IVES Technical Reviews
rebe & wein

https://doi.org/10.20870/IVES-TR.2024.8004

Ein neuer enzymatischer Ansatz zur Verhinderung der Ausfällung von Quercetin in Rotweinen

Shuyan Liu[1], Andrea Culetic[1], Luca Boschian[1], Daniele Pizzinato[2], Céline Sparrow[3], Simone Vincenzi[1]

[1] University of Padova, Department of Agronomy, Food, Natural resources, Animals and Environment (DAFNAE), Viale dell'Università, 16, 35020 Legnaro (PD), Italy
[2] Oenofrance Italia, via Vigazzolo, 112, 36054 Montebello Vicentino (VI), Italy
[3] Sofralab Group, 79 avenue A.A. Thévenet, 51530 Magenta, France

Die Gewährleistung der Qualität von Weinen ist eine große Herausforderung. Maschinelle Ernten und der Klimawandel führen in Rotweinen, und insbesondere bei Weinen aus Sangiovese-Trauben, zu einem Anstieg an Quercetin-Ablagerungen[1 2 3 4]. Dies ist nicht nur ein unschönes visuelles Problem bei Flaschenweinen, sondern auch bedenklich im Hinblick auf organoleptische Schäden. Aktuelle Methoden wie die Schönung mithilfe von PVPP sind gemäß der EU-Verordnung Nr. 203/2012 in der Produktion von Bioweinen verboten. Die vorliegende Studie befasst sich daher mit möglichen Alternativen, insbesondere mit der Verwendung eines pektolytischen Enzyms mit sekundärer Glykosidaseaktivität, welches in der biologischen Weinherstellung verwendet werden kann. Das Enzym wurde bei der Herstellung von Chianti-Wein eingesetzt und beschleunigte die Hydrolyse von glykosylierten Quercetinen erheblich. Die Aglykonform wurde somit schneller freigesetzt und noch vor der Abfüllung, ohne nennenswerten Farbverlust, ausgefällt. Dieser Ansatz ist daher eine vielversprechende Methode für Bio-Winzer.

Erster Versuch: Der Einsatz von Schönungsmitteln zur Entfernung von Quercetin

Es gibt eine Reihe unterschiedlicher Schönungsmittel, welche mit phenolischen Verbindungen reagieren. Es gibt jedoch keine spezifische Methode zur Entfernung von Quercetin. PVPP wird häufig bei der Weinherstellung verwendet, da es nur minimale Auswirkungen auf Aromen und Polyphenole ha[5]. Kein signifikanter Einfluss auf die glykosylierte Quercetin-Form wurde identifiziert (Abbildung 1A). Die Wechselwirkung mit der nichtglykosylierten Form war dahingegen konzentrationsabhängig (Abbildung 1B). Obwohl PVPP eine gute, praktikable Lösung zu sein scheint, reichen 60 g/hLzur Entfernung der Quercetin-Aglykonform möglicherweise nicht aus. In einem weiteren Experiment wurden deshalb die beiden wichtigsten glykosylierten Formen von Quercetin getrennt beobachtet (Abbildung 2). Es zeigte sich, dass Quercetin-3-glykosid während der Fermentation

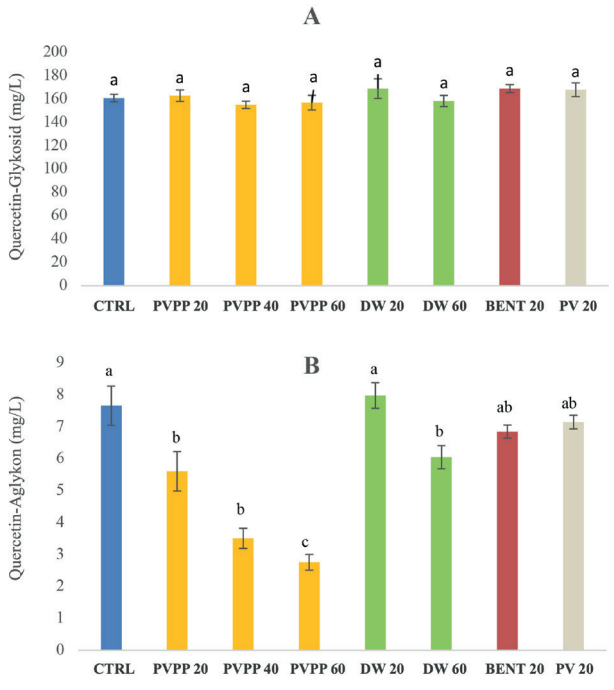


ABBILDUNG 1. Die Konzentration an glykosyliertem (A) und nichtglykosyliertem Quercetin (B) ist im Wein nach unterschiedlichen Schönungsbehandlungen gezeigt.

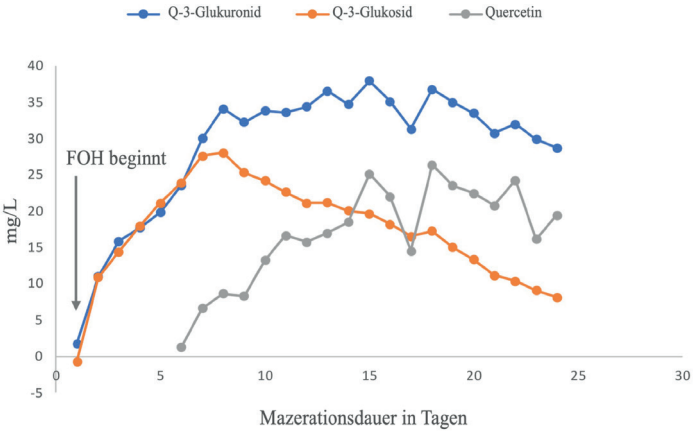


ABBILDUNG 2. Quercetinverbindungen in Sangiovese-Trauben: 24-tägige alkoholische Fermentation mit Hülsenmazeration. FOH: Beginn der alkoholischen Fermentation.

auf natürliche Weise zu seiner nichtglykosylierten Form abgebaut wurde, während Quercetin-3-glukuronid unverändert blieb. Letzteres stellt somit eine potenzielle Quelle für Quercetin-Aglykone nach einer PVPP-Behandlung dar. PVPP kann sich zudem negativ auf bestimmte Verbindungen im Wein und auf die Farbe auswirke[6]. Darüber hinaus unterbinden EU-Vorschriften dessen Verwendung in der Bio-Weinherstellung. Dies verdeutlicht, dass es notwendig ist, alternative Behandlungsmöglichkeiten zu testen.

Zweiter Versuch: Der Einsatz eines pektolytischen Enzyms mit sekundärer Glykosidaseaktivität

Um eine Lösung für das Problem der Quercetin-Ausfällung zu finden, ist es notwendig, sowohl das Aglykon als auch seine Vorstufen zu entfernen. Wir haben zwei unterschiedliche Konzentrationen eines pektolytischen Enzyms getestet: 4 g/hL(empfohlen) und 40 g/hL. Beide Behandlungen führten innerhalb weniger Tage zu einer konzentrationsabhängigen, raschen Reduzierung der glykosylierten Quercetin-Formen und einem Anstieg der nichtglykosylierten Form (Tabelle 1). Glykosidische Enzyme wirken sich auf Farbe und Aromen aus, und können Gärstockungen hervorrufen sowie eine vorzeitige Deaktivierung der Tannine[7]. Eine frühe Zugabe dieser Enzyme währen der Weinproduktion könnte daher eine Möglichkeit sein, diese Probleme zu vermeiden, was nachfolgend untersucht wurde.

Dieses Werk steht unter der Lizenz Creative Commons Namensnennung 4.0 International.

TABELLE 1. Der Quercetingehalt in Sangiovese-Wein mit pektolytischer Enzymbehandlung von 4 g/hL bzw. 40 g/hL im Vergleich zu unbehandeltem Wein (Test).

Tage nach der Behandlung	Quercetin Glykosid			Quercetin Aglykon		
	Test	4 g/hL	40 g/hL	Test	4 g/hL	40 g/hL
0	91.0 ± 4.0			2.8 ± 0.4		
2		82.0 ± 6.0 (- 10 %)	65.0 ± 4.0 (- 29 %)		4.2 ± 1.0 (+ 49 %)	10.4 ± 3.1 (+ 270 %)
7		75.0 ± 6.0 (- 18 %)	46.0 ± 6.0 (- 49 %)		10.1 ± 2.0 (+ 261 %)	19.5 ± 3.9 (+ 597 %)

Die Konzentrationen der glykosylierten und nichtglykosylierten Quercetin-Formen wurden nach einer Glykosidase-Behandlung von Chianti-Weinen während des Fassausbaus beobachtet. Der natürliche Glykosidabbau in unbehandelten Kontrollweinen (KQ) bestand aus einem Rückgang der gesamten Quercetin-Glykosidmenge um ein Drittel über vier Monate. Eine Behandlung mit Bentonit zeigte keine signifikanten Auswirkungen. Bei der Enzymbehandlung (ENZ) fielen die Quercetin-Glykosidkonzentrationen innerhalb von 100 Tagen unter die der Kontrollwerte. Die Werte für die nichtglykosylierte Form erreichten vor Abschluss der Fassreife ein Plateau, was wahrscheinlich auf eine Sättigung der Quercetin-Ausfällung hinweist. Ähnliche Ergebnisse wurden für Weine zweier unabhängiger Weingüter erhalten (Abbildung 3). Ein Problem bei dieser Form der enzymatischen Behandlung sind Auswirkungen auf andere glykosylierte Komponenten wie Anthozyane, und somit eine mögliche Beeinträchtigung der Farbstabilität. Eine Analyse der roten Farbintensität ein Jahr nach der Enzymzugabe zeigte eine leichte Abnahme (8 % Reduktion). Insgesamt waren die Auswirkungen auf die Farbe allerdings gering.

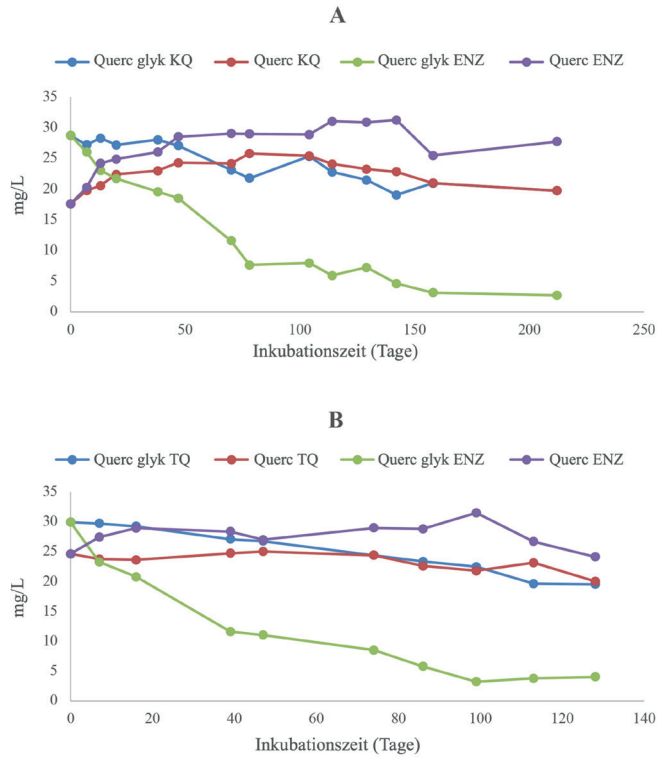


ABBILDUNG 3. Die Konzentration der verschiedenen Quercetin-Formen in zwei unabhängigen Weinen (Weingut 1 und 2) mit und ohne Enzymbehandlung sind dargestellt.

Fazit

Bei der Entfernung nichtglykosylierter Quercetin-Formen aus Weinen erwies sich PVPP, im Vergleich zu anderen Schönungsmitteln, als die beste Lösung. Das Problem einer späteren Ausfällung in der Flasche wurde damit jedoch nicht behoben. Die in diesem Artikel beschriebene enzymatische Behandlung führte zu einer schnellen Reduzierung der Quercetin-Glykosidverbindungen und verbesserte somit die Stabilität von behandelten Weinen. Wird die Behandlung zu Beginn des Alterungsprozesses angewendet, ermöglicht sie eine fast vollständige Ausfällung von nichtglykosylierten Quercetin-Verbindungen vor der Abfüllung. Dies wurde durch Experimente auf zwei unabhängigen Weingütern bestätigt. Die Auswirkungen auf Anthozyane, und somit die Weinfarbe, erwiesen sich als gering. Der enzymatische Ansatz ist somit eine vielversprechende Methode zur Verhinderung der Ausfällung von Quercetin. Um die Auswirkungen der Enzymzugabe auf die Weinzusammensetzung genauer zu verstehen, sind zusätzliche Analysen, z. B. von nichtflüchtigen Phenolen und Aromastoffen, erforderlich. ■

1 Price, S.F., Breen, P.J., Valladao, M., & Watson, B.T. (1995). Cluster Sun Exposure and Quercetin in Pinot noir Grapes and Wine. Am J Enol Vitic 46(2) 187–194. https://doi.org/10.5344/AJEV.1995.46.2.187

2 Blancquaert, E.H., Oberholster, A., Ricardo-da-Silva, J.M., & Deloire, A.J. (2019). Effects of Abiotic Factors on Phenolic Compounds in the Grape Berry – A Review. South African Journal of Enology and Viticulture, https://doi.org/10.21548/40-1-3060

3 Gambuti, A., Picariello, L., Rinaldi, A., Forino, M., Blaiotta, G., Moine, V., & Moio, L. (2020). New insights into the formation of precipitates of quercetin in Sangiovese wines. J Food Sci Technol 57(7) 2602–2611, https://doi.org/10.1007/S13197-020-04296-7

4 Vendramin, V., Pizzinato, D., Sparrow, C., Pagni, D., Cascella, F., Carapelli, C., & Vincenzi, S. (2022). Prevention of quercetin precipitation in red wines: a promising enzymatic solution. OENO One 56(1) 41–51, https://doi.org/10.20870/OENO-ONE.2022.56.1.4699

5 Lisanti, M.T., Gambuti, A., Genovese, A., Piombino, P., & Moio, