu unabhängig von der Gesamtlagerdauer, sowie die absolut kurzen Zeitspannen bis zum Erreichen der 50 %-Werte lässt den Schluss zu, dass keine nachhaltige, tiefe Extraktion des Holzes selbst bei langen Kontaktzeiten stattfindet.

Eigene Untersuchungen zeigen in Übereinstimmung mit Ruiz de Adana Santiago (2002), dass das Fassholz nur bis in eine Schichttiefe von etwa die 5-6 mm in tatsächlichen Austausch mit flüssigem Extraktionsmittel tritt [188, 189].

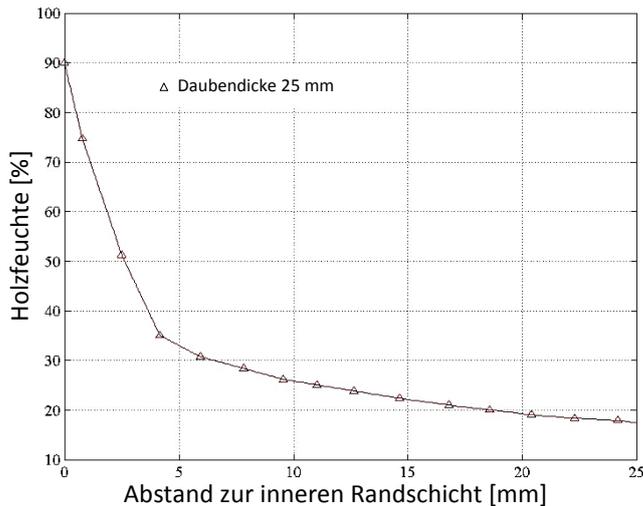


Abb. 125: Holzfeuchte innerhalb der Daube (Eichenholz) bei Kontakt zu flüssigem, alkoholhaltigen Extraktionsmittel in Abhängigkeit vom Abstand zur Kontaktschicht [nach 188].

Dies ergibt sich aus Abb. 125 und durch die Materialeigenschaften. Die Gleichgewichtsfeuchte von Holz in Fassbauqualität beträgt bei 100 % Luftfeuchtigkeit und 20°C etwa 28 - 30 %. Diesen Wert erreicht das Holz in einer Tiefe von ca. 6 mm. Bei Holzfeuchten unterhalb dieses Wertes, d. h. in entfernteren Holzschichten, kann also weder flüssige Phase noch 100 % Luftfeuchte vorhanden sein. Die Füllung der Holzkapillaren erfolgt in einer linearen Funktion der Quadratwurzel der Zeit [111-113]. Die dazu dargestellten Ergebnisse zeigen deutlich, dass dieser Prozess innerhalb weniger Tage abgeschlossen ist und in die langsamere Porenfüllung übergeht (Abb. 97-98). Während der Kapillarfüllung dringt die Flüssigkeitsfront in das Holz ein und markiert die Flüssigkeits-Dampf-Grenzfläche. Die löslichen Holzinhaltstoffe werden von der flüssigen Phase extrahiert und migrieren aus dem Holz in die Flüssigkeit, also das Destillat.

Die Diffusion der Holzinhaltstoffe in das Fass findet entgegen der Strömungsrichtung des Lösungsmittels statt, da dieses zunächst entlang der Zellwandkapillaren in das Holz eindringt und schließlich die Holzporen füllt. Ab einer Schichttiefe von etwa 5-6 mm zeigt der Knick und der anschließend asymptotische Verlauf der Holzfeuchte an, dass keine Flüssigkeit mehr im Holz vorhanden ist, da die Holzfeuchte unter die Fasersättigungsgrenze abfällt (Abb. 125). Jedoch setzt sich die Imprägnierung des Holzes durch das gasförmige Extraktionsmittel aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften mit geänderten Transportmechanismen (Diffusion) fort. Das Holz erreicht an den Positionen bis zur Fassoberfläche die jeweilige Gleichgewichtsfeuchte. Dieser Zustand ist durch einen Volumenstrom von der Fassinnenseite in Richtung äußere Fassoberfläche gekennzeichnet, der der Verdunstungsrate auf der Fassaußenseite entspricht [152, 190]. Dieser als Angels Share bekannte Prozess ist in Quantität und Qualität von den Klimabedingungen und insbesondere von der Luftfeuchtigkeit abhängig. Dementsprechend verdunstet in trockener Umgebung eher Wasser und der Alkoholgehalt im Fass steigt im Laufe der Lagerung. Bei hoher Luftfeuchtigkeit hingegen verdunstet anteilig mehr Alkohol, was eine Erniedrigung des Alkoholgehalts des gelagerten Destillats zur Folge hat.

Dies spricht dafür, dass Extraktion tatsächlich nur aus den oberflächlichen, produktseitigen Holzschichten stattfindet, denn es etabliert sich ein Volumenstrom in die Gegenrichtung, welcher der Diffusion von Extraktstoffen aus tiefer liegenden Schichten der Holzmatrix entgegenwirkt.

Die eigenen Versuche zeigen, dass bei den Holzproben des Simulationsversuches (5 mm Dicke) bereits nach 11 Tagen die Fasersättigung erreicht ist. Es besteht eine sehr exakte Übereinstimmung im Simulationsversuch von Abschluss des Eindringens der Flüssigkeit in extraktstoffhaltige Zellwände (Fasersättigung) mit radikaler Verlangsamung der Farbentwicklung. Innerhalb der ersten 10 Inkubationstage fällt die Geschwindigkeit der Farbveränderung bei allen getesteten Holzarten auf einen konstant niedrigen Wert ab. Dies ist sowohl im Simulationsversuch als auch bei Lagerung im Kastanienfass der Fall. Diese Zeitdauer stimmt überein mit dem Zeitpunkt des Erreichens der ermittelten Fasersättigung. Weil sich die Farbänderungskinetik von Fass und Simulation gleicht, kann von ähnlichen Bedingungen bzgl. der Fasersättigung der extraktionsrelevanten Randschichten beim Fass ausgegangen werden. Auch Kadim et al. (1999) stellen fest, dass die Massentransferrate bei Extraktion von Holzinhaltsstoffen aus Fässern stärker durch die Penetrationsgeschwindigkeit der Flüssigkeit in das Holz limitiert ist als von Diffusionsvorgängen [191]. Die Anisotropie des Holzes und die deshalb im Fassbau notwendige Einhaltung von definierten Schnittmustern hat offenbar keine unmittelbare Auswirkung auf die Geschwindigkeit der Fasersättigung und die Extraktion von färbenden Molekülen des Holzes aus den produktseitigen Randschichten. Möglicherweise sind die wirtschaftlich bedingte Abweichung vom exakten Spiegelschnitt sowie die Zugänglichkeit der Holzoberfläche über die Daubenränder ausreichend für die schnelle Tränkung der obersten Holzschichten. Es ist allerdings festzustellen, dass die Färbekinetik nicht exakt an die Extraktionskinetik gekoppelt ist, da die Wahrnehmungsempfindlichkeit bei steigenden Konzentrationen sinkt, d.h. bei kräftigeren Farben werden durch gleiche Konzentrationsunterschiede verursachte Farbänderungen nicht in gleicher Weise registriert als bei geringen Färbungen. Deshalb läuft die Extraktionskinetik hinter der physiologisch basierten Farbentwicklung nach (vgl. Abb. 112, Abb. 114).

Eine Abhängigkeit der Extraktion der Holzinhaltsstoffe vom Maß der Porenfüllung erscheint unwahrscheinlich. Beispielsweise haben Inkubationen mit ungetoastetem Akazienholz eine signifikant geringere Porenfüllung nach 120 Versuchstagen als andere Toastingvarianten, der Gehalt an gelösten HIS ist jedoch höchst signifikant größer als die medium plus getoastete Variante, der erzielte maximale Farbabstand am geringsten im Vergleich der Toastingstufen (vgl. Abb. 72, Tab. 35, Tab. 41). Anders verhält es sich bei den im Simulationsversuch eingesetzten, ungetoasteten Kastanienhölzern, die eine signifikant höhere Porenfüllung erreichen als die medium plus getoasteten Proben aber signifikant geringere TS- und ΔE -Werte, was ebenso keinen direkten Zusammenhang der Porenfüllung mit der Farbe der Ansätze aufzeigt.

Der Prozess der Tränkung verläuft zunächst innerhalb der Holzzellwände, worin auch die extrahierbaren Holzinhaltsstoffe lokalisiert sind, und nach Fasersättigung migriert die flüssige Phase in die Hohlräume [100]. Dies vergrößert zwar zusätzlich zur bereits auftretenden Holzquellung die Austauschfläche, kann jedoch im Zusammenhang mit der Farbentwicklung von Destillaten mit Holzkontakt in den vorliegenden Versuchen nicht als Einflussfaktor erkannt werden.

9.4 Zusammenhang Matrixstabilisierung durch Hitzeinwirkung und Färbekinetik

Ein kausaler Zusammenhang zwischen der Matrixstabilisierung durch Hitzeinwirkung und der Geschwindigkeit des Erreichens der 50 %-Marke von L^* und C_{ab}^* kann bei Eichen- und Akazienholzinkubationen interpretiert werden (vgl. Tab. 25-28). Je zugänglicher die Holzkapillaren sind, desto länger findet eine Extraktion statt. Ausgehend von ungetoastetem Holz mit den längsten Zeitdauern bis zum 50 %-Wert verringern sich die Zeiten mit dem Toastinggrad. Ansätze mit Kastanienholz hingegen, die ausgehend vom extrahierten Trockenrückstand durchaus auch die Annahme der Matrixstabilisierung stützen, zeigen keinen Unterschied zwischen ungetoastet und medium Toasting. Erst ein medium plus Toasting verkürzt die Dauer, bis 50 % des Endwertes C_{ab}^* entwickelt ist, die Hälfte des L^* -Endwertes jedoch wird erst geringfügig später gemessen als bei Inkubationen mit ungetoastetem bzw. medium getoastetem Kastanienholz. Das medium Toasting von Maulbeerholz verdoppelt gegenüber ungetoastetem die Zeit, bis die Hälfte der Farbkoordinaten-Endwerte L^*_{120} und $C_{ab}^*_{120}$ erreicht werden.

Diese Ergebnisse zeigen die Komplexität der Beurteilung von Einflussfaktoren der Farbentwicklung auf. Neben der Menge an extrahierten Holzinhaltstoffen, deren Komposition und der Halochromie ist ebenso die absolute Position im Farbraum mit den veränderten Farbpfindungsspannen von z.B. gleichen Konzentrationsdifferenzen zu berücksichtigen.

9.5 Autogene Färbung von Holzextrakten als Sekundärprozess

Gegen eine ausschließliche Farbwirkung von extrahierten, im sichtbaren Wellenlängenbereich absorbierenden Holzinhaltstoffen sowie möglicherweise durch Ethanololyse [12] entstandenen, farbwirksamen Substanzen stehen die hier angestellten Untersuchungen zur autogenen Färbung der ethanolschen Extrakte nach Entfernung von Holz (vgl. Kapitel 8.10). In dieser Arbeit wird aufgezeigt, dass die Farbveränderungen der Ansätze auf mehrere, simultan auftretende Mechanismen zurückzuführen sind: Extraktion von farbwirksamen Holzinhaltstoffen sowie autogene Färbung durch Sekundärprozesse im ethanolschen Holzextrakt. Diese Reaktionen, anzunehmen sind Kondensations-Polymerisations- und Oxidationsreaktionen von Polyphenolen [136, 192], finden bereits während der Inkubationsdauer statt.

Durch die Gaspermeabilität von Holz ist im Fass eine beständige Sauerstoffzufuhr gegeben, so dass unter Realbedingungen stets von der stärkeren Nachfärbung durch Sauerstoffeinfluss auszugehen ist. Die überproportionale Nachfärbung der gekühlten Versuchsvarianten nach Entfernung des Holzes und Lagerung bei Raumtemperatur lässt auf einen bedeutenden Anteil der Autokolorierung an der Farbentwicklung bereits während der Inkubation unabhängig vom totalen Extraktstoffgehalt schließen. Durch die Kühlung sind sowohl die Extraktionsgeschwindigkeit (vgl. niedrigere Extraktgehalte, Tab. 35) als auch chemische Reaktionen verlangsamt, die dann nach Anhebung der Temperatur ablaufen. Die Messungen der partikulären Varianten der 200 l Fass-Simulationen sowie der Inkubationen mit klassierten Holzpartikeln zeigen nach der Anfangsphase mit stärkster Farbveränderung den sekundären Prozess mit langsamer, stetiger Farbentwicklung auf (vgl. Kap. 8.3.2 und 8.9). Zu erkennen ist die autogene Färbung auch an den Graphen zur Farbentwicklung im

Reallagerversuch von Destillat in Kastanienholzfässern. Bei genauer Betrachtung ist bei den Messwerten an Inkubationstag 35 ein Versatz im Verlauf zu erkennen (Abb. 111). Dieser entspricht einem Farbabstand von $DE_{00}=3,1$ bei Vergleich der Messwerte zu den Erwartungswerten ausgehend vom Farbverlauf bis Inkubationstag 28. Die Farbveränderung ist zum größten Teil auf einen Anstieg des b^* -Wertes zurückzuführen. Die gezogenen Proben wurden in zwei Chargen analysiert. Proben von Tag 1 bis 28 und von Tag 35 bis 111 wurden zusammengefasst und nach Abschluss der jeweilig letzten Probenahme den Untersuchungen zugeführt. Dies bedeutet, dass die Proben von Tag 35 vor den Messungen ca. 11 Wochen ohne Holzkontakt gelagert waren und in dieser Zeit die autogene Farbverstärkung stattfand.

Cruz et al. 2012 können den direkten Zusammenhang von Polyphenolgehalt und Färbung von mit Holz gelagertem Destillat nicht mehr in der Form bestätigen, wie er in vorangegangenen Untersuchungen ihrer Arbeitsgruppe festgestellt wurde [60]. Sie vermuten, dass andere Substanzen als phenolische Verbindungen an der Farbentwicklung beteiligt sind. Wahrscheinlich ist jedoch, dass der fehlende Konzentrationszusammenhang wenigstens zum Teil auf die autogene Nachfärbung der Holzextrakte zurückzuführen ist.

In Zusammenhang mit der zuvor diskutierten Extraktionstiefe und -geschwindigkeit heißt dies für die beobachtete Farbentwicklung wiederum, dass der Sekundärprozess der autogenen Färbung bereits nach relativ kurzer Holzkontaktzeit einen wichtigen Anteil an der Farbentwicklung darstellt. Die Bedeutung der autogenen Färbung wird bislang in der spezifischen Literatur nicht diskutiert. Dieser Aspekt ist zudem bei zukünftigen Bemühungen, die Farbentwicklung über ein Strukturmodell zu erklären, zu berücksichtigen.

9.6 Ursachen der Varianz von Farbentwicklung bei Versuchswiederholungen

In der Praxis des Fassbaues sowie in vielerlei Anwendungen des Werkstoffes Holz ist die Anisotropie insbesondere betreffend der Tränkbarkeit bzw. Durchlässigkeit in besonderer Weise zu beachten. Die Heterogenität und Ausrichtung der Holzstrukturen hat erheblichen Einfluss auf dessen Eigenschaften. Es stellt sich daher die Frage, ob die Matrix als Einflussfaktor für die Schwankungen der Farbe bei Ansätzen mit gleichen Randbedingungen (Versuchswiederholungen) mitverantwortlich ist.

Das in den Simulationsversuchen verwendete Holz stammt jeweils aus gleichen Dauben und wurde in den beschriebenen Maßen zugeschnitten. Die weiteren Behandlungen wurden simultan durchgeführt, so dass von maximal einheitlichen Materialproben auszugehen ist. Trotzdem zeigen die erzielten Farbwerte bei gleichen Versuchsbedingungen mitunter deutliche Standardabweichungen. Zerkleinerte, klassierte Eichenholzchips hingegen weisen sowohl in Farbe und Färbekinetik totale Übereinstimmung auf (vgl. Kap. 8.3, Kap. 8.9).

Bei Realversuchen mit Holzfässern kann diese Einheitlichkeit des Materials nicht angenommen werden, da hierfür wesentlich mehr Material benötigt wird. Die Dauben zum Zusammensetzen der Fässer werden nach handwerklichen Notwendigkeiten und nicht zwingend nach Ursprungskriterien ausgewählt. So können zwischen Fässern aus prinzipiell gleichem Holz durchaus erhebliche Unterschiede bestehen. Mehrere Aspekte können zu materialbedingten Schwankungen führen: Die

Variation des Extraktstoffgehalts innerhalb eines Baumes sowie zwischen den Bäumen gleicher Art als auch die unterschiedliche Tränkbarkeit durch abweichende Winkel der Holzstrahlen zur Daubenfläche, verursacht durch den Riftschnitt oder bearbeitungsbedingte Unterschiede der Oberflächenrauheit.

