

Förderung der Lagerstabilität von Weißweinen durch wissenschaftlichen Einsatz von Glutathion in der Weinbereitung

Koordinierung:	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Bonn
Forschungsstelle I:	Dienstleistungszentrum Ländlicher Raum (DLR) Rheinpfalz Institut für Weinbau und Oenologie, Neustadt/Weinstraße Prof. Dr. Ulrich Fischer/Prof. Dr. Dominik Durner/Dr. Pascal Wegmann-Herr
Forschungsstelle II:	Universität Bonn Institut für Ernährungs- und Lebensmittelwissenschaften FG Molekulare Lebensmitteltechnologie Prof. Dr. Andreas Schieber/Dr. Fabian Weber
Industriegruppen:	Deutscher Weinbauverband e.V. (dww), Bonn Baden-Württembergischer Genossenschaftsverband e.V., Karlsruhe Deutsche Weinanalytiker e.V., Aspisheim
	Projektkoordinator: Dr. Jürgen Fröhlich Erbslöh Geisenheim GmbH, Geisenheim
Laufzeit:	2015 - 2018
Zuwendungssumme:	€ 455.040,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

Ausgangssituation:

Bräunungserscheinungen in Mosten und Weinen sind verstärkt in Erscheinung tretende Probleme und das Auftreten von rasch eintretendem Verlust an rebsortentypischen Aromen nach der Abfüllung von Weißweinen stellt direktvermarktende Betriebe der deutschen Weinwirtschaft vor große Herausforderungen. Als chemische Ursache für die geringe Aromastabilität von Weißweinen der letzten Jahrgänge werden Oxidations- und Reduktionsaromen diskutiert, die ursächlich für die Maskierung von rebsortentypischen Weinaromen sind.

In den letzten Jahren wurde international verstärkt auf den Einsatz von Glutathion (GSH) gedrängt, da nach einigen Studien Glutathion in der Lage ist, die Farbe und die rebsortentypischen Aromastoffe zu schützen und alterungsbedingte Fehltonen in Weißweinen zu reduzieren. Jedoch gibt es auch einige kritische Studien, die unter anderem gezeigt haben, dass der Einsatz von GSH in der

Weinbereitung auch negative Folgen, wie beispielsweise die Bildung von H₂S oder anderer S-haltiger Off-flavor, zu Folge haben kann. Der Einsatz von GSH in der Weinbereitung ist, trotz der 2015 erfolgten Resolutionen der OIV (International Organisation of Vine and Wine), in der EU immer noch nicht erlaubt. Eine Zulassung als Zusatzstoff zu Most und Wein seitens der EU-Kommission liegt aufgrund fehlender Toxizitätsstudien (bislang noch) nicht vor. Zudem wird eine Zugabe von GSH als Reinsubstanz kritisch betrachtet, da GSH in der Lebensmittelherstellung bisher keine Anwendung findet.

Ziel des Forschungsvorhabens war es, insbesondere kleinen und mittelständischen Unternehmen (KMU) Handlungssicherheit beim Einsatz von Glutathion in der Weinbereitung zu verschaffen und zwar sowohl bzgl. der zukünftig zu erwartenden Zulassung von GSH als Reinsubstanz als auch bzgl. der bereits auf dem Markt befindlichen und in der

Praxis eingesetzten Hefepräparate, die mit GSH angereichert sind.

Forschungsergebnis:

Im Rahmen des Vorhabens konnten zahlreiche erwünschte und weniger erwünschte Wirkungen von GSH und GSH-reichen Hefepräparaten festgestellt werden. Zum Erreichen des Forschungsziels wurden sieben Arbeitspakete definiert. Arbeitspaket 1 konnte den Zusammenhang zwischen dem GSH-Gehalt und der sensorischen Weinbeschreibung aufklären. Die durchgeführten Versuche belegen, dass ein zu hoher GSH-Gehalt im Jungwein zu negativen Aromaeindrücken, wie Bockser-Fehlnoten, bzw. farblichen Veränderungen führt. Gleichzeitig wurden 58 kommerzielle Weine hinsichtlich des Gehaltes an Xanthylumverbindungen analysiert. Es stellte sich heraus, dass diese Verbindungen nur in Spuren und unterhalb der Erkennungsschwelle in den Weinen enthalten sind. Der Einfluss von GSH in Abhängigkeit oenologischer und rebsortenspezifischer Einflussfaktoren auf die Lagerstabilität konnte in Arbeitspaket 2 geklärt werden. Es wurden über zwei Jahrgänge Weine aus drei verschiedenen Rebsorten hergestellt, wobei verschiedene oenologische Parameter, wie die Zugabe von Ascorbinsäure, variiert wurden. Der GSH-Einsatz im Moststadium führte zwar direkt zu deutlich helleren Mosten, jedoch konnte im Jungweinstadium dieser Farbunterschied nicht mehr beobachtet werden. Der Einsatz von GSH im Moststadium im Rahmen der OIV-Resolution konnte nachweislich den Gehalt an gebildeten Gärungsestern in den Weinen erhöhen, wobei hier jedoch auch die Gefahr eines Fehltons durch entstehendes Ethylacetat berücksichtigt werden sollte. Analytisch konnte auch die schützende Wirkung einer GSH-Anwendung im Moststadium auf den für Sauvignon blanc rebsortentypischen Aromastoff 3-Mercaptohexanol bestätigt werden, wobei die Zugabe von GSH vor Beendigung der Gäraktivität entscheidender war als die Form des zugegebenen GSH (Reinstoff oder Hefepräparat Optimum White). Die so erzielte Schutzwirkung hatte dann auch noch während der Weinlagerung Bestand. Darüber hinaus konnten unter bestimmten Umständen (schlechte Stickstoffversorgung) schweflige

Fehltöne festgestellt werden. Bei der Rebsorte Riesling konnte positiv festgehalten werden, dass durch den Einsatz von GSH die Ausbildung der sog. Petrolnote (TDN) vermindert werden konnte. Aufgrund der bisher bekannten positiven Wirkungen von GSH auf die Hefeviabilität wurde in Arbeitspaket 3 der Einfluss von GSH auf die Viabilität der Hefe unter den Stressfaktoren Kupfer, hohes Mostgewicht und *Botrytis*-Belastung aufgeklärt. Der Einfluss von GSH auf die Hefevitalität unter Stressbedingungen stellte sich als gering heraus. Zwar zeigte die Zugabe von GSH bei unüblich hohen Stressbedingungen, wie Kupferkonzentrationen von >20 mg/L oder einer *Botrytis*-Belastung von 75 %, positive Effekte hinsichtlich des Gärfortschritts, unter gängigen Stressbedingungen wurde der Gärfortschritt aber nicht durch die GSH-Zugabe verbessert. Die Verwendung von kupfertoleranten Hefestämmen ist der Verwendung von GSH vorzuziehen. Von der Verwendung von GSH zur Unterstützung der Hefevitalität unter Stress ist demnach abzuraten, insbesondere im Zusammenhang mit weiteren Ergebnissen dieses Vorhabens, z.B. zur Stickstoffversorgung. So kann eine zusätzliche Gabe von GSH zu erhöhten GSH-Gehalten im Jungwein führen, und dort die Bockserbildung forcieren.

Um aus den untersuchten Einflussfaktoren eine Prognose für den wissenschaftlichen Einsatz von GSH zu erstellen, wurden für Arbeitspaket 4 die Ergebnisse der umfangreichen Versuchsweinherstellung und der entsprechenden sensorischen Analysen sowie die Erkenntnisse aus den mikrobiologischen und chemischen Untersuchungen der Mikrovinifikationen herangezogen und aus diesen Anwendungsempfehlungen für die betriebliche Praxis abgeleitet. Der im Moststadium zu beobachtende Effekt der Aufhellung konnte weder im Jungwein noch in den gelagerten Weinen bestätigt werden. Von einer GSH-Behandlung im Füllstadium bei einer erhöhten Lagertemperatur, die eine unsachgemäße Weinlagerung simulieren sollte, ging sogar die Gefahr aus, dass sich Weine nach einjähriger Lagerdauer dunkler und intensiver gelb gefärbt präsentierten. Demnach stellt die Gabe von Füllungs-GSH in dieser Hinsicht eher ein Risiko als einen Nutzen dar. Eine GSH-Behandlung im Moststadium ist, sofern eine gute Stickstoffversorgung des Mostes

gewährleistet ist, nur mit einem geringen Risiko der Böckser-Bildung während der Weinlagerung behaftet. Anders gestaltet sich die Datenlage bei der Anwendung von GSH während der Abfüllung. In diesem Stadium zugegebenes GSH als Reinstoff birgt, insbesondere bei erhöhten Lagertemperaturen ein hohes Risiko der Böckser-Bildung. Hier scheinen jedoch auch rebsortenspezifische Unterschiede zu existieren. So zeigten sich bspw. Sauvignon-blanc-Weine als äußerst empfindlich gegenüber einer GSH-Gabe während der Abfüllung, während dieser Effekt bei Weinen der Rebsorte Chardonnay deutlich schwächer ausgeprägt war. Dennoch kann zusammenfassend die Anwendung von GSH im füllfertigen Wein nicht als zielführend angesehen werden.

Die bisher nicht vollständig geklärten Reaktionsmechanismen von GSH wurden in Arbeitspaket 5 erforscht und Reaktionsprodukte isoliert sowie charakterisiert. Als wichtige Reaktionsprodukte, die im Zusammenhang mit GSH stehen, wurden das Grape Reaction Product (GRP) und seine Derivate sowie die gelben Xanthylumverbindungen identifiziert. Die sensorischen und chemischen Zusammenhänge zwischen den so identifizierten Reaktionsprodukten im Kontext der Lagerstabilität von Weißweinen wurden im Arbeitspaket 6 aufgeklärt. Die Ergebnisse zeigen, dass die optische Wahrnehmungsschwelle der Xanthylum-Verbindungen im Bereich zwischen 0,5 und 1 mg/L liegt. Vergleicht man den ermittelten Schwellenwert mit Anthocyanen, der je nach vorliegendem Anthocyan zwischen 0,7 und 5,7 mg/L liegt, so wird deutlich, dass Xanthylum-Verbindungen eine recht niedrige Wahrnehmungsschwelle besitzen. Die Tatsache, dass Anthocyane das farbliche Erscheinungsbild von Rotweinen entscheidend prägen, betont die farbaktive Wirkung der Xanthylum-Verbindungen und ihren möglichen Beitrag zu in Weißweinen beobachteten Bräunungserscheinungen. Basierend auf der Arbeitshypothese, dass das Verhältnis der Hydroxymitsäurenkonzentration zur Glutathionkonzentration (HGV) Aussagen zur Glutathionzugabe ermöglicht, wurde im Arbeitspaket 7 die Validierung eines Prognosemodell für den wissenschaftlichen Einsatz von GSH auf Basis der Daten des HGV definiert. Im Laufe des Vorhabens stellte sich

vermehrt heraus, dass das HGV zwar als Indikator für eine potentielle Braunfärbung dienen kann, die Verwendung von GSH bzw. GSH-haltigen Produkten aber hauptsächlich in besonderer Beziehung zur Stickstoffversorgung der Hefe steht, da bei schlechter Stickstoffversorgung und gleichzeitiger Verfügbarkeit von GSH die Böckser-Gefahr steigt. Daher findet die Stickstoffversorgung der Hefe bei den Anwendungsempfehlungen besondere Berücksichtigung. Hinsichtlich der Verhinderung einer Braunfärbung konnte festgestellt werden, dass bei *Botrytis*-belasteten Mosten ein HGV $<0,5$ und bei der durch Tyrosinase verursachten Oxidation ein HGV <1 zur vollständigen Vermeidung einer Bräunung erforderlich ist.

Wirtschaftliche Bedeutung:

Die deutsche Weinwirtschaft ist trotz eines Jahresumsatzes von über 3 Mrd. € fast ausnahmslos mittelständisch strukturiert und besteht aus zahlreichen kleinen und mittelständischen Unternehmen (KMU). Da aus Deutschland hauptsächlich frische fruchtige Weißweine exportiert werden, werden vermehrt Weine mit rebsortentypischen Aromen erzeugt. Während diese Anstrengungen weltweit mit vielen Auszeichnungen und einer hohen Reputation belohnt werden, stellt die Erhaltung dieser rebsortentypischen Aromen nach der Abfüllung der Weine nach wie vor eine große oenologische Herausforderung dar. Die sichere Anwendung von Glutathion zum Erhalt dieser Aromen und zur Steigerung der Lagerstabilität stellt einen wertvollen Beitrag zur Lösung dieses anerkannten Problems dar. Dabei sind Kenntnisse über die Wirkungen von Glutathion nicht nur für die Weinhersteller selbst, sondern auch für ihre Zulieferbetriebe von erheblicher wirtschaftlicher Relevanz.

Auf Basis der erzielten Ergebnisse besteht für KMU der Weinwirtschaft eine deutlich höhere Anwendungssicherheit im Umgang mit GSH oder GSH-haltigen Präparaten. So ist die Kenntnis über die Stickstoffversorgung des Mostes essentiell für einen GSH-Einsatz vor Gärbeginn. Nur bei ausreichend hohen NOPA-Werten (>150 mg/L), die durch Diamoniumphosphat (DAP)-Zugabe erzielt werden kön-

nen, ist eine GSH-induzierte Böckser-Bildung im Verlauf der Gärung vermeidbar. Der Einsatz von GSH im Moststadium führt in fertigen Weinen zu verringerten TDN-Gehalten (Riesling), erhöhten Gehalten an Gärungsestern (bei Riesling, Chardonnay) sowie zu höheren Konzentrationen an sortentypischen Thiolen (bei Sauvignon blanc). Demgegenüber ist eine GSH-Gabe direkt bei der Abfüllung mit großen Risiken hinsichtlich einer Böckser-Bildung in gelagerten Weinen behaftet. Daher kann ein GSH-Einsatz zu diesem Zeitpunkt der Weinbereitung nicht empfohlen werden.

Publikationen (Auswahl):

1. FEI-Schlussbericht 2018.
2. Zimdars, S., Hitschler, J., Schieber, A. & Weber, F.: Oxidation of Wine Polyphenols by Secretomes of Wild *Botrytis cinerea* Strains from White and Red Grape Varieties and Determination of their specific Laccase Activity. *J. Agric. Food Chem.* 65 (48), 10582-10590 (2017).
3. Bührle, F., Gohl, A. & Weber, F.: Impact of Xanthylum Derivatives on the Color of White Wine. *Molec.* 22 (8), 1376 (2017).
4. Ullrich, S. Neef, S. K. & Schmarr, H.-G.: Headspace solid-phase microextraction and gas chromatographic analysis of low-molecular-weight sulfur volatiles with pulsed flame photometric detection and quantification by a stable isotope dilution assay. *J. Sep. Sci.* 41, 2018, 899-909 (2017).

Weiteres Informationsmaterial:

Dienstleistungszentrum Ländlicher Raum
(DLR) Rheinpfalz
Institut für Weinbau und Oenologie
Breitenweg 71, 67435 Neustadt/Weinstraße
Tel.: +49 6321 671-294
Fax: +49 6321 671-375
E-Mail: ulrich.fischer@dlr.rlp.de
E-Mail: dominik.durner@dlr.rlp.de

Universität Bonn
Institut für Ernährungs- und Lebensmittelwissen-
schaften
FG Molekulare Lebensmitteltechnologie
Römerstraße 164, 53117 Bonn
Tel.: +49 228 73-4452
Fax: +49 228 73-4429
E-Mail: schieber@uni-bonn.de
E-Mail: fabian.weber@uni-bonn.de

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)
Godesberger Allee 125, 53175 Bonn
Tel.: +49 228 3079699-0
Fax: +49 228 3079699-9
E-Mail: fei@fei-bonn.de

... ein Projekt der **Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)**

gefördert durch/via



Das o. g. IGF-Vorhaben der Forschungsvereinigung Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Godesberger Allee 125, 53175 Bonn, wird/wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.