Vordergründig könnten Farbschwankungen bei oberflächennormierten Experimentreplikaten ebenso wie bei Reallagerversuchen verschiedenen Extraktionsbedingungen aufgrund strukturbedingter Materialunterschiede zugeschrieben werden, wie sie beim Simulationsversuchsmaterial z.B. in Folge benachbarter Verastungen in engem lokal begrenzten Raster auftreten könnten. Sind die Matrixeffekte durch Zerkleinern und Klassieren umgangen, werden identische Farbergebnisse erhalten. Jedoch ist diese These nicht uneingeschränkt haltbar, denn in den 200 l Fasssimulationen mit den zerkleinerten Holzproben ist die Farbgleichheit nicht wiederholbar, obwohl bei diesen Ansätzen jeweils gleiche Holzmassen eingesetzt wurden.

Erklärbar sind diese Schwankungen in der erzielten Färbung des Ethanols jedoch, wird der bei Raumtemperatur extrahierte TS der einzelnen Materialproben auf ein normiertes, eingesetztes Holzgewicht bezogen. Demnach betragen die Standardabweichungen bei Eichenholz bis 12 %, bei Kastanienholz bis 15 %, bei Akazienholz bis 8 % und schließlich bei Maulbeerholz bis 19 % relativ zum Mittelwert (alles medium Toasting). Dies steht durch die gezeigten Korrelationen von TS- Δ E mit den erzielten Farbabstandsschwankungen im Einklang und löst auch den scheinbaren Widerspruch der Farbschwankungen bei zerkleinerten Holzstücken auf. Die klassierten Holzpartikel sind durch die Zerkleinerung von Holzchips eine randomisierte Mischung von extraktstoffreicheren mit -ärmeren Partikeln und dadurch gewissermaßen normiert, weshalb hier praktisch keine Abweichungen auftreten.

Ausgehend von Ergebnissen des Fasslagerversuches kann weiterhin gezeigt werden, dass Matrixeffekte auf die Extraktion für die Erklärung von Farbabweichungen in den Versuchswiederholungen auch hier eher eine untergeordnete Rolle spielen (vgl. Abb. 111). Die in Abb. 115 dargestellten, gleichen relativen Extraktionsverläufe erfahren im Verlauf der Lagerung eine übereinstimmende Abschwächung unabhängig vom absolut extrahierten TS. Läge eine Matrixhemmung vor, dann müsste derjenige Ansatz mit dem niedrigsten TS im Verlauf der Inkubation eine höhere Extraktionsgeschwindigkeit entwickeln als diejenigen, die bereits vergleichsweise an Extraktstoffen verarmt sind, da Extraktion stets von der Konzentrationsdifferenz getrieben ist. Anhand der Ergebnisse kann ein Einfluss der individuellen Fassmatrix auf die Extraktionsgeschwindigkeit nicht gesehen werden. Vielmehr bestehen die Unterschiede in Farbe und TS bereits vom ersten Tag der Inkubation an (vgl. Abb. 114). Ab Tag 2 stimmen die Werte DE00/Tag bei allen Fässern praktisch überein. Dies spricht für zunächst großen Einfluss der summarischen Extraktstoffvariation zwischen den Fässern bei Auslaugung der äußersten Holzschichten und anschließend sehr ähnlichen Diffusionsverhalten in den Fässern.

Im Versuch mit den Kastanienholzfässern weist der extrahierte TS im Mittel eine Standardabweichung von 14 % bezogen auf die jeweiligen Mittelwerte an den Probenahmen auf (vgl. Abb. 112). Farbabweichungen innerhalb von Versuchsreplikationen können demnach nicht auf Materialanisotropie zurückgeführt werden. Vielmehr ist auf Basis dieser Ergebnisse davon auszugehen, dass

die Farbvarianz auf Schwankungen in der Extraktstoffkonzentration des eingesetzten Holzmaterials zurückzuführen ist.

9.7 Bedeutung des pH-Wertes für die Farbe von ethanolischen Holzextrakten

In dieser Arbeit wird eine ambivalente Bedeutung des pH-Wertes für die Farbe von ethanolischen Holzextrakten nachgewiesen. Die indirekte Korrelation zwischen ΔE und dem pH-Wert (Abb. 75) während der Inkubation ist symptomatisch und nicht primär kausal begründet. Dies ist aus den Versuchen mit der Anhebung des pH-Wertes durch Zugabe von NaOH erkennbar (vgl. Kap. 8.7). Die extrahierten, farbwirksamen Holzinhaltstoffe zeigen ausgeprägt halochromes Verhalten. Unabhängig von der Holzart verursachen die durch NaOH erhöhten pH-Werte eine Farbverdunklung (L^* -Wert sinkt) sowie eine Farbvertiefung (höheres Chroma) und damit einen größeren Farbabstand zum Weißpunkt.

Die Beziehung der pH-Werte der Inkubationen nach Holzkontakt mit den resultierenden Farbabständen zum Weißpunkt jedoch zeigt genau in die entgegengesetzte Richtung. Inkubationen mit höherem pH-Wert erreichen niedrigere ΔE , sind also weniger stark gefärbt (Abb. 67-70, Tab. 40). Hier gehen höhere Mengen an gelösten Holzinhaltstoffen (HIS), was mit einer tieferen Färbung gekoppelt ist, mit niedrigeren pH-Werten einher. Bei Ansätzen mit Akazienholz kann dies nur für die Toastingstufe medium bestätigt werden.

Die pH-Werte der Ansätze werden nicht nur durch den sauren Charakter der extrahierten phenolischen Holzinhaltstoffe [132] bestimmt. Es tragen auch die Produkte der thermischen Degradation von hydrolysierbaren Tanninen, Ellagsäure und Gallussäure [193, 194] sowie die aus der Thermolyse von Hemicellulose freigesetzte Essigsäure [178, 195, 196] zu den resultierenden pH-Werten bei. Beeinflusst wird der pH-Wert überdies von der Extraktionsdauer, dem Oberflächen-Volumenverhältnis sowie der holzartspezifischen Extraktstoffkomposition.

In der Praxis können insbesondere bei suboptimalen Gärungsverhältnissen entstandene, flüchtige Säuren aus der Maische durch Destillation ins Produkt überführt werden und beeinflussen dort den pH-Wert. Werden diese Destillate in Holzfässern gelagert, sind weitere Auswirkungen auf die resultierende Farbe aufgrund des Ausgangs-pH-Wertes zu erwarten.

Bei der Modellierung der Farbkoordinaten ist der pH-Wert stets als signifikanter Prädiktor enthalten und greift als einzige aufgenommene Individualkomponente die Streuung der Farbwerte zwischen den Wiederholungen der Versuchsansätze auf (vgl. Kap. 8.11). Die Einbeziehung der pH-Werte der Proben in die Modellbildung verbessert die Modellgüten konsequent. In der Analyse des Faktorenbeitrages zur Varianz kommt dem pH-Wert und seinen Wechselwirkungen mit Anteilen von bis zu einem Drittel eine wesentliche Bedeutung zu. Dies beruht auf der Korrelation dieser Größe sowohl mit den absoluten Konzentrationen an farbgebenden Holzinhaltstoffen als auch mit dem probenindividuellen Farbshift aufgrund Halochromie.

Somit muss der pH-Wert als dritter bedeutender Wirkmechanismus bei der wissenschaftlichen Betrachtung der Farbentwicklung von Destillaten mit Holzkontakt angesehen werden.

Die aufgezeigte Halochromie der ethanolischen Holzextrakte eröffnet Produzenten eine Möglichkeit, die Farben durch geringfügige Änderungen des pH-Wertes anzupassen. Beispielsweise wurde im Ansatz Em50 durch die pH-Anhebung exakt die Farbe der nächsten Toastingstufe erreicht.

9.8 Aussagen des Greybox-Modells

Aus den aufgestellten Greyboxmodellen für die Farben der Inkubationen mit den verschiedenen Holzarten gehen die angewendeten, die Praxis der Fasslagerung simulierenden Variationen klar als signifikante Einflussgrößen für die Farbkoordinaten hervor (vgl. Kap. 8.11). Die Aufnahme der individuellen pH-Werte aller Ansätze hat sich als entscheidend für die hohe Güte der Modelle (Median $R^2_{\text{prog}} = 97,1 \%$) herausgestellt. Der große Einfluss des pH-Wertes, sowohl als leicht messbare, kollineare Größe des Trockenrückstandes als auch als kausale Wirkgröße für die halochromen Effekte bzw. der Kombination aus beidem, zeigt sich durch den hohen Relativanteil dieses Faktors und seiner Wechselwirkungen an der Streuung der Messwerte bei allen Holzarten und in nahezu allen Farbkoordinaten.

Die Prädiktoren gehen singulär oder in Wechselwirkung mit weiteren Prädiktoren in das jeweilige Modell ein. Hierbei nimmt die Zeit, d.h. die Inkubationsdauer, als Wechselwirkungsfaktor eine zentrale Rolle ein. Auffallend sind die teilweise gegenläufigen Koeffizienten von Prädiktoren und Prädiktorwechselwirkungen, was eine gegenseitige, sich mit dem Fortschreiten der Inkubation ändernde Korrektur des Prädiktoranteils am absoluten Wert der Farbkoordinate bedeutet. Dies kann erklärt werden durch das Vorhandensein von mehreren gleichzeitig oder versetzt stattfindenden Ereignissen, die die Farbe der Inkubationen bestimmen, die hier jedoch nicht über ein strukturerklärendes sondern durch ein Verhaltensmodell abgebildet sind. Wie voranstehend dargelegt, wirken bei der Farbentwicklung von Destillaten mit Holzkontakt mindestens drei Grundmechanismen. Im vorgestellten dynamischen Greybox-Verhaltensmodell wird die resultierende Farbkoordinate über mehrteilige, signifikante Prädiktorterme dargestellt, die sich letztlich über die angewandten Rahmenbedingungen definieren. Von diesen ist das Toasting für die Prognose der Farbe von Eichen- und Kastanienholzkubationen über das Modell die wichtigste Einflussgröße, bei Inkubationen mit Akazienholz tragen die Prädiktoren Toasting, Zeit, Oberflächen-Volumenverhältnis und der pH-Wert in ausgeglichenerem Verhältnis zur Streuung der Farbwerte bei. Ansätze mit Maulbeerholz sind maßgeblich von der Zeit, dem Oberflächen-Volumenverhältnis und dem pH-Wert bestimmt, wobei auch hier bei Betrachtung aller drei Farbkoordinaten keine Gewichtung der Prädiktoren besteht.

Es ist möglich, die Farbentwicklung von Destillaten mit Holzkontakt über ein Verhaltensmodell mit äußeren Einflussfaktoren zu beschreiben, die auf praxisrelevante Lagervariationen zurückzuführen sind. Die Validität des Modells wird durch die Prognosefähigkeit für die Farbe von in Kastanienholzfässern gelagertem Pflaumendestillat im 95%-Konfidenzintervall bestätigt (Kap. 8.12.3).

9.9 Bewertung der numerischen Lösung zur probenindividuellen Farbprognose

Mit dem vorgestellten, numerischen Prognosetool kann die zu erwartende, individuelle Farbentwicklung von mit Eichen- und Kastanienholz (*Quercus robur*, voraussichtlich auch *Quercus alba*, *Castanea sativa*) gelagerten Destillaten über den Zeitraum eines Produktfinishings in Holzfässern bzw. mit Holzkontakt sehr genau abgeschätzt werden (vgl. Kap. 8.13). Sowohl die unmittelbare, extraktionsbedingte Färbekinetik als auch der aufgezeigte Sekundärprozess der autogenen Farbveränderung können durch den gewählten, reellen Funktionstyp abgebildet werden. Der Vorteil dieser Methode ist das individuelle Fitting an die teilweise sehr deutlich abweichenden Farbentwicklungen von Destillaten einzelner Ansätze oder Fässer relativ zu Versuchsreplikationen. Mit den durchgeführten Parameterschätzungen kann an den herangezogenen Beispielen eine Prognose mit einem mittleren Farbabstand DE00 von 0,82 (Median: 0,54) für die Farbwerte bis zu 120 (Simulation) bzw. 111 (Fasslagerung) Inkubationstagen abgegeben werden. Diese Exaktheit entspricht nach Kraushaar [84] sehr geringen Farbunterschieden, die nur von geschulten Prüfern wahrgenommen werden können.

Je nach mathematischen Vorkenntnissen und Bedienungserfahrung von z.B. Microsoft Excel kann in der praktischen Anwendung ebenso die Inkubationsdauer zur Erreichung bestimmter Farbwerte berechnet werden - entweder durch Einsetzen verschiedener Werte für die Inkubationsdauer t [d] in die ermittelten Funktionen oder Lösen der Gleichung mit dem Zielfarbwert.

Voraussetzung für eine nutzbringende Verwendung der numerischen Prognosemethode in der Praxis ist ein grundsätzliches Verständnis für die CIELAB-Farbkoordinaten und deren Bedeutung sowie für das Farbverhalten von transparenten Lösungen an sich, z.B. in verschiedenen Schichtdicken.

10 Ausblick

In dieser Arbeit wurden wesentliche Einflussfaktoren für die Farbentwicklung erkannt und dargelegt. Von besonderem Wert für die Praxis wäre es, wenn diese Erkenntnisse über weitere wissenschaftliche Untersuchungen in ein Strukturmodell fließen würden und die Anteile der in dieser Arbeit festgestellten drei Wirkmechanismen Extraktion, autogene Färbung und Halochromie sowie deren Beeinflussung durch die üblichen Rahmenbedingungen und unter Berücksichtigung der individuellen Holzartcharakteristika dargelegt werden können.

Eine nähere Eingrenzung und Identifikation von farbwirksamen Holzextraktstoffen spielt eine wichtige Rolle insbesondere für die Beurteilung der Auswirkung der äußeren Rahmenbedingungen der Fasslagerung auf die resultierende Farbe, wie z.B. dem Toasting. Davon ausgehend kann das System Extraktstoffe - pH-Wert - Farbe näher betrachtet werden und ein wissenschaftlich begründetes Verständnis aufgebaut werden.

Hier nicht präsentierte, eigene Ergebnisse zeigen, dass Lichteinwirkung die Farbe von ethanolschen Holzextrakten verblassen lässt. Diese für die Praxis wichtige Lichtsensibilität wie auch weitere Aspekte wie Verdünnen und Verschnitt sind relevante Aspekte für die Translation der Forschung.

11 Zusammenfassung

Die Farbe von Lebensmitteln gehört zu den wichtigsten Produkteigenschaften. Sie beeinflusst nicht nur die Kauf- und Konsumententscheidung von Verbrauchern sondern auch die sensorische Wahrnehmung von Geruch und Geschmack. Ein Finishing von Obstdestillaten in Holzfässern zur Ausweitung des Produktportfolios ist insbesondere bei den zahlreichen Herstellern in Deutschland aufgrund gesetzlicher Änderungen betreffend der Vermarktung dieser Produkte in den Interessensfokus gerückt. Nur wenige wissenschaftliche Arbeiten beschäftigen sich bisher mit der Farbe von Destillaten mit Holzkontakt, so dass praktisch keine detaillierten Informationen über Qualität und Kinetik der Veränderungen dieser auf physiologischer Empfindung basierenden Größe verfügbar sind.

Mit der vorliegenden Arbeit soll ein Beitrag zur Schließung dieser Wissenslücke geleistet werden und wesentliche Mechanismen, Prozesse und Einflussfaktoren für die Farbentwicklung von Destillaten bei etablierten Lagerungsbedingungen identifiziert werden. Über die Entwicklung eines Grey-Boxmodells sollen die Vorgänge auf die äußeren Rahmenbedingungen der Lagerung transponiert werden. Weiterhin soll die Bedeutung der Farbe für die Präferenz von holzfassgelagerten Destillaten bei Produzenten und Verbraucher untersucht und die Entscheidungsgrundlagen aufgeklärt werden. Die direkte Translation von Erkenntnissen aus dieser Arbeit in die betriebliche Praxis soll mit der Entwicklung eines Farbprognosetools gelingen.

Zur Erreichung der Ziele dieser Arbeit wurden Fasslagerungen von Pflaumendestillat in Kastanienholzfässern sowie umfangreiche Simulationsexperimente mit ethanolischen Lösungen und Apfelfeststoffdestillat durchgeführt, die mit verschiedenen Hölzern in fassbautauglicher Güteklasse inkubiert wurden. Es wurden die Farbentwicklungen im CIELAB-Farbraum bei Kontakt mit Eichen-, Kastanien-, Akazien- und Maulbeerholz in praktizierten Variationen betreffend Toasting, Fassgröße, Mehrfachbelegung und Lagertemperatur untersucht und relevante Materialanalytik durchgeführt. Unter definierten Lichtbedingungen wurden einem Experten- und einem Laienpanel Destillatproben präsentiert, die mit Eichen-, Akazien- bzw. Maulbeerholz inkubiert waren und die spontane hedonische Präferenz abgefragt.

Aus den durchgeführten Untersuchungen können folgende, wesentliche Schlüsse gezogen werden: Sowohl die getesteten Holzarten Eiche, Kastanie, Akazie und Maulbeere als auch die angewandten Toastings und ebenso wiederholte Extraktion haben einen hochsignifikanten Einfluss auf die qualitative Farbentwicklung. Bei Eichen- und Akazienholz kann eine direkte Koinzidenz der eingebrachten thermischen Energie mit der Geschwindigkeit der Farbentwicklung im Destillat beobachtet werden. Ethanolische Extrakte aus nichtgetoasteten Hölzern sind mit Ausnahme von Akazienholz stärker gefärbt als deren medium getoasteten Pendanten, was auf einen Effekt der Matrixstabilisierung und damit verringertem Quellungsvermögen durch Hitzeeinwirkung zurückgeführt werden kann.

Die Farbverläufe bei Variation von Oberflächen-Volumenverhältnis decken sich weitgehend im CIELAB-Farbraum, wobei die Simulationen der größten Fässer entsprechend ihrer geringsten

Kontaktoberfläche im Verhältnis zum Volumen auf der Farbverlaufskurve im CIELAB-Farbraum den geringsten Fortschritt erzielt und das kleinste Fass die Verlaufskurve am weitesten zeichnet. Während der Versuchslaufzeit bestehen hochsignifikante Farbunterschiede zwischen den simulierten Fassgrößen bei Ansätzen mit Kastanien-, Akazien- und Maulbeerholz. Eine Ausnahme innerhalb der hier eingesetzten Holzarten bildet das Eichenholz. Es sind keine signifikanten Farbunterschiede aufgetreten, die sich durch die variierte Holzoberfläche erklären ließen. Die individuellen Abweichungen überwiegen oberflächenverursachte Farbunterschiede.

Die erhaltenen Ergebnisse führen zu dem Schluss, dass in den eingesetzten Hölzern von Fassbauqualität deutliche, lokal in engem Raster begrenzte Schwankungen in farbgebenden Extraktstoffen bestehen. Es zeigen sich auch deutliche Abweichungen in der Menge der insgesamt extrahierbaren Substanzen zwischen oberflächennormierten Holzstücken, die aus ein und derselben Daube gesägt wurden. Dies trifft für alle in dieser Arbeit verwendeten Holzarten zu. Die aufgrund der Anisotropie von Holz vorhandenen, Matrix-abhängigen Einflüsse liefern dagegen bei der Farbentwicklung keinen prominenten Beitrag auf individuelle Farbabweichungen innerhalb von Versuchswiederholungen. Die Geschwindigkeit der Farbentwicklung hängt zeitlich mit der Fasersättigung zusammen und fällt nach bereits 12 Tagen sowohl bei Fasslagerung als auch bei Simulationsexperimenten drastisch ab. Die Extraktion der Holzinhaltstoffe zeigt dagegen erst etwas später eine Prozessverlangsamung. Dennoch sind bei einer Gesamtversuchsdauer von 111 Tagen 50 % des TS bereits nach 26 Tagen aus Kastanienholzfasern extrahiert. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass Holzinhaltstoffe von nur wenigen Millimetern des Fassholzes in das Destillat migrieren, weshalb die Farbentwicklung so früh auf sehr niedriges Niveau abfällt.

Es ist eine ausgeprägte pH-Abhängigkeit der Extraktfarbe festzustellen. Diese äußert sich sowohl mit sinkender Lightness L^* , steigendem Chroma C_{ab}^* sowie bei Maulbeer- und Akazienholz mit einer ausgeprägten Änderung des Bunttonwinkels bei pH-Anstieg. Durch das Anheben der pH-Werte wurden Farbveränderungen in Größenordnungen von 62 % bis 73 % der durch 120-tägigen Inkubation induzierten Farbabstände ΔE erreicht.

Die Färbung der alkoholischen Lösung ist nicht nur von der Extraktion und Anreicherung von farb wirksamen Holzinhaltstoffen abhängig, sondern es besteht auch ein wichtiger Sekundärprozess, der durch die Anwesenheit von Sauerstoff verstärkt wird. Auch nach Beendigung der Inkubation mit Holz finden Farbveränderungen statt. Es kann angenommen werden, dass es sich dabei um Oxidations- und Kondensationsprozesse der phenolischen Extraktstoffe handelt, die auch nach Abbruch des Holzkontaktes fortlaufen. Eine Stickstoffatmosphäre hat gegenüber Luft eine signifikant protektive Wirkung auf die autogene Farbveränderung von ethanolischem Eichenholzextrakt.

Mit dem aufgestellten Grey-Box-Modell kann die Farbentwicklung von Pflaumendestillat in Kastanienholzfasern innerhalb des 95%-Konfidenzintervalls prognostiziert werden. Es gelingt, die von multiplen Prozessen beeinflusste Farbentwicklung über die Rahmenbedingungen der Lagerung, also Lagerdauer, Holzart, Toasting, Fassgröße sowie mit der zur Konzentration gelöster Holzinhaltstoffe kollinearen Größe pH-Wert zu beschreiben. Die Prognosequalitäten für die einzelnen Farbkoordinaten sind mit Modellgüten R^2_{prog} zwischen 88 % und 99 % (Median 97,1 %) sehr gut. Sowohl bei Laien als auch bei Experten beeinflusst die Produktfarbe die hedonische Präferenz signifikant und bereits bei Konzentrationen an gelösten Inhaltsstoffen, bei denen von geschulten

Experten kein sensorischer Unterschied (Geruch und Geschmack) festgestellt werden kann. Signifikant verschiedene Präferenz wurde bereits bei Farbabständen ab $DE_{00}=3,5$ vergeben. Das Expertenpanel urteilt einheitlicher und differenziert deutlicher zwischen den Platzierungen als das Laienpanel. Die Präferenzen weichen zwischen den Panels bei der Präsentation von Inkubationen mit Akazien- und Maulbeerholz ab, nicht jedoch bei Eichenholz. Die Beleuchtung der Proben mit den Lichtarten D65 und T84 haben im Laienpanel Einfluss auf die Präferenz von mit Maulbeerholz gelagertem Destillat.

Als signifikante Einflussgrößen auf die Rangsummenunterschiede können der Farbabstand zwischen den Proben, die Lightnessdifferenz sowie die Wechselwirkungen Unterschied Bunttonwinkel mit Farbabstand und Unterschied Bunttonwinkel mit Chromadifferenz identifiziert werden. Aus den vorliegenden Ergebnissen wird geschlossen, dass ein differenziertes Bewertungsschema die hedonische Präferenz begründet. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit einer exakten, individuellen Prognose von Farbentwicklungen.

Zur genauen Vorhersage der aus Holzkontakt resultierenden Färbung von Ethanol (60 % v/v) wird eine numerische Methode vorgestellt, die für Inkubationen mit europäischer Eiche (*Quercus robur*) und Edelkastanie (*Castanea sativa*) ausgehend von 10 Farbmesspunkten eine präzise Prognose für einen Finishingzeitraum von 120 Tagen mit Abweichungen von $DE_{00} < 1$ zulässt. Es ist anzunehmen, dass auch Inkubationen mit amerikanischer Weißeiche (*Quercus alba*) damit prognostiziert werden können.

Mit diesen Erkenntnissen steht Spirituosenherstellern eine grundlegende Informationsbasis zum Verständnis der Farbentwicklung von Destillaten bei Holzfasslagerung zur Verfügung, die sie an verschiedenen Stellen des Produktionsprozesses nutzen können, um die Produktqualität bezüglich des Attributs Farbe zu steuern. Weitere wissenschaftliche Fragestellungen werden aufgezeigt, wobei insbesondere die Erforschung des Systems Extraktstoffe-pH-Wert-Farbe von besonderer Bedeutung wäre.

12 Literaturverzeichnis

- [1] Work, H.H. (2014). *Wood, Whiskey and Wine: A History of Barrels*. London: Reaction Books Ltd.
- [2] Lorenzi, R (31.08.2009). 3000-year-old butter discovered in Ireland. [Internetseite]. http://www.nbcnews.com/id/32630695/ns/technology_and_science-science/t/-year-old-butter-discovered-ireland/ , abgerufen am 30.08.2017
- [3] Twede, D. (2005). The Cask age: the Technology and History of Wooden Barrels. *Packaging Technology and Science*, 18(5), 253-264.
- [4] von Poppe, J. H. M. (1837). *Geschichte aller Erfindungen und Entdeckungen*. Stuttgart: Hoffmannsche Verlagsbuchhandlung.
- [5] Oppenheimer, C. (1908). In Kraemer, H. (Hrsg.), *Der Mensch und die Erde. Die Entstehung, Gewinnung und Verwertung der Schätze der Erde als Grundlagen der Kultur*. Band 4. Berlin, Leipzig, Wien, Stuttgart: Deutsches Verlagshaus Bong und Co.
- [6] (o.V.) (1817). In Jomard, E. F. (Hrsg.), *Description de l'Égypte: ou recueil des observations et des recherches qui ont été faites en Égypte pendant l'expédition de l'armée française, publié par les ordres de Sa Majesté l'Empereur Napoléon le Grand*. Band 4,2,2, Planches 2: Etat moderne. Paris: (o. Verlag).
- [7] Conner, J., Reid, K., Jack, F. (2003). Maturation and blending. In Russel, I., Stewart, G., Bamforth, C. (Hrsg.), *Whisky – Technology, Production and Marketing* (S. 211 - 244). London: Elsevier Ltd..
- [8] Pigott, J.R., Connor, J.M., Paterson, A., Perez-Coello, M.S. (1995): Effects of Minor Components on Release of Flavour Volatiles from Whisky. (Vortrag). In: Etivant, P., Schreier, P. (Hrg.). *Bioflavour '95. Analysis-Precursor Studies-Biotechnology* (S. 39-44). Paris: INRA Editions. Sekundär aus: Mosedale, J. R., Puech, J-L. (1998). Wood maturation of distilled beverages. *Trends in Food Science and Technology*, 9, 95-101.
- [9] Apostolopoulou, A. A., Flouros, A. I., Demertzis, P G., Akrida-Demertzi, K. (2005): Differences in concentration of principal volatile constituents in traditional Greek distillates. *Food Control*, 16, 157-164.
- [10] Caldeira, I., Climaco, M. C., Bruno de Sousa, R., Belchior, A. P. (2006): Volatile composition of oak and chestnut woods used in brandy ageing: Modification induced by heat treatment. *Journal of Food Engineering*, 76(2), 202-211.
- [11] Caldeira, I., Anjos, O., Portal, V., Belchior, A P., Canas, S. (2010): Sensory and chemical modifications of wine-brandy aged with chestnut and oak wood fragments in comparison to wooden barrels. *Analytica Chimica Acta*, 660(1-2), 43-52.
- [12] Canas, S., Leandro, M. C., Spranger, M., I., Belchior, A.P. (1999): Low molecular weight organic compounds of chestnut wood (*Castanea sativa* L.) and corresponding aged brandies. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47(12), 5023-5030.

- [13] Mosedale, J. R., Puech, J.-L. (1998). Wood maturation of distilled beverages. *Trends in Food Science and Technology*, 9, 95-101.
- [14] Rodriguez-Solana, R., Rodriguez, N., Dominguez, J. M., Cortés, S. (2012). Characterization by chemical and sensory analysis of commercial grape marc distillate (Orujo) aged in oak wood. *Journal of the Institute of Brewing*, 118(2), 205-212
- [15] De Rosso, M., Cancian, D., Panighel, A., Dalla Vedova, A., Flamini, R. (2009). Chemical compounds released from five different woods used to make barrels for aging wines and spirits: volatile compounds and polyphenols. *Wood Science and Technology*, 43(5-6), 375-385.
- [16] Canas, S., Belchior, A.P., Spranger, M.I., Brundo de Sousa, R. (2011). HPLC method for the quantification of phenolic acids, phenolic aldehydes, coumarins and furanic derivatives in different kinds of toasted wood used for the ageing of brandies. *Analytical Methods*, 3, 186-191.
- [17] Rodriguez Dodero, M.C., Guillén Sánchez, D.A., Schwarz Rodriguez, M., Garcia Barroso, C. (2010): Phenolic compounds and furanic derivatives in the characterization and quality control of Brandy de Jerez. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(2), 990-997.
- [18] Eder, M., Geschäftsführer Wilhelm Eder GmbH (persönliche Kommunikation, 04.08.2015)
- [19] Rodriguez-Solana, R., Salgado, J.M., Dominguez, J.M., Cortés-Diéguéz, S. (2014). First Approach to the Analytical Characterization of Barrel-Aged Grape Marc Distillates Using Phenolic Compounds and Colour Parameters. *Food Technology and Biotechnology*, 52(4), 391-402.
- [20] Brown, J., Dreher, G. (2013). Natural Colors: Application Workshop. In Pelofske, E. (Hrsg.), *Using Colors Successfully*. <http://www.preparedfoods.com/articles/112691-using> . Abgerufen am 05.11.2016.
- [21] Clydesdale, F.M. (1993). Color as a Factor in Food Choice. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 33(1), 83-101.
- [22] Krah, T. (2015). Farbe - ein schwieriges Feld?! (Seminar) Deutsche Gesellschaft für Sensorik.
- [23] Busch-Stockfisch, M. (2015). *Sensorik kompakt in der Produktentwicklung und Qualitätssicherung*. Hamburg: Behr's Verlag GmbH & Co.KG.
- [24] Fernández-Vázquez, R., Hewson, L., Fisk, I., Vila, D.H., Mira, F.J.H., Vicario, I.M, Hort, J. (2013). Colour influences sensory perception and liking of orange juice. *Flavour*, 3(1).
- [25] Spence, C., Levitan, C.a., Shankar, M.U., Zampini, M. (2010). Does food color influence taste and flavor perception in humans? *Chemosensory Perception*, 3(1), 68-84.
- [26] Wei, S.-T., Ou, L.-C., Luo, M.R., Hutchings, J.B. (2012). Optimisation of food expectations using product colour and appearance. *Food Quality and Preference*, 23(1), 49-62.

- [27] Zellner, D.A., Durlach, P. (2003). Effect on color on expected and experienced refreshment, intensity, and liking of beverages. *American Journal of Psychology*, 116(4), 633-647.
- [28] Melin, A.D., Kline, D.W., Hickey, C.M., Fedigan, L.M. (2013). Food search through the eyes of a monkey: A functional substitution approach for assessing the ecology of primate color vision. *Vision Research*, 86, 87–96.
- [29] Surridge, A.K., Osorio, D., Mundy, N.I. (2003). Evolution and selection of trichromatic vision in primates. *Trends in Ecology and Evolution*, 18(4), 198-205.
- [30] DuBose, C.N., Cardello, A.V., Maller, O. (1980). Effects of colorants and flavorants on identification, perceived flavor intensity, and hedonic quality of fruit-flavored beverages and cake. *Journal of Food Science*, 45(5), 1393-1399.
- [31] Tuorila-Ollikainen, H., Mahlamäki-Kultanen, S., Kurkela, R. (1984): Relative importance of color, fruity flavor and sweetness in the overall liking of soft drinks. *Journal of Food Science*, 49(6), 1598-1600.
- [32] Clydesdale, F.M., Gover, R., Fugardi, C. (1992). The effect of color on thirst quenching, sweetness, acceptability and flavor intensity in fruit punch flavored beverages. *Journal of Food Quality*, 15(1), 19-38.
- [33] Höfer, C., Zimmer, T., Methner, F.-J., Rehmann, D. (2015). Holzfass-gelagerte Destillate - Einfluss der Farbe auf die hedonische Präferenz. (Forschungsbericht, S. 26). Hochschule Weihenstephan-Triesdorf.
- [34] Höfer, C., Bauer, B., Zimmer, T., Methner, F.-J., Rehmann, D. (2016). Wood finished fruit spirits: time-dependent colour development and product colour preferences amongst professionals. (Poster Präsentation). 7th European Conference on Sensory and Consumer Research, 11. - 14.09.2016, Dijon, Frankreich.
- [35] Food Institute of USA (1975). Minutes of the Sensory Evaluation Division business meeting at 35th Annual Meeting, 10.06.1975, Institute of Food Technologists, Chicago, USA.
- [36] C. Schließmann Kellerei-Chemie GmbH Co. KG (Oktober 2007). Holzfässer für die Reifung von Destillaten. Technische Information und Gebrauchshinweise für Holzfässer [Internetseite]. http://www.c-schliessmann.de/deutsch/Dokumente/Info-_Sicherheitsdatenblaetter/Brennereitechnologie/018.pdf (Okt 2007). Abgerufen am 05.11.2016
- [37] Wilhelm Eder GmbH (o.J.). [Internetseite]. <http://www.faesser-shop.de/holzfaesser/destillatfaesser/akazienfass.html>. Abgerufen am 05.11.2016
- [38] Seguin-Moreau (o. J.). The Barrels [Internetseite]. <http://en.seguin-moreau.fr/Our-range#/Our-range/The-Barrels> . Abgerufen am 05.11.2016
- [39] DEINFASS (o. J.). Ein Traumfass für jeden.[Internetseite]. <http://www.deinfass.ch/> . Abgerufen am 05.11.2016

- [40] Rekre GmbH (o. J.). Holzfässer, Destillatfässer, Barriques. [Internetseite]. http://www.rekre.de/index.php?cPath=Behaelter,-Holzfaesser,-Glasballone-Holzfaesser-Holzfaesser,-Destillatfaesser,-Barriques-330_334_97, abgerufen am 05.11.2016
- [41] dos Anjos, J.P., das Grancas Cardoso, M., Saczk, A.A., Dórea, H.S., Santiago, W.D., Machado, A.M.R., Zacaroni, L., M., Nelson, D.L. (2011). Evolution of the Concentration of Phenolic Compounds in Cachaca during Aging in an Oak (*Quercus* sp.) Barrel. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22(7), 1307 – 1314.
- [42] Eder, M., Geschäftsführer Wilhelm Eder GmbH (persönliche Kommunikation, 05.10.2015)
- [43] Ing. Zeni, U.J., Referent für Obstverarbeitung und Pflanzenschutz, Landwirtschaftskammer Tirol, Österreich (persönliche Kommunikation, 15.10.2015)
- [44] Mosedale, J.R., Charrier, B., Crouch, N., Janin, G., Savill, P.S. (1996). Variation in the composition and content of ellagitannins in the heartwood of European oaks (*Quercus robur* and *Q. petraea*). A comparison of two French forests and variation with heartwood age. *Annals of Forest Science* 53(5), 1005-1018.
- [45] Sefton, M.A., Francis, I.L., Williams, P.J. (1990). Volatile norisoprenoid compounds as constituents of oak woods used in wine and spirit maturation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 38(11), 2045-2049.
- [46] Anjos, O., Carmona, C., Caldeira, I., Canas, S. (2013). Variation of Extractable Compounds and Lignin Contents in Wood Fragments Used in the Aging of Wine Brandies. *BioResources*, 8(3), 4484 - 4496.
- [47] Karvela, E., Makris, D.P., Kefalas, P., Moutounet, M. (2008). Extraction of phenolics in liquid model matrices containing oak chips: Kinetics, liquid chromatography-mass spectroscopy characterisation and association with in vitro antiradical activity. *Food Chemistry*, 110(1), 263-272.
- [48] Patricio, I., Canas, S., Belchior, A.P. (2005). Effect of brandies agitation on the kinetics of extraction/oxidation and diffusion of wood extractable compounds in experimental model. *Ciência e técnica vitivinícola*, 20(1), 1-15.
- [49] López-Ramírez, J. E., Martín-del-Campo, S. T., Escalona-Buendía, H., García-Fajardo, J.A., Estarrón-Espinosa, M. (2013). Physicochemical quality of tequila during barrel maturation. A preliminary study. *CyTA-Journal of Food*, 11(3), 223-233.
- [50] Pecic, S., Veljovic, M., Despotovic, S., Leskosek-Cukalovic, I., Nikicevic, N. (2012). Effect of maturation conditions on sensory and antioxidant properties of old Serbian plum brandies. *European food research and technology*, 235(3), 479-487.
- [51] Poisson, L., Schieberle, P. (2008): Characterization of the Most Odor-Active Compounds in an American Bourbon Whisky by Application of the Aroma Extract Dilution Analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(14), 5813-5819.
- [52] Van Jaarsveld, F.P., Hattingh, S., Minnaar, P., Blom, M. (2009): Rapid induction of ageing character in brandy products. Part I. Effects of extraction media and preparation conditions. *South African Journal of Enology and Viticulture*, 30(1), 1-15.

- [53] VERORDNUNG (EG) Nr. 110/2008 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 15. Januar 2008 zur Begriffsbestimmung, Bezeichnung, Aufmachung und Etikettierung von Spirituosen sowie zum Schutz geografischer Angaben für Spirituosen und zur Aufhebung der Verordnung (EWG) Nr. 1576/89. (2008). [Internetseite]. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:039:0016:0054:DE:PDF> . Abgerufen am 05.11.2016
- [54] Electronic Code of Federal Regulations, Title 27: Alcohol, Tobacco Products and Firearms, §5.21, §5.22, §5.23. (1995). [Internetseite]. http://www.ecfr.gov/cgi-bin/retrieveECFR?gp=&SID=ba97a7829e9a17e283380c42771cb6b0&mc=true&n=sp27.1.5.c&r=SUBPART&ty=HTML#se27.1.5_123 . Abgerufen am 05.11.2016
- [55] Bundesmonopolverwaltung für Branntwein (2014). Alkoholerzeugung der Verschlussbrennereien innerhalb des Branntweinmonopols in hl A. Erzeugungszeitraum: Betriebsjahr 2012/13. [Internetseite]. http://www.bfb-bund.de/erzeug_tab/Jahresstatistik_2012-2013.pdf . Abgerufen am 05.11.2016
- [56] www.deutsche-Whiskys.de (2016). [Internetseite]. <http://www.deutsche-Whiskys.de/> . Abgerufen am 05.11.2016
- [57] Schwarz, M., Rodríguez, M.C., Guillén, D.A., Barroso, C.G. (2011). Analytical characterisation of a Brandy de Jerez during its ageing. *European Food Research and Technology*, 232(5), 813-819.
- [58] Canas, S. Belchior A.P., Caldeira I., Spranger M.I., de Sousa R.B. (2000). La couleur et son évolution dans le eaux-de-vie de Lourinhã pendant les trois premières années de vieillissement. *Ciência e Técnica Vitivinícola*, 15(1), 1-14.
- [59] Canas, S., Caldeira, I., Belchior, A.P. (2009). Comparison of alternative systems for the ageing of wine brandy. Wood shape and wood botanical species effect. *Ciência e Técnica Vitivinícola*, 24(2) 91-99.
- [60] Cruz, S., Canas, S., Belchior, A.P. (2012). Effect of ageing system and time on the quality of wine brandy aged at industrial-scale. *Ciência e Técnica Vitivinícola*, 27(2) 83-93.
- [61] Gall, L. (2009). Farbmeterik. Messen, Kontrollieren, Rezeptieren. [Internetseite]. www.farbmeterik-gall.de . Abgerufen am 05.11.2016
- [62] Salzmann, W. (2014). Wissenstexte Physik. Absorption. [Internetseite]. <http://www.physik.wissenstexte.de/absorption.htm> . Abgerufen am 05.11.2016
- [63] Brückner, S. (2012). Der Farbraum CIECAM02-UCS. (Vortrag) Expertenseminar Farbdifferenzen und Sitzung der AG Grundlagen der DfWG, Technische Universität Darmstadt, 19.01.2012. http://www.emk.tu-darmstadt.de/fileadmin/groups/17/AG_Farbmeterik/brueckner.pdf. Abgerufen am 05.11.2016
- [64] Klein, G. (2010). *Industrial Color Physics*. New York, Dordrecht, Heidelberg, London: Springer.

- [65] Richter, M. (1981). Einführung in die Farbmeterik (2. Auflage). Berlin, New York: de Gruyter.
- [66] Lee, H.-C. (2005). Introduction to color imaging science. Cambridge: Cambridge University Press.
- [67] Kraushaar, A. (2009). Warum verwendet die Druckindustrie nicht D65? Sonderdruck Nr. 18, Fogra Forschungsgesellschaft Druck e.V. München.
http://www.fogra.org/plugin.php?menuid=124&template=mv/templates/mv_show_front.html&mv_id=10&extern_meta=x&mv_content_id=140332&getlang=de. Abgerufen am 05.11.2016
- [68] Klein, G.A. (2004). Farbenphysik für industrielle Anwendungen. Berlin, Heidelberg: Springer.
- [69] Koch, K., Geschäftsführer basiCColor GmbH (persönliche Kommunikation, 03. Juli 2015)
- [70] Torso Verlag e.K. (2011). Die Normlichtarten D50, D65 und D75 im Vergleich. [Internetseite]. <http://www.farbspektrum.info/die-normlichtarten-d50-d65-und-d75-im-vergleich/>. Abgerufen am 05.11.2016
- [71] Perkampus, H.-H. (1993). Spektroskopie. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH.
- [72] MacAdam, D.L. (1985). Color Measurement, Theme and Variations (2. überarbeitete Auflage). Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.
- [73] Völz, H.G. (2001). Industrielle Farbprüfung. Grundlagen und Methoden (2. vollständig überarbeitete Auflage). Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH.
- [74] Kortüm, G.(1969). Reflexionsspektroskopie: Grundlagen, Methodik, Anwendungen. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.
- [75] Hunt, R.W.G. (1995). Measuring Colour (2. Auflage). Hertfordshire: Ellis Horwood Limited.
- [76] Dowling, J.E. (1987). The Retina: An Approachable Part of the Brain. Cambridge: Harvard University Press. Sekundär aus Klein G.A. [68].
- [77] Friedrich Gymnasium, Luckenwalde (o. J.). Additive Farbmischung. [Internetseite]. http://www.google.de/imgres?imgurl=http%3A%2F%2Fwww.friedrich-gymnasium.de%2Ffaecher%2Fbio%2Fpro_bio%2Faddi.gif&imgrefurl=http%3A%2F%2Fwww.friedrich-gymnasium.de%2Ffaecher%2Fbio%2Fpro_bio%2Faddi.htm&h=168&w=572&tbnid=eaPTtokpQ4phtM%3A&docid=yiBkSuAlusr1qM&ei=4eIPVobnNYKMsgGkk5SgAg&tbn=isch&iact=rc&uact=3&dur=10263&page=4&start=82&ndsp=23&ved=0CAQQRQMwADhkahUKEwjG28y9vqbIAhUChiwKHaQJBSQ . Abgerufen am 05.11.2016
- [78] Commission Internationale de l'Éclairage (o. J.). Selected Colorimetric Tables. [Internetseite]. http://www.cie.co.at/index.php/LEFTMENU/index.php?i_ca_id=298. Abgerufen am 05.11.2016

- [79] Brown, W.R.J., MacAdam, D.L. (1949). Visual Sensitivities to Combined Chromaticity and Luminance Differences. *Journal of the Optical Society of America*. 39 (10), 808-834.
- [80] DIN EN ISO 11664-4:2012-06, Farbmeterik – Teil 4: CIE 1976 L* a* b* Farbenraum (ISO 11664-4:2008); Deutsche Fassung EN ISO 11664-4:2011.
- [81] Konica Minolta (o. J.). Precise Color Communication, Part 1: L*a*b* color space. [Internetseite].
<http://www.konicaminolta.com/instruments/knowledge/color/part1/07.html>. Abgerufen am 06.11.2016
- [82] Eichler, A. (o. J.). Farbabstände in der industriellen Farbmessung [Internetseite].
<http://www.coates.de/snd/farbabstaende.pdf>. Abgerufen am 06.11.2016
- [83] Everding, H. (2016). Cielab-circle. [Internetseite].
<https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Cielab-circle.png> . Abgerufen am 06.11.2016
- [84] RAL gemeinnützige GmbH (o. J.). Der Aufbau des RAL DESIGN Systems: Die Realisierung des CIE-Farbraums. Abb.2: Farbkörperausschnitt mit Unbuntachse. [Internetseite].
<http://www.ral-farben.de/inhalt/anwendung-hilfe/ral-design-aufbau.html>. Abgerufen am 06.11.2016
- [85] DIN 5033-1:2009-05, Farbmessung- Teil 1: Grundbegriffe der Farbmeterik.
- [86] nach Kraushaar, A. (o. J.). Sekundär aus: Brückner, S. (2014). Farbdifferenz-Skalierung zur Farbqualitätsbeurteilung von Halbleiter-Lichtquellen. (Dissertation). Technische Universität Darmstadt. http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/4304/1/Dissertation_Brueckner.pdf. Abgerufen am 06.11.2016
- [87] DIN 6176:2001-03, Farbmeterische Bestimmung von Farbabständen bei Körperfarben nach der DIN99-Formel.
- [88] Prof. Dr.-Ing. Khanh, T.Q., Fachgebietsleiter Lichttechnik, Technische Universität Darmstadt (persönliche Kommunikation, 11. Oktober 2015)
- [89] Luo, M.R., Cui, G., Rigg, B. (2001). The development of the CIE 2000 colour-difference formula: CIEDE2000. *Color Research and Application*, 26(5), 340-350.
- [90] ISO/CIE 11664-6:2014(E), Colorimetry- Part 6: CIEDE2000 Colour-difference formula.
- [91] Gilbert, J.M., Dagà, J.M., Gilabert, E.J., Valldeperas, J. (2005). Evaluation of colour difference formulae. *Coloration Technology*, 121(3), 147-152.
- [92] Lübke, E. (2011). Sättigung im CIELAB-Farbsystem und im LSh-Farbsystem. Norderstedt: Books on Demand GmbH.
- [93] Johnson, G.M., Fairchild, M.D. (2003). A top down description of S-CIELAB and CIEDE2000. *Color Research and Application*, 28(6), 425–435.
- [94] Sharma, G., Wu, W., Dalal, E.N. (2005). The CIEDE2000 color-difference formula: Implementation notes, supplementary test data and mathematical observations, *Color Research and Application*, 30(1), 21-30.

- [95] Eder, M., Geschäftsführer Wilhelm Eder GmbH (persönliche Kommunikation 2014-2015)
- [96] Wilhelm Eder GmbH (o. J.). Maulbeerbaumfass 5 l – 225 l. [Internetseite].
<https://www.faesser-shop.de/holzfaesser-profi/destillatfaesser/maulbeerbaumfass-5-l-225-l> . Abgerufen am 06.11.2016
- [97] Rekrü GmbH (o. J.). Maulbeerfass 20 - 55 l. [Internetseite].
http://www.rekrü.de/product_info.php?products_id=Maulbeerbaumfass-20-55-l-7924.
 Abgerufen am 06.11.2016
- [98] Conner, J., Reid, K., Jack, F. (2003). Maturation and blending. In Russel, I., Stewart, G., Bamforth, C. (Hrsg.), *Whisky – Technology, Production and Marketing* (S. 211 - 244). London: Elsevier Ltd..
- [99] World Cooperage. (o. J.). Darstellung der Entwicklung sensorischer Eigenschaften von Fässern durch den Toastingprozess. Sekundär aus (o.V., o.J.). [Internetseite].
http://www.homebrewfinds.com/wp-content/uploads/2015/03/World_Cooperage_Wood_Toast.jpg. Abgerufen am 06.11.2016
- [100] Niemz, P. (2012). Physik des Holzes. In: Wagenführ, A., Scholz, F. (Hrsg.), *Taschenbuch der Holztechnik* (2. Auflage, S. 75-126). München: Carl Hanser.
- [101] Neroth, G., Vollenschaar, D. (Hrsg.), (2011). *Wendehorst Baustoffkunde* (27. Auflage). Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag.
- [102] Wagenführ, A., Scholz, F. (Hrsg.), (2012). *Taschenbuch der Holztechnik* (2. Auflage). München: Carl Hanser.
- [103] Kopp und Raschdorff, Gesellschaft für innovative Massivholzprodukte mbh (o. J.). Tangentialschnitt, Fladerschnitt. [Internetseite].
http://www.importhoelzer.de/NHLA_DE/. Abgerufen am 06.11.2016
- [104] U.S. For. Prod. Lab. Tech. Notes, No. 210, 1952, 3 (o.V). Schematische Darstellung des differenzierten Aufbaus von Laubholz. Sekundär aus: Niemz, P. *Werkstoffe III, Holz- und Holzwerkstoffe 2009* (Praktikumsskript). Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Institut für Baustoffe.
http://www.ifb.ethz.ch/education/bachelor_werkstoffe3/Holz_skript. Abgerufen am 06.11.2016
- [105] Niemz, P. (2011). Holz und Holzwerkstoffe. (Vorlesungsskript). Eidgenössische Technische Hochschule Zürich.
http://www.ifb.ethz.ch/education/bachelor_werkstoffe1/2011FS/Holz-HolzwerkstoffeBaustoffe11kurza.pdf. Abgerufen am 06.11.2016
- [106] Niemz, P. (1993) *Physik des Holzes und der Holzwerkstoffe*. Leinfelden-Echterdingen: drw.

- [107] Dietz, H. (2015). Bearbeitung nichtmetallischer Werkstoffe, Teil 2: Holztechnologische Grundlagen und technische Grundregeln zum Feuchteverhalten von Holz. (Vorlesungsskript). Universität Stuttgart. http://www.dietz-wct.de/download/024_Trock_E01.pdf. Abgerufen am 06.11.2016
- [108] (o. V, o. J.). Microscopic structure of wood. (Vorlesungsskript). Mendel University Brno. http://images.google.de/imgres?imgurl=https://is.mendelu.cz/eknihovna/opory/download.pl%3Fobjekt%3D18228&imgrefurl=https://is.mendelu.cz/eknihovna/opory/zobraz_ca.st.pl%3Fcast%3D19204&h=232&w=794&tbnid=UjTGJjE3oFgEeM:&tbnh=90&tbnw=308&docid=RQ_yWiupPSSg2M&usg=__yrzCqNTyaNDfc6XHUA48qdnWlQ=&sa=X&ved=0ahUKEwimiYmK0fnMAhXDCSwKHW4sAZIQ9QEIKjAB. Abgerufen am 06.11.2016
- [109] nach Trendelenburg, R. (1939). Sekundär aus: Bosshard, H.H. (1984). Holzkunde: Band 2. Zur Biologie, Physik und Chemie des Holzes. Basel: Springer.
- [110] Fagazdasági Országos Szakmai Szövetség – FAGOSZ, Budapest (o. J.). Robinia: Physical properties, Mechanical Properties, Chemical Properties. [Internetseite]. http://hungarobinia.hu/?page_id=861&lang=en. Abgerufen am 06.11.2016
- [111] Thienel, K.-Ch. (2011). Werkstoffe I, Allgemeine Grundlagen – Stoffkennwerte. (Vorlesungsskript). Universität der Bundeswehr München. <https://www.unibw.de/werkstoffe/lehre/skripte/stoffkennwerte.pdf>. Abgerufen am 06.11.2016
- [112] Stamm, A. (1973). Penetration of hardwoods by liquids. Wood Science and Technology, 7(4), 285-296.
- [113] Feuillat F, (1996). Contribution à l'étude des phénomènes d'échanges Bois-Vin-Atmosphère à l'aide d'un « fût » modèle. Relations avec l'anatomie du bois de chêne (Quercus robur L., Quercus petraea Liebl.). (Dissertation). Ecole Nationale du Génie Rural des Eaux et des Forêts, Nancy.
- [114] Rowell, R.M. (Hrsg), (2013). Handbook of wood chemistry and wood composites (2. Auflage). Boca Raton: Taylor & Francis Group LLC.
- [115] DIN 52 184:1979-05, Prüfung von Holz. Bestimmung der Quellung und Schwindung.
- [116] Kollmann, F. (1924) ohne weitere Angaben. Sekundär aus: Hänsel, A., Linde, H.-P. (Hrsg.), (2012). Grundwissen für Holzingenieure. Berlin: Logos.
- [117] Leps, T. (2012). Prüfung von Holz und Holzwerkstoffen. In: Wagenführ, A., Scholz, F. (Hrsg.), Taschenbuch der Holztechnik (2. Auflage, S. 409-432). München : Carl Hanser.
- [118] DIN EN 13183-1:2002-07, Feuchtegehalt eines Stückes Schnittholz. Teil 1: Bestimmung durch Darrverfahren.
- [119] Hänsel, A., Linde, H.-P. (Hrsg.), (2012). Grundwissen für Holzingenieure. Berlin: Logos.
- [120] Scholz, G. (2011). Veredelung von Massivholz mit heißschmelzenden Wachsen. (Dissertation). Göttingen: Cuvillier.

- [121] Sahin, H.T. (2010). Experimental Determination of the Anisotropic Swelling and Water Sorption Properties of Chestnut Wood. *Wood Research*, 55(1), 33-40.
- [122] Heymann, D. (2011). Untersuchungen zur Flexibilisierung von Holzfurnieren zum Einsatz im automobilen Innenausbau. (Dissertation). Dresden: Selbstverlag TU Dresden.
- [123] Militz, H., Mai, C. (2012). Holzschutz. Sonstige Vergütungsverfahren. In: Wagenführ, A., Scholz, F. (Hrsg.), *Taschenbuch der Holztechnik* (2. Auflage, S. 457-500). München: Carl Hanser.
- [124] Faix, O. (2012). Chemie des Holzes. In: Wagenführ, A., Scholz, F. (Hrsg.), *Taschenbuch der Holztechnik* (2. Auflage, S 47-74). München: Carl Hanser.
- [125] Zhang, S.Y., Nepveu, G., Eyono Owoundi, R.(1994). Intratree and intertree variation in selected wood quality characteristics of European oak (*Quercus petraea* and *Quercus robur*). *Canadian Journal of Forest Research*, 24(9), 1818-1823.
- [126] Weigl, M., Kandelbauer, A., Hansmann, C., Pöckl, J., Müller, U., Grabner, M. (2009). Application of Natural Dyes in the Coloration of Wood. In Berchtold, T., Mussak, R. (Hrsg.), *Handbook of natural colorants* (S. 277-314). West Sussex: John Wiley and Sons Ltd..
- [127] Pandey, K.K. (2005). A note on the influence of extractives on the photo-discoloration and photo-degradation of wood. *Polymer Degradation and Stability*, 87(2), 375-379.
- [128] Fengel, D., Wegener, G. (1984). *Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Berlin, New York: de Gruyter.
- [129] Julkunen-Tiitto, R., Häggman, H. (2009). Tannins and Tannin Agents. In: Berchtold, T., Mussak, R. (Hrsg.), *Handbook of natural colorants* (S. 201-220). West Sussex: John Wiley and Sons Ltd..
- [130] Kürschner, K. (1966). *Chemie des Holzes* (2. Auflage). Berlin: Technischer Verlag Herbert Cram.
- [131] Habermehl, G., Hammann, P.E., Krebs, H. C., Ternes, W. (2008). *Naturstoffchemie: Eine Einführung* (3. Auflage). Berlin, Heidelberg: Springer.
- [132] Hegnauer, R. (1989). *Chemotaxonomie der Pflanzen. Eine Übersicht über die Verbreitung und die systematische Bedeutung der Pflanzenstoffe*. Band 8. Basel, Boston, Berlin: Birkhäuser.
- [133] Mayer, F. (1935). *Chemie der Organischen Farbstoffe*, Band 2. Natürliche Organische Farbstoffe. Berlin, Heidelberg: Springer.
- [134] Fugmann, B. (Hrsg), (1997). *Römpp-Lexikon Naturstoffe*. Stuttgart, New York: Thieme.
- [135] Timbola, A.K., de Souza, C.D., Giacomelli, C., Spinelli, A. (2006). Electrochemical oxidation of quercetin in hydroalcoholic solution. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17(1), 139-148.
- [136] Christen, H.R., Vögtle, F.(1989). *Grundlagen der Organischen Chemie* (1. Auflage). Frankfurt: Otto Salle.

- [137] Nuhn, P. (2006). *Naturstoffchemie* (4. Auflage). Stuttgart: S. Hirzel.
- [138] Giusti, M.M., Wallace, T.C. (2009). Flavonoids as Natural Pigments. In Berchtold, T., Mussak, R. (Hrsg.), *Handbook of natural colorants* (S. 257-276). Chichester: John Wiley and Sons Ltd..
- [139] Mayer, W., Gabler, W., Riester, A., Korger, H. (1967). Über die Gerbstoffe aus dem Holz der Edelkastanie und der Eiche, II. Die Isolierung von Castalagin, Vescalagin, Castalin und Vescalin. *European Journal of Organic Chemistry*, 707(1), 177-181. Sekundär aus: Fengel, D., Wegener, G. (1984), *Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Berlin, New York: de Gruyter.
- [140] Cadahia, E., Varea, S., Munoz, L., Fernández de Simón, B. Garcia-Vallejo, M.C. (2001). Evolution of ellagitannins in Spanish, French, and American oak woods during natural seasoning and toasting. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(8), 3677-3684.
- [141] Doussot F., de Jéso, B., Quideau, S., Pardon P. (2002). Extractives Content in Cooperage Oak Wood during Natural Seasoning and Toasting; Influence of Tree Species, Geographic Location, and Single-Tree Effects. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(21), 5955-5961.
- [142] Alañón, M.E., Rubio, H., Diaz-Maroto, M.C., Pérez-Coello, M.S. (2010). Monosaccharide anhydrides, new markers of toasted oak wood used for ageing wines and distillates. *Food Chemistry*, 119(2), 505-512.
- [143] Buglass, A.J., McKay, M., Lee, C.G. (2011). Distilled Spirits. In: Buglass, A.J.(Hrsg), *Handbook of Alcoholic Beverages: Technical, Analytical and Nutritional Aspects* (S. 455-628). Chichester: Wiley.
- [144] Teischinger, A. (2012). Holzvergütung. In Wagenführ, A., Scholz, F. (Hrsg), *Taschenbuch der Holztechnik* (2. Auflage, S. 433-456). München: Carl Hanser.
- [145] Canas, S., Caldeira, I., Belchior, A.P. (2009). Comparison of alternative systems for the ageing of wine brandy. Oxygenation and wood shape effect. *Ciência e técnica vitivinicola*, 24 (1), 33-40.
- [146] Lòpez-Ramirez, J. E., Martin-del-Campo, S. T., Escalona-Buendia, H., Garcia-Fajardo, J.A., Estarrón-Espinosa, M. (2013). Physicochemical quality of tequila during barrel maturation. A preliminary study. *CyTA-Journal of Food*, 11(3), 223-233.
- [147] Karvela, E., Makris, D.P., Kefalas, P., Moutounet, M. (2008). Extraction of phenolics in liquid model matrices containing oak chips: Kinetics, liquid chromatography–mass spectroscopy characterisation and association with in vitro antiradical activity. *Food Chemistry*, 110(1), 263-272.
- [148] Hosseinihashemi, S.K., Hossein Ashrafi, S.K., Goldeh, A.J., Salem, M.Z.M (2016). Antifungal and Antioxidant Activities of Heartwood, Bark, and Leaf Extracts of *Robinia pseudoacacia*. *BioResources*, 11(1), 1534-1646.

- [149] Prida, A., Puech, J.L. (2006). Influence of geographical origin and botanical species on the content of extractives in American, French and East European oak woods. *J. Agric. Food Chem.*, 54(21), 8115-8126.
- [150] Prida, A., Ducouso, A., Petit, R.J., 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. *Annals of Forest Science*, 64(3), 313-320.
- [151] Gómez-Plaza, E., Pérez-Prieto, L.J., Martínez-Cutillas, A., López-Roca, J.M. (2004). Color and phenolic compounds of oak-matured wines as affected by the Characteristics of the Barrel. In: Waterhouse, A.L., Kennedy, J.A. (Hrsg.), *Red Wine Color. Exploring the Mysteries*. ACS Symposium Series, 886, 22-34. Washington, DC: American Chemical Society.
- [152] Stamm, A.J., Raleigh, N.C. (1967). Movement of Fluids in Wood - Part II: Diffusion. *Wood Science and Technology*, 1(3), 205-230.
- [153] Schwister, K. (Hrsg.) (2010). *Taschenbuch der Verfahrenstechnik*. S. 264-266. München: Carl Hanser.
- [154] DIN ISO 8587:2010-08, Sensorische Analyse - Prüfverfahren - Rangordnungsprüfung (ISO 8587:2006).
- [155] DIN EN ISO 4120:2007-10, Sensorische Analyse - Prüfverfahren - Dreiecksprüfung (ISO 4120:2004) und DIN EN ISO 4120 Berichtigung 1: 2009-08, Sensorische Analyse - Prüfverfahren - Dreiecksprüfung (ISO 4120:2004); Deutsche Fassung EN ISO 4120:2007, Berichtigung zu DIN EN ISO 4120:2007-10.
- [156] Singleton, V.L. (1974): Some aspects of the wooden container as a factor in wine maturation. In: Webb, A.D. (Hrsg.): *Chemistry of winemaking. Advances in Chemistry Series 137*, 254-277, Washington DC: American Chemical Society.
- [157] Schandelmaier, B. (2014). *Rund ums Holzfass*. (Vortragsskript). Weinbauwoche 2014 des Bundes Rheingauer Weinfachschulabsolventen e.V. <http://www.brw-eltville.de/brw/weinbauwoche/2014/pdf/Holzfass.pdf>. Abgerufen am 07.11.2016.
- [158] Singleton 1972, zitiert in Maurer und Zvorschi, 1990. Sekundär aus: Fehlow, C. (2008). Zum Einfluss des Waldstandorts auf die Eigenschaften von Eichenholz im Hinblick auf die Weinbereitung in Barriquefässern. (Vortragsskript). *Geisenheimer Berichte*, Band 62. Geisenheim: Gesellschaft zur Förderung der Forschungsanstalt Geisenheim e.V..
- [159] DIN EN ISO 11664-3:2013-08, Farbmeterik – Teil 3: CIE-Farbwerte (ISO 11664-3:2012); Deutsche Fassung EN ISO 11664-3:2013).
- [160] DIN 55600:2008-03, Prüfung von Pigmenten – Bestimmung der Signifikanz von Farbabständen bei Körperfarben nach der CIELAB-Formel.
- [161] DIN 55600 Beiblatt 1:2008-03, Prüfung von Pigmenten – Bestimmung der Signifikanz von Farbabständen bei Körperfarben nach der CIELAB-Formel – Rechenbeispiel und Beispiel für Prüfbericht.

- [162] Prof. Dr. Meichsner, G., Hochschule Esslingen (persönliche Kommunikation, 09. März 2017)
- [163] Dr. Katzfuß, A., Projektmanagerin DIN-Normenausschuss Farbe (FNF) (persönliche Kommunikation, 03. März 2017)
- [164] Sachs, L., Hedderich, J. (2009). Angewandte Statistik. 13. aktualisierte und erweiterte Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer.
- [165] Andres, J. (o. J.). Multivariate Statistik. (Vorlesungsskript). Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. http://www.uni-kiel.de/psychologie/andres/multi13/M_S_13.pdf . Abgerufen am 05.06.2017.
- [166] Meichsner, G., Hiesgen, R. (2013). Farbe als Qualitätskriterium. Wie sich Ausreißer oder Fehlchargen durch Farbmessung finden lassen. Farbe und Lack, 119(5), 20-27.
- [167] Meichsner, G., Hiesgen, R. (2013). Estimation of errors in color measurement using multivariate statistics. (Technical Paper). European Coatings Congress, 18.-19.03.2013, Nürnberg.
- [168] Bronstein, I.N., Semendjajew, K.A., Musiol, G., Mühlig, H. (2013). Taschenbuch der Mathematik. 9. Auflage. Haan-Gruiten: Verlag Europa-Lehrmittel, Nourney, Vollmer GmbH & Co. KG.
- [169] Buchmeier, A. (2012). Statistik. (Vorlesungsskript). Hochschule Weihenstephan-Triesdorf.
- [170] Papula, L. (1988). Mathematische Formelsammlung für Ingenieure und Naturwissenschaftler. Braunschweig: Vieweg Verlag.
- [171] Imboden, D., Koch, S. (2003). Systemanalyse. Einführung in die mathematische Modellierung natürlicher Systeme. 3. korrigierter Nachdruck der 1. Auflage 2008. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.
- [172] Backhaus, K., Erichson, B., Weiber, R. (2011). Fortgeschrittene Multivariate Analysemethoden. Eine anwendungsorientierte Einführung. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.
- [173] Pospiech, R. (2008). Charakterisierung und Modellierung der Feststoffextraktion von Biophenolen aus Oliventrester. Düsseldorf: VDI Verlag GmbH.
- [174] Aguilera, J. M., Stanley, D.W. (2007). Microstructure and Mass Transfer: Solid-Liquid Extraction. In: Aguilera, J. M., Stanley, D. W. (Hrsg.): Microstructural Principles of Food Processing and Engineering, 2. Auflage, S. 325-372. Gaithersburg: Aspen Publishers Inc..
- [175] Barnes, K.A., Sinclair, C.R., Watson, D.H. (2007). Chemical migration and food contact materials. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd.
- [176] Bossel, H. (1994). Modellbildung und Simulation. Konzepte, Verfahren und Modelle zum Verhalten dynamischer Systeme. 2. Auflage. Braunschweig, Wiesbaden: Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH.
- [177] Statistik-Software Minitab 16 (2010), Hilfefunktion, Minitab Inc.

- [178] Livermore, D. (2010). Quantification of Oak Wood Extractives via Gas Chromatography – Mass Spectrometry and Subsequent Calibration of Near Infrared Reflectance to Predict the Canadian Whisky Ageing Process. (Dissertation). Heriot-Watt University, School of Life Sciences, International Centre for Brewing and Distilling.
- [179] Shankar, M.U., Levitan, C.A., Prescott, J., Spence, C. (2009). The Influence of Color and Label Information on Flavor Perception. *Chemosensory Perception*, 2, 53-58.
- [180] Monteiro, M.J.P., Costa, A.I.A., Fliedel, G., Cissé, M., Bechoff, A., Pallet, D., Tomlins, K., Pintado, M.M.E. (2017). Chemical-sensory properties and consumer preference of hibiscus beverages produced by improved industrial processes. *Food Chemistry*, 225, 202-212.
- [181] Alañón, M.E., Rubio, H., Diaz-Maroto, M.C., Pérez-Coello, M.S. (2010). Monosaccharide anhydrides, new markers of toasted oak wood used for ageing wines and distillates. *Food Chemistry*, 119(2), 505-512.
- [182] Ewert, M., Scheiding, W. (2005). Thermoholz in der Anwendung – Eigenschaften und Möglichkeiten. *Holztechnologie*, 46, 22-29.
- [183] Scholz, G. (2011). Veredelung von Massivholz mit heißschmelzenden Wachsen. Göttingen: Cuvillier Verlag.
- [184] Chaouch, M., Dumarçay, S., Pétrissans, A., Pétrissans, M., Gérardin, P. (2013). Effect of heat treatment intensity on some conferred properties of different European softwood and hardwood species. *Wood Science and Technology*, 47(4), 663-673.
- [185] Lukowsky, D., Lehmann, J., Burk, R. (2002). Vergütetes Kiefernholz für den Fensterbau. *Holz-Zentralblatt*, 128, 910-911.
- [186] Homan W.J. (2004). Wood modification – state of the art 2004. Final seminar of COST E18 - WG1, April 2004, Paris, Frankreich. Sekundär aus: Scholz, G. [183].
- [187] Windeisen, E., Strobel, C., Wegener G. (2007). Chemical changes during the production of thermo-treated beech wood. *Wood Science and Technology*, 41(6), 523-536.
- [188] Ruiz de Adana, M. (2002). Aplicación de la dinámica de fluidos computacional al control de las mermas de vino en naves de crianza climatizadas. (Dissertation). Universidad de la Rioja.
- [189] Bühler, J. (2015). Holzfasslagerung alkoholischer Getränke - Literaturrecherche und Grundlagenexperimente zur Extraktionstiefenbestimmung. (Bachelorarbeit). Hochschule Weihenstephan-Triesdorf.
- [190] Ruiz de Adana, M., Lopez, L.M., and Sala, J.M. (2005). A Fickian Model for calculating wine losses from oak casks depending on conditions in ageing facilities. *Applied Thermal Engineering*, 25(5-6), 709-718.
- [191] Kadim, D., Mannheim, C.H.(1999). Kinetics of phenolic extraction during aging of model wine solution and white wine in oak barrels. *American Journal of Enology and Viticulture*, 50, 33-39.

- [192] Quideau, S., Jourdes, M., Lefeuvre, D., Pardon, P., Saucier, C., Teissedre, P.-L., Glories, Y. (2010). Ellagitannins - An Underestimated Class of Plant Polyphenols: Chemical Reactivity of C-Glucosidic Ellagitannins in Relation to Wine Chemistry and Biological Activity. In: Santos-Buelga, C., Escribano-Bailon, M.T., Lattanzio, V.(Hrsg): Recent Advances in Polyphenol Research, Band 2 (S. 81-137). Chichester, Oxford, Ames: Wiley-Blackwell.
- [193] Zhang, B., Cai, J., Duan, C.Q., Reeves, M.J., He, F. (2015). A review of polyphenolics in oak woods. *International Journal of Molecular Sciences*, 16(4), 6978-7014.
- [194] Cadahia, E., Munoz, L, Fernandez de Simon, B., and Garcia-Vallejo, C. (2001). Changes in Low Molecular Weight Phenolic Compounds in Spanish, French, and American Oak Woods During Natural Seasoning and Toasting. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 49 (4), 1790 – 1798.
- [195] Avat, F. (1993): Contribution á l'étude des traitements thermiques du bois (200-300 °C): transformation chimique et caractéristiques physico-chimiques. (Dissertation). Ecole des mines de St-Etienne. Sekundär aus: Ahajji, A., Diouf, P. N., Aloui, F., Elbakali, I., Perrin, D., Merlin, A., George, B. (2009). Influence of heat treatment on antioxidant properties and colour stability of beech and spruce wood and their extractives. *Wood Science and Technology*, 43, 69-83.
- [196] Sivonen H., Maunu, S.L., Sundholm, F., Jämsä S, Vitaniemi, H. (2002). Magnetic resonance studies of thermally modified wood. *Holzforschung*, 56, 648-654.

13 Abbildungsverzeichnis

Abb.	1	Foto eines 3000 Jahre alten Butterfasses aus Eichenholz	S.	9
Abb.	2	Destillationstechnik in Ägypten Ende des 18. Jahrhunderts [6]	S.	10
Abb.	3	Ergebnisse der Farbmessung von Canas et al. (2009). Entwicklung der L*-, C*-, a*- und b*-Werte bei Inkubation von portugisischem Weinbrand in 40l Edelstanktanks mit Holzstäbchen (Staves) und Holzplättchen (Tablets) bzw. Lagerung im 650 l Holzfass (Eichen- und Kastanienholz) [59].	S.	16
Abb.	4	Entwicklung der Absorption bei 420 nm als Funktion der Lagerdauer von Cachaça im Eichenfass[41]	S.	17
Abb.	5	Relative spektrale Energieverteilungen von Sonnenlicht, normiert auf 555 nm [64]	S.	19
Abb.	6	CIE Normlichtarten A, D50 und D65 und Simulation mit Leuchtstofflampen sowie mit Xenonlampe [67]	S.	20
Abb.	7	Typische Färbecharakteristiken verschiedener Farbstoffe [64]	S.	21
Abb.	8	Relative spektrale Absorption der Farb- und Helldunkel-Rezeptoren im menschlichen Auge (nach [76])	S.	22
Abb.	9	Farben des sichtbaren Lichtspektrums [77]	S.	23
Abb.	10	Spektralwertfunktionen des energieglichen Spektrums von Primärvalenzen R, G und B [75]	S.	24
Abb.	11	Normalspektralwertfunktionen des 2°- und 10°-Beobachters (nach [78])	S.	25
Abb.	12	McAdam-Ellipsen mit gleichem visuellen Eindruck [64]	S.	26
Abb.	13	Schematische Darstellung des CIELAB Farbraums [81]	S.	27
Abb.	14	Erläuterung von kartesischen und polaren Farbkoordinaten im CIELAB Farbraum zum Farbpunkt C [64]	S.	28
Abb.	15	Näherungsweise Anordnung der Farben und des zugehörigen Bunttonwinkels im CIELAB Farbraum [83]	S.	28
Abb.	16	Aufbau des CIELAB-Farbraumes mit sog. Unbuntachse im Zentrum [84]	S.	29
Abb.	17	Geometrische Bedeutung der Formelkomponenten zur Berechnung von Farbabständen[64]	S.	31
Abb.	18	Schematische Darstellung der Entwicklung differenzierter sensorischer Eigenschaften von Eichenholz durch thermische Behandlung [99]	S.	36
Abb.	19	Schematische Darstellung von verschiedenen Schnittrichtungen beim Zuschnitt von Holz [103]	S.	37
Abb.	20	Schematische Darstellung des differenzierten Aufbaus von Laubholz [104]	S.	37

Abbildungsverzeichnis

Abb.	21	Mikroskopische Aufnahme einer Holzfaser [105]	S.	38
Abb.	22	Zeitliche Entwicklung der Wasseraufnahme von kapillarporösem Material [nach 111 und 113]	S.	39
Abb.	23	Einteilung der Holzsubstanzklassen in Haupt- und Nebenbestandteile [101]	S.	42
Abb.	24	Einteilung der Holzbestandteile in Gerüstsubstanzen und akzessorische Bestandteile [124]	S.	42
Abb.	25	Sukzessive Extaktion von Hölzern mit Lösungsmitteln zunehmender Polarität, nach[124]	S.	25
Abb.	26	Grundgerüst Flavan-3,4-diol [131]	S.	44
Abb.	27	Grundgerüst Flavonol und Beispiel Quercetin [131]	S.	44
Abb.	28	Schematische Darstellung von Messpunkten im Farbraum mit Vielfachen des Verteilungsellipsoiden [166]	S.	62
Abb.	29	Residuendiagramme zur Kontrolle der Erfüllung der Nebenbedingungen für die Annahme des Modells	S.	65
Abb.	30	Ergebnis der Tests mit dem Experten- und dem Laienpanel auf spontane hedonische Präferenz verschiedener Inkubationen mit Eichenholz bei den Lichtarten D65, TL84 und A	S.	69
Abb.	31	Ergebnis der Tests mit dem Experten- und dem Laienpanel auf spontane hedonische Präferenz verschiedener Inkubationen mit Akazienholz bei den Lichtarten D65 und TL84	S.	71
Abb.	32	Ergebnis der Tests mit dem Experten- und dem Laienpanel auf spontane hedonische Präferenz verschiedener Inkubationen mit Maulbeerholz bei den Lichtarten D65 und TL84	S.	73
Abb.	33	Ergebnis der Tests mit dem Experten- und dem Laienpanel auf spontane hedonische Präferenz beim Verleich der jeweils beliebtesten Proben der verwendeten Holzarten bei der Lichtart D65	S.	74
Abb.	34	Probenrang (Bewertung durch das Expertenpanel, D65) in Abhängigkeit vom Gesamtfarbabstand ΔE zum Weißpunkt (100;0;0)	S.	75
Abb.	35	Darstellung relativer Rangsummendifferenzen (alle getesteten Holzarten, D65) und zugehörige Differenzen in den Farbparametern (Farbabstand DE00, Bunttonwinkeldifferenz Δh_{ab} , Chromadifferenz ΔC_{ab}^* und Luminanzdifferenz ΔL^*)	S.	76
Abb.	36	Haupteffektdiagramme für die relative Rangsummendifferenz zwischen einzelnen Probenpaarungen (alle Holzarten) mit den Faktoren Δh_{ab} (dh), DE00 (de00), ΔC_{ab}^* (dC) und ΔL^* (dL)	S.	77

Abbildungsverzeichnis

Abb.	37	Differenz der relativen Rangsumme zwischen einzelnen Probenpaarungen (alle Holzarten) als Funktion der Summe des Farbabstandes DE00 und der Chromadifferenz ΔC_{ab}^*	S.	78
Abb.	38	Absorptionsspektren von Inkubationen 60 % v/v Ethanol mit Eichenholz, medium Toasting, zu verschiedenen Zeitpunkten	S.	79
Abb.	39	Transmissionsspektren von Inkubationen 60 % v/v Ethanol mit Eichenholz, medium Toasting, zu verschiedenen Zeitpunkten	S.	80
Abb.	40	Absorptionsspektren von Inkubationen 60 % v/v Ethanol mit Kastanienholz, medium Toasting, zu verschiedenen Zeitpunkten	S.	80
Abb.	41	Transmissionsspektren von Inkubationen 60 % v/v Ethanol mit Kastanienholz, medium Toasting, zu verschiedenen Zeitpunkten	S.	81
Abb.	42	Absorptionsspekten von Inkubationen 60 % v/v Ethanol mit Akazienholz, medium Toasting, zu verschiedenen Zeitpunkten	S.	81
Abb.	43	Transmissionsspektren von Inkubationen 60 % v/v Ethanol mit Akazienholz, medium Toasting, zu verschiedenen Zeitpunkten	S.	82
Abb.	44	Absorptionsspektren von Inkubationen 60 % v/v Ethanol mit Maulbeerholz, medium Toasting, zu verschiedenen Zeitpunkten	S.	82
Abb.	45	Transmissionsspektren von Inkubationen 60 % v/v Ethanol mit Maulbeerholz, medium Toasting, zu verschiedenen Zeitpunkten	S.	83
Abb.	46	Farbentwicklung von Ethanol 60 % v/v bei Kontakt mit Eichenholz verschiedener Toastingstufen und Zusammenhang der Farbkoordinaten L^* und C_{ab}^*	S.	85
Abb.	47	Farbentwicklung von Ethanol 60 % v/v bei Kontakt mit Kastanienholz verschiedener Toastingstufen und Zusammenhang der Farbkoordinaten L^* und C_{ab}^*	S.	88
Abb.	48	Farbentwicklung von Ethanol 60 % v/v bei Kontakt mit Akazienholz verschiedener Toastingstufen und Zusammenhang der Farbkoordinaten L^* und C_{ab}^*	S.	91
Abb.	49	Farbentwicklung von Ethanol 60 % v/v bei Kontakt mit Maulbeerholz verschiedener Toastingstufen und Zusammenhang der Farbkoordinaten L^* und C_{ab}^*	S.	94
Abb.	50	Vergleich der Farbentwicklung von Ethanol 60 % v/v bei Kontakt mit Eichen-, Kastanien, Akazien- und Maulbeerholz, medium Toasting	S.	96
Abb.	51	Vergleich der Farbentwicklung von Ethanol 60 % v/v bei Kontakt mit Eichen-, Kastanien, Akazien- und Maulbeerholz, medium plus Toasting	S.	98
Abb.	52	Vergleich der Farbentwicklung von Ethanol 60 % v/v bei Kontakt mit Eichen-, Kastanien, Akazien- und Maulbeerholz, ungetoastet	S.	100
Abb.	53	Farbentwicklung von Ethanol 60 % v/v bei Kontakt mit Eichenholz in	S.	102

Abbildungsverzeichnis

	verschiedenem Oberflächen-Volumenverhältnis, medium Toasting und Zusammenhang der Farbkoordinaten L^* und C_{ab}^*		
Abb. 54	Farbentwicklung von Ethanol 60 % v/v bei Kontakt mit Kastanienholz in verschiedenem Oberflächen-Volumenverhältnis, medium Toasting und Zusammenhang der Farbkoordinaten L^* und C_{ab}^*	S.	105
Abb. 55	Farbentwicklung von Ethanol 60 % v/v bei Kontakt mit Akazienholz in verschiedenem Oberflächen-Volumenverhältnis, medium Toasting und Zusammenhang der Farbkoordinaten L^* und C_{ab}^*	S.	108
Abb. 56	Farbentwicklung von Ethanol 60 % v/v bei Kontakt mit Maulbeerholz in verschiedenem Oberflächen-Volumenverhältnis, medium Toasting und Zusammenhang der Farbkoordinaten L^* und C_{ab}^*	S.	111
Abb. 57	Farbentwicklung von Ethanol 60 % v/v bei Kontakt mit Eichenholz bei Raumtemperatur und gekühlt (K), medium Toasting und Zusammenhang der Farbkoordinaten L^* und C_{ab}^*	S.	114
Abb. 58	Farbentwicklung von Ethanol 60 % v/v bei Kontakt mit Kastanienholz bei Raumtemperatur und gekühlt (K), medium Toasting und Zusammenhang der Farbkoordinaten L^* und C_{ab}^*	S.	116
Abb. 59	Farbentwicklung von Ethanol 60 % v/v bei wiederholter Extraktion von Eichenholz (je 30 Tage), medium Toasting, zur Simulation von Mehrfachbelegung.	S.	118
Abb. 60	Farbentwicklung von Ethanol 60 % v/v bei wiederholter Extraktion von Eichenholz (je 30 Tage), medium plus Toasting, zur Simulation von Mehrfachbelegung.	S.	120
Abb. 61	Farbentwicklung von Ethanol 60 % v/v bei wiederholter Extraktion von Kastanienholz (je 30 Tage), medium Toasting, zur Simulation von Mehrfachbelegung.	S.	122
Abb. 62	Farbentwicklung von Ethanol 60 % v/v bei wiederholter Extraktion von Kastanienholz (je 30 Tage), medium plus Toasting, zur Simulation von Mehrfachbelegung.	S.	124
Abb. 63	Mittlere Farbveränderung DE00 pro Inkubationstag von Ethanol 60 % v/v mit Eichenholz, medium Toasting, bei wiederholter Belegung	S.	125
Abb. 64	Mittlere Farbveränderung DE00 pro Inkubationstag von Ethanol 60 % v/v mit Eichenholz, medium plus Toasting, bei wiederholter Belegung	S.	126
Abb. 65	Mittlere Farbveränderung DE00 pro Inkubationstag von Ethanol 60 % v/v mit Kastanienholz, medium Toasting, bei wiederholter Belegung	S.	127
Abb. 66	Mittlere Farbveränderung DE00 pro Inkubationstag von Ethanol 60 % v/v mit Kastanienholz, medium plus Toasting, bei wiederholter Belegung	S.	128
Abb. 67	Einfluss wiederholter Belegung auf den Gesamt-Farbabstand ΔE von Ethanol v/v 60 % mit Holzkontakt nach jeweils 30 Tagen	S.	129

Abbildungsverzeichnis

Abb.	68	Einfluss des Holztoastings auf den Gesamt-Farbabstand ΔE von Ethanol 60 % v/v nach 120 Tagen Inkubation mit verschiedenen Holzarten.	S.	130
Abb.	69	Einfluss der Kontaktfläche auf den Gesamt-Farbabstand ΔE von Ethanol 60 % v/v nach 120 Tagen Inkubation mit verschiedenen Holzarten, medium Toasting	S.	131
Abb.	70	Einfluss der Inkubationstemperatur auf den Gesamt-Farbabstand ΔE von Ethanol 60 % v/v nach 120 Tagen Inkubation mit Eichen- und Kastanienholz, medium Toasting, bei verschiedenen Temperaturen	S.	131
Abb.	71	Darstellung von eingesetztem Holzgewicht der individuellen Proben und dem jeweils erreichten Trockenrückstand (TS) nach 120 Inkubationstagen in Ethanol 60 % v/v	S.	132
Abb.	72	Farbabstand ΔE nach 120 Tagen Inkubation von Ethanol 60 % v/v mit verschiedenen Holzarten, alle eingesetzten Toastings, als Funktion vom Trockenrückstand	S.	134
Abb.	73	Bewirkter Farbabstand ΔE nach jeweils 30 Inkubationstagen von Ethanol 60 % v/v als erste, zweite und dritte Belegung in Abhängigkeit vom erreichten Trockenrückstand (TS) mit Eichen- und Kastanienholz der Toastinggrade medium und medium plus	S.	135
Abb.	74	pH-Wert von Ethanol 60 % v/v nach 120 Tagen Inkubation mit verschiedenen Holzarten (alle eingesetzten Toastings, alle eingesetzten Oberflächen) in Abhängigkeit vom Trockenrückstand	S.	136
Abb.	75	Bewirkter Farbabstand ΔE nach 120 Tagen Inkubation von Ethanol 60 % v/v mit verschiedenen Holzarten (alle eingesetzten Toastings, alle eingesetzten Oberflächen) als Funktion vom pH-Wert	S.	137
Abb.	76	pH-Änderung von mit Holz inkubiertem Ethanol, 60% v/v, 120 Tage, durch Zugabe von 0,1m NaOH	S.	140
Abb.	77	Transmissionsspektren einer exemplarischen Probe Em50 (Ethanol 60 % v/v mit Eichenholz, medium Toasting, 50 cm ² /250 ml, 120 Tage) nach Zugabe von 0, 50, 70, 100, 120, 130 und 150 μ l 0,1 m NaOH bzw. gleiche Mengen H ₂ O	S.	141
Abb.	78	Farbveränderung der Probe Em50 durch Zugabe von 0, 100 bzw. 150 μ l 0,1 m NaOH	S.	141
Abb.	79	Transmissionsspektren einer exemplarischen Probe Km50 (Ethanol 60 % v/v mit Kastanienholz, medium Toasting, 50 cm ² /250 ml, 120 Tage) nach Zugabe von 0, 20, 50, 70, 100, 120, 130 und 150 μ l 0,1 m NaOH bzw. gleiche Mengen H ₂ O	S.	142

Abbildungsverzeichnis

Abb.	80	Farbveränderung der Probe Km50 durch Zugabe von 0, 100 bzw. 150 μl 0,1 m NaOH	S.	142
Abb.	81	Transmissionsspektren einer exemplarischen Probe Am50 (Ethanol 60 % v/v mit Akazienholz, medium Toasting, 50 $\text{cm}^2/250$ ml, 120 Tage) nach Zugabe von 0, 20, 50, 70, 100, 120, 130 und 150 μl 0,1 m NaOH bzw. gleiche Mengen H_2O	S.	143
Abb.	82	Farbveränderung der Probe Am50 durch Zugabe von 0, 100 bzw. 150 μl 0,1 m NaOH	S.	143
Abb.	83	Transmissionsspektren einer exemplarischen Probe Mm50 (Ethanol 60 % v/v mit Maulbeerholz, medium Toasting, 50 $\text{cm}^2/250$ ml, 120 Tage) nach Zugabe von 0, 20, 50, 70, 100, 120, 130 und 150 μl 0,1 m NaOH bzw. gleiche Mengen H_2O	S.	144
Abb.	84	Farbveränderung der Probe Mm50 durch Zugabe von 0, 100 bzw. 150 μl 0,1 m NaOH	S.	144
Abb.	85	Änderung des L^* -Wertes von Ethanol 60% v/v nach 120 Tagen Inkubation mit Eichen- oder Kastanienholz, medium Toasting, in Abhängigkeit vom pH-Wert	S.	145
Abb.	86	Änderung des a^* -Wertes von Ethanol 60% v/v nach 120 Tagen Inkubation mit Eichen- oder Kastanienholz, medium Toasting, in Abhängigkeit vom pH-Wert	S.	145
Abb.	87	Änderung des b^* -Wertes von Ethanol 60% v/v nach 120 Tagen Inkubation mit Eichen- oder Kastanienholz, medium Toasting, in Abhängigkeit vom pH-Wert	S.	146
Abb.	88	Änderung des C_{ab}^* -Wertes von Ethanol 60% v/v nach 120 Tagen Inkubation mit Eichen- oder Kastanienholz, medium Toasting, in Abhängigkeit vom pH-Wert	S.	147
Abb.	89	Änderung des h_{ab}^* -Wertes von Ethanol 60% v/v nach 120 Tagen Inkubation mit Eichen- oder Kastanienholz, medium Toasting, in Abhängigkeit vom pH-Wert	S.	147
Abb.	90	Änderung des L^* -Wertes von Ethanol 60% v/v nach 120 Tagen Inkubation mit Akazien- oder Maulbeerholz, medium Toasting, in Abhängigkeit vom pH-Wert	S.	148
Abb.	91	Änderung des a^* -Wertes von Ethanol 60% v/v nach 120 Tagen Inkubation mit Akazien- oder Maulbeerholz, medium Toasting, in Abhängigkeit vom pH-Wert.	S.	149
Abb.	92	Änderung des b^* -Wertes von Ethanol 60% v/v nach 120 Tagen Inkubation mit Akazien- oder Maulbeerholz, medium Toasting, in Abhängigkeit vom pH-Wert.	S.	149

Abbildungsverzeichnis

Abb.	93	Änderung des C_{ab}^* -Wertes von Ethanol 60% v/v nach 120 Tagen Inkubation mit Akazien- oder Maulbeerholz, medium Toasting, in Abhängigkeit vom pH-Wert.	S. 150
Abb.	94	Änderung des L^* -Wertes von Ethanol 60% v/v nach 120 Tagen Inkubation mit Akazien- oder Maulbeerholz, medium Toasting, in Abhängigkeit vom pH-Wert.	S. 150
Abb.	95	Trockenrückstand (TS) von inkubiertem Apfelfeststoff (60% v/v Ethanol) in Abhängigkeit von der Inkubationsdauer in Wochen und dem eingesetzten Holz	S. 151
Abb.	96	Extrahierter Trockenrückstand von mit Holz inkubiertem Apfelfeststoff pro Ansatz [g/250ml] in Abhängigkeit von der durch das Holz aufgenommenen Flüssigkeitsmenge [g]	S. 151
Abb.	97	Tränkungsverhalten der im Simulationsversuch mit Apfelfeststoff eingesetzten Hölzer	S. 152
Abb.	98	Flüssigkeitsaufnahme in Volumenprozent durch die im Simulationsversuch mit Apfelfeststoff eingesetzten Holzstücke, gemittelt	S. 153
Abb.	99	Farbentwicklung von mit Eichenholzpartikeln inkubiertem Ethanol 60% v/v	S. 154
Abb.	100	Änderung des L^* -Wertes von ethanolischen Eichenholzextrakt (60 % v/v): Nach 21 Stunden Extraktion (Startwert), nach weiteren 70,5 Stunden ohne Holzpartikel mit Anwesenheit von atmosphärischem O_2 bzw. unter N_2 -Atmosphäre	S. 156
Abb.	101	Änderung des C_{ab}^* -Wertes von ethanolischen Eichenholzextrakt (60 % v/v): Nach 21 Stunden Extraktion (Startwert), nach weiteren 70,5 Stunden ohne Holzpartikel mit Anwesenheit von atmosphärischem O_2 bzw. unter N_2 -Atmosphäre	S. 157
Abb.	102	Änderung des h_{ab}^* -Wertes von ethanolischen Eichenholzextrakt (60 % v/v): Nach 21 Stunden Extraktion (Startwert), nach weiteren 70,5 Stunden ohne Holzpartikel mit Anwesenheit von atmosphärischem O_2 bzw. unter N_2 -Atmosphäre	S. 157
Abb.	103	Exemplarische Darstellung einer Inkubation Em+50 mit tatsächlichem Verlauf der gemessenen L^* -Werte, modellierten L^* -Werten sowie den jeweiligen Beiträgen der thematisch zusammengefassten, signifikanten Prädiktoren zur Größe L^* im Verlauf der Inkubationsdauer	S. 160
Abb.	104	Exemplarische Darstellung einer Inkubation Em+50 mit tatsächlichem Verlauf der gemessenen C_{ab}^* -Werte, modellierten C_{ab}^* -Werten sowie den jeweiligen Beiträgen der thematisch zusammengefassten, signifikanten Prädiktoren zur Größe C_{ab}^* im Verlauf der Inkubationsdauer	S. 161

Abbildungsverzeichnis

Abb. 105	Exemplarische Darstellung einer Inkubation Em+50 mit tatsächlichem Verlauf der gemessenen h_{ab} -Werte, modellierten h_{ab} -Werten sowie den jeweiligen Beiträgen der thematisch zusammengefassten, signifikanten Prädiktoren zur Größe h_{ab} im Verlauf der Inkubationsdauer	S. 163
Abb. 106	Vergleich der gemessenen Farbwerte der Simulationsversuche Ef50 (n=3) mit den dazugehörigen Modellwertverläufen	S. 164
Abb. 107	Anteil der Faktoren und Wechselwirkungen (WW) an der Streuung der Farbwerte (Eichenholz)	S. 165
Abb. 108	Anteil der Faktoren und Wechselwirkungen (WW) an der Streuung der Farbwerte (Kastanienholz)	S. 169
Abb. 109	Anteil der Faktoren und Wechselwirkungen (WW) an der Streuung der Farbwerte (Akazienholz)	S. 173
Abb. 110	Anteil der Faktoren und Wechselwirkungen (WW) an der Streuung der Farbwerte (Maulbeerholz)	S. 176
Abb. 111	Farbentwicklung von Pflaumendestillat in Kastanienholzfässern und Zusammenhang der Farbkoordinaten L^* und C_{ab}^*	S. 177
Abb. 112	Entwicklung des Trockenrückstandes von Pflaumendestillat während der Lagerung in Kastanienholzfässern	S. 178
Abb. 113	Abhängigkeit des erreichten Farbabstands ΔE von in Kastanienfässern gelagertem Pflaumendestillat vom Trockenrückstand	S. 179
Abb. 114	Erzielter Farbabstand DE00 pro Tag von Pflaumendestillat während der Lagerung in Kastanienholzfässern	S. 179
Abb. 115	Relativer Trockenrückstand von in Kastanienfässern gelagertem Pflaumendestillat in % des Endwertes nach Inkubationsdauer von 110 Tagen	S. 180
Abb. 116	Vergleich der modellierten Farbwerte (Mod Km+) mit den gemittelten Messwerten (MW Fass) mit eingetragenem 95% Konfidenzintervall	S. 181
Abb. 117	Farbabstand DE00 zwischen individuellen Fassinhalten bzw. zwischen den Mittelwerten (MW) der Messwerte aller Fässer und den modellierten Werten während der Lagerdauer	S. 182
Abb. 118	Gegenüberstellung von Mess- und Prognosewerten L^* exemplarischer Inkubationen von Ethanol 60 % v/v mit Eichenholz	S. 184
Abb. 119	Gegenüberstellung von Mess- und Prognosewerten L^* exemplarischer Inkubationen von Ethanol 60 % v/v mit Kastanienholz	S. 184
Abb. 120	Gegenüberstellung von Mess- und Prognosewerten L^* der Inkubationen von Pflaumendestillat in Kastanienholzfässern	S. 185

Abbildungsverzeichnis

- Abb. 121 Gegenüberstellung von Mess- und Prognosewerten C_{ab}^* exemplarischer Inkubationen von Ethanol 60 % v/v mit Eichenholz S. 185
- Abb. 122 Ermittlung der „Trendlinie“ $C_{ab}^*=f(L^*)$ aus den Messwerten von $t=35$ bis $t=49$ zur Prognose der Entwicklung von C_{ab}^* mit Hilfe der Grafikfunktionen von Excel. Vergleich der Messwerte mit der Ausgleichsgeraden von exemplarischen Einzelproben Km50 und Km22,5 S. 186
- Abb. 123 Ermittlung der „Trendlinie“ $C_{ab}^*=f(L^*)$ aus den Messwerten von $t=35$ bis $t=49$ zur Prognose der Entwicklung von C_{ab}^* mit Hilfe der Grafikfunktionen von Excel. Vergleich der Messwerte mit der Ausgleichsgeraden von exemplarischen Individualproben Km+50 und Fasslagerung S. 187
- Abb. 124 Linearer Zusammenhang der Farbkoordinaten L^* und C_{ab}^* von unterschiedlich lang in 200 l Fässern aus amerikanischer Weißeiche, Toasting forte, gelagertem Whisky S. 188
- Abb. 125 Holzfeuchte innerhalb der Daube (Eichenholz) bei Kontakt zu flüssigem, alkoholhaltigen Extraktionsmittel in Abhängigkeit vom Abstand zur Kontaktschicht [nach 188] S. 197

14 Tabellenverzeichnis

Tab. 1	Technische Realisierung von Normlichtarten, nach [68, 70]	S. 20
Tab. 2	Farbabstände und ihre Interpretation [nach 86]]	S. 29
Tab. 3	Substitutionsmuster der Flavonole Robinetin, Kaempferol, Quercetin und Morin [128, 131, 133, 137]	S. 45
Tab. 4	Ursprung und Vorbehandlung der eingesetzten Hölzer der Simulationsversuche	S. 49
Tab. 5	Spezifischer Porenanteil [%] \pm Standardabweichung der eingesetzten Hölzer der Simulationsversuche	S. 49
Tab. 6	Toastingprofile der in den Simulationsversuchen eingesetzten Hölzer	S. 50
Tab. 7	Versuchsplan 1: Inkubation von Apfeldestillat (60 % v/v Ethanol) mit verschiedenen Holzarten	S. 51
Tab. 8	Versuchsplan 2a: Variation der Holzart	S. 53
Tab. 9	Versuchsplan 2b: Variation der Toastingstufe	S. 53
Tab. 10	Versuchsplan 2c: Variation des Oberflächen-Volumenverhältnisses	S. 54
Tab. 11	Versuchsplan 2d: Variation der Extraktionstemperatur	S. 54
Tab. 12	Versuchsplan 2e: Simulation von Mehrfachbelegung	S. 55
Tab. 13	Versuchsplan zur Inkubation von Eichenholzextrakten ohne weiteren Holzkontakt	S. 56
Tab. 14	Statistische Bewertung von Farbunterschieden über die Mahalanobis-distanz d	S. 63
Tab. 15	Faktoren und Faktorstufen im dynamischen Greybox-Modell	S. 66
Tab. 16	Farbwerte der im hedonischen Präferenztest verwendeten Inkubationsproben mit Eichenholz	S. 68
Tab. 17	Rangfolgen und Signifikanzen der Tests mit dem Experten- und dem Laienpanel auf spontane hedonische Präferenz verschiedener Inkubationen mit Eichenholz bei den Lichtarten D65, TL84 und A	S. 70
Tab. 18	Farbwerte der im hedonischen Präferenztest verwendeten Inkubationsproben mit Akazienholz	S. 70
Tab. 19	Rangfolgen und Signifikanzen der Tests mit dem Experten- und dem Laienpanel auf spontane hedonische Präferenz verschiedener Inkubationen mit Akazienholz bei den Lichtarten D65 und TL84	S. 72
Tab. 20	Farbwerte der im hedonischen Präferenztest verwendeten Inkubationsproben mit Maulbeerholz	S. 73

Tabellenverzeichnis

Tab. 21	Rangfolgen und Signifikanzen der Tests mit dem Experten- und dem Laienpanel auf spontane hedonische Präferenz verschiedener Inkubationen mit Maulbeerholz bei den Lichtarten D65 und TL84	S. 74
Tab. 22	Rangfolgen und Signifikanzen der Tests mit dem Experten- und dem Laienpanel auf spontane hedonische Präferenz der jeweils im Expertenpanel beliebtesten Proben der verwendeten Holzarten bei der Lichtart D65	S. 75
Tab. 23	Linearer Zusammenhang zwischen relativer Rangsummendifferenz und Differenzen der Farbkoordinaten bzw. dem Gesamtfarbabstand aller Proben (alle Holzarten)	S. 77
Tab. 24	Ergebnis der Tests auf Unterschied (Dreieckstest) bei Verkostung von signifikant unterschiedlich präferierten Proben im spontan hedonischen Test auf visueller Basis	S. 79
Tab. 25	Inkubationsdauern [d] zum Erreichen von 50 % des jeweiligen mittleren Farbendwertes nach 120 Tagen Inkubation (Helligkeit und Chroma) von Ethanol, 60 % v/v mit Eichenholz verschiedenem Toastings	S. 86
Tab. 26	Inkubationsdauern [d] zum Erreichen von 50 % des jeweiligen mittleren Farbendwertes nach 120 Tagen Inkubation (Helligkeit und Chroma) von Ethanol, 60 % v/v mit Kastanienholz verschiedenen Toastings	S. 89
Tab. 27	Inkubationsdauern [d] zum Erreichen von 50 % des jeweiligen mittleren Farbendwertes nach 120 Tagen Inkubation (Helligkeit und Chroma) von Ethanol, 60 % v/v mit Akazienholz verschiedenen Toastings	S. 92
Tab. 28	Inkubationsdauern [d] zum Erreichen von 50 % des jeweiligen mittleren Farbendwertes nach 120 Tagen Inkubation (Helligkeit und Chroma) von Ethanol, 60 % v/v mit Maulbeerholz mit medium bzw. ohne Toasting	S. 92
Tab. 29	Inkubationsdauern [d] zum Erreichen von 50 % des jeweiligen mittleren Farbendwertes nach 120 Tagen Inkubation (Helligkeit und Chroma) von Ethanol, 60 % v/v mit Eichenholz medium Toasting mit verschiedenem Oberflächen-Volumenverhältnis	S. 103
Tab. 30	Inkubationsdauern [d] zum Erreichen von 50 % des jeweiligen mittleren Farbendwertes nach 120 Tagen Inkubation (Helligkeit und Chroma) von Ethanol, 60 % v/v mit Kastanienholz medium Toasting mit verschiedenem Oberflächen-Volumenverhältnis	S. 106
Tab. 31	Inkubationsdauern [d] zum Erreichen von 50 % des jeweiligen mittleren Farbendwertes nach 120 Tagen Inkubation (Helligkeit und Chroma) von Ethanol, 60 % v/v mit Akazienholz medium Toasting mit verschiedenem Oberflächen-Volumenverhältnis	S. 109
Tab. 32	Inkubationsdauern [d] zum Erreichen von 50 % des mittleren Farbendwertes nach 120 Tagen Inkubation (Helligkeit und Chroma) von Ethanol, 60 % v/v mit Maulbeerholz medium Toasting mit verschiedenem Oberflächen-Volumenverhältnis	S. 109

Tabellenverzeichnis

Tab. 33	Farbabstände und Überlappungszeiten vergleichbarer Farbverläufe bei Mehrfachbelegungen	S. 118
Tab. 34	Mittlere Farbveränderung DE00 pro Inkubationstag 60 % v/v Ethanol mit Akazien- bzw. Maulbeerholz, Toasting medium	S. 127
Tab. 35	Vergleich der Mengen an gelösten Holzinhaltsstoffen (Trockenrückstand [g/l]) und statistische Auswertung	S. 133
Tab. 36	Bestimmtheitsmaße der Ausgleichsgeraden zu Abb. 72. Farbabstand ΔE nach 120 Tagen Inkubation von Ethanol 60 % v/v mit verschiedenen Holzarten, alle eingesetzten Toastings, als Funktion vom Trockenrückstand	S. 134
Tab. 37	Funktionsgleichung und Bestimmtheitsmaße innerhalb einer Holzart zu Abb. 73: Bewirkter Gesamtfarbabstand ΔE nach jeweils 30 Inkubationstagen von Ethanol 60 % v/v als erste, zweite und dritte Belegung in Abhängigkeit vom erreichten Trockenrückstand (TS) mit Eichen- und Kastanienholz der Toastinggrade medium und medium plus	S. 135
Tab. 38	Bestimmtheitsmaße der Ausgleichsgeraden in Abb. 74. pH-Wert von Ethanol 60 % v/v nach 120 Tagen Inkubation mit verschiedenen Holzarten (alle eingesetzten Toastings, alle eingesetzten Oberflächen) in Abhängigkeit vom Trockenrückstand	S. 136
Tab. 39	Bestimmtheitsmaße der Ausgleichsgeraden in Abb. 75. Bewirkter Farbabstand ΔE nach 120 Tagen Inkubation von Ethanol 60 % v/v mit verschiedenen Holzarten (alle eingesetzten Toastings, alle eingesetzten Oberflächen) als Funktion vom pH-Wert	S. 138
Tab. 40	Vergleich der pH-Werte (21 °C) nach Versuchsende (120 bzw. 30 Tage) und statistische Auswertung (Tukey) mit $\alpha \leq 5 \%$	S. 139
Tab. 41	Theoretische Füllung der Holzporen nach 120 Tagen Inkubation der Hölzer in 60 % v/v Ethanol	S. 153
Tab. 42	Autogene Farbveränderung DE00 ethanolischer Holzextrakte (60% v/v), 128 Tage nach Beenden des Holzkontaktes	S. 155
Tab. 43	Autogene Farbveränderung DE00 von alkoholischem Eichenholzextrakt mit und ohne Ausschluss von Luftsauerstoff, mit und ohne Schütteln nach 70,5 Std. Inkubation bei Raumtemperatur	S. 156
Tab. 44	44 a: Modellierung L^* (Holzart Eiche). Signifikante Modellterme, deren Koeffizienten und statistische Kennwerte 44 b: Modellierung L^* (Holzart Eiche) – Kenngrößen der Modellgüte	S. 159
Tab. 45	45 a: Modellierung C_{ab}^* (Holzart Eiche). Signifikante Modellterme, deren Koeffizienten und statistische Kennwerte 45 b: Modellierung C_{ab}^* (Holzart Eiche) – Kenngrößen der Modellgüte	S. 161

Tabellenverzeichnis

Tab. 46	46 a: Modellierung h_{ab} (Holzart Eiche). Signifikante Modellterme, deren Koeffizienten und statistische Kennwerte 46 b: Modellierung h_{ab} (Holzart Eiche) – Kenngrößen der Modellgüte	S. 162
Tab. 47	47 a: Modellierung L^* (Holzart Kastanie). Signifikante Modellterme, deren Koeffizienten und statistische Kennwerte 47 b: Modellierung L^* (Holzart Kastanie) – Kenngrößen der Modellgüte	S. 166
Tab. 48	48 a: Modellierung C_{ab}^* (Holzart Kastanie). Signifikante Modellterme, deren Koeffizienten und statistische Kennwerte 48 b: Modellierung C_{ab}^* (Holzart Kastanie) – Kenngrößen der Modellgüte	S. 167
Tab. 49	49 a: Modellierung h_{ab} (Holzart Kastanie). Signifikante Modellterme, deren Koeffizienten und statistische Kennwerte 49 b: Modellierung h_{ab} (Holzart Kastanie) – Kenngrößen der Modellgüte	S. 168
Tab. 50	50 a: Modellierung L^* (Holzart Akazie). Signifikante Modellterme, deren Koeffizienten und statistische Kennwerte 50 b: Modellierung L^* (Holzart Akazie) – Kenngrößen der Modellgüte	S. 170
Tab. 51	51 a: Modellierung C_{ab}^* (Holzart Akazie). Signifikante Modellterme, deren Koeffizienten und statistische Kennwerte 51 b: Modellierung C_{ab}^* (Holzart Akazie) – Kenngrößen der Modellgüte	S. 171
Tab. 52	52 a: Modellierung h_{ab} (Holzart Akazie). Signifikante Modellterme, deren Koeffizienten und statistische Kennwerte 52 b: Modellierung h_{ab} (Holzart Akazie) – Kenngrößen der Modellgüte	S. 172
Tab. 53	53 a: Modellierung L^* (Holzart Maulbeere). Signifikante Modellterme, deren Koeffizienten und statistische Kennwerte 53 b: Modellierung L^* (Holzart Maulbeere) – Kenngrößen der Modellgüte	S. 174
Tab. 54	54 a: Modellierung C_{ab}^* (Holzart Maulbeere). Signifikante Modellterme, deren Koeffizienten und statistische Kennwerte 54 b: Modellierung C_{ab}^* (Holzart Maulbeere) – Kenngrößen der Modellgüte	S. 174 S. 175
Tab. 55	55 a: Modellierung h_{ab} (Holzart Maulbeere). Signifikante Modellterme, deren Koeffizienten und statistische Kennwerte 55 b: Modellierung h_{ab} (Holzart Maulbeere) – Kenngrößen der Modellgüte	S. 175

15 Abkürzungsverzeichnis

Kürzel	Erläuterung
% T	Prozent Transmission
% v/v	Volumenprozent
$\alpha_{r,max}$	maximales, lineares Quellmaß in radialer Richtung
$\alpha_{t,max}$	maximales, lineares Quellmaß in tangentialer Richtung
$\alpha_{v,max}$	maximales Volumenquellmaß
$\alpha_V(u)$	Volumenquellmaß in Abhängigkeit von der Holzfeuchte u
l_W	Länge des nassen Holzes (oberhalb Faserstättigungsfeuchte) in tangentialer bzw. radialer Richtung [m]
l_0	Länge des darrtrockenen Holzes in tangentialer bzw. radialer Richtung [m]
ρ_0	Darrdichte von Holz
ρ_r	Reindichte von Holz
A	Normlichtart, mit einer Farbtemperatur ähnlich einem planckschen Strahler mit 2856 K; Abendlicht
a^*	Farbmaßzahl im CIELAB-Farbraum (rot-grün-Achse)
Abb.	Abbildung
atm.	atmosphärisch
B	Primärvalenz
b	zu B gehöriger Spektralwert bei der Wellenlänge λ_i
b^*	Farbmaßzahl im CIELAB-Farbraum (blau-gelb-Achse)
Bel.	Belegung
c	Porenanteil
C_{ab}^*	Farbmaßzahl im CIELAB-Farbraum: Chroma, Buntheit
$C_{ab}^*_{50\%}$	50 % des Endwertes der Farbkoordinate C_{ab}^* nach Inkubation
CIE	Commission internationale de l'éclairage, Internationale Beleuchtungskommission
CIELAB, CIElab	CIE-Farbraum mit den Koordinaten L^* , a^* und b^* bzw. L^* , C_{ab}^* und h_{ab}
d	Mahalanobisdistanz
D50	Normlichtart, mit einer Farbtemperatur ähnlich einem planckschen Strahler mit 5000 K

Abkürzungsverzeichnis

D65	Normlichtart, mit einer Farbtemperatur ähnlich einem planckschen Strahler mit 6500 K; mittleres Tageslicht
DE00, CIEDE2000, ΔE_{00}	Farbabstand nach der CIEDE2000 Formel
F	Farbvalenz
f(...)	Funktion von (...)
G	Primärvalenz
g	zu G gehöriger Spektralwert bei der Wellenlänge λ_i
Gew.-%	Gewichtsprozent
gl V	globaler Vergleich
h_{ab}	Farbmaßzahl im CIELAB-Farbraum: Hue, Bunttonwinkel, Buntton
HIS	Holzinhaltsstoffe
ind.	individuelles
K	Kelvin
Kap.	Kapitel
L^*	Luminance, Helligkeit; Farbmaßzahl im CIELAB-Farbraum
$L^*_{50\%}$	50 % des Endwertes der Farbkoordinate L_{ab}^* nach Inkubation
LSD	Least Significant Difference
m	molar
m	Masse
MW	Mittelwert
n	Anzahl Wiederholungen
n.s.	nicht signifikanter Unterschied
N_2	Stickstoff
$O_{2,atm}$	Luftsauerstoff
p	p-Wert
PE	Polyethylen
Press	predicted sum of squares
pw V	paarweiser Vergleich
R	Primärvalenz
R^2	Korrelationskoeffizient, Bestimmtheitsmaß
R^2 (korr)	korrigierter Korrelationskoeffizient, korrigiertes Bestimmtheitsmaß

Abkürzungsverzeichnis

R^2_{prog}	Prognosefähigkeit
r_i	zu R gehöriger Spektralwert bei der Wellenlänge λ_i
S	Standardfehler
$S(\lambda)$	spektrale Strahlungsverteilung
sign.	signifikant
SSR_{korr}	korrigierte Summe der quadrierten Abweichungen
Tab.	Tabelle
TL84	Normlichtart, mit einer Farbtemperatur ähnlich einem planckschen Strahler mit 4000 K; „Kaufhauslicht“
TS	Trockenrückstand
$TS_{50\%}$	50 % des Endwertes des Trockenrückstandes nach Inkubation [g/l]
u	Holzfeuchte
X	Normvalenz, Normfarbwert
Y	Normvalenz, Normfarbwert
Z	Normvalenz, Normfarbwert
α	Wahrscheinlichkeit für einen Fehler 1. Art
ΔC_{ab}^*	Chromadifferenz
$\Delta E, DE, \Delta E_{ab}^*$	euklidischer Farbabstand im CIELAB-Farbraum
Δh_{ab}	Bunttonwinkeldifferenz
ΔH_{ab}^*	Bunttondifferenz
ΔL^*	Luminancedifferenz, Helligkeitsunterschied
λ	Wellenlänge
σ	Standardabweichung
ϕ_i	Farbreiz bei der Wellenlänge λ_i

16 Veröffentlichungsliste

Juni 16	Forschungsbericht HSWT für 2015	Christine Höfer, Frank-Jürgen Methner, Dirk Rehmann: Holzfass-gelagerte Destillate – Einfluss der Farbe auf die hedonische Präferenz
04.07.2016	4th International ISEKI Food Conference, 04.-06.07.2016, Wien, Österreich (Vortrag)	Christine Hoefler, Frank-Juergen Methner, Dirk Rehmann: Maturation of Spirits in wooden casks: Influence of surface to volume ratio on the spirits colour development
11. – 14.09.2016	Seventh European Conference on Sensory and Consumer Research, 11. – 14.09.2016, Dijon, Frankreich (Posterpräsentation)	Christine Hoefler, Bianca Bauer, Theresa Zimmer, Frank-Juergen Methner, Dirk Rehmann: Wood finished fruit spirits: time-dependent colour development and product colour preferences amongst professionals
08.03.2017	Lehrgang des Arbeitskreises Keltreibetriebe und des Verbandes der Bayerischen Fruchtsaftindustrie, Freising (Vortrag)	Christine Höfer, Frank-Jürgen Methner, Dirk Rehmann: Holzfasslagerung von Spirituosen: Technische Aspekte und deren Einfluss auf die Farbentwicklung des Destillates
18.05.2017	Innovationstag Mittelstand des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie, Berlin (Posterpräsentation)	Christine Höfer, Sebastian Eberle, Theresa Zimmer, Frank-Jürgen Methner, Dirk Rehmann: Alternative Hölzer im Fassbau. Sensorische Eigenschaften und Farbpräferenz von Kunden

17 Anhang



E--50



Em50



Em+50



Ef50



K--50



Km50



Km+50



A--50



Am50



Am+50



M--50



Mm50

Fotos:
1000 Lux, D65
Schichtdicke Destillat ca. 66 mm
DigiEye, (VeriVide Ltd.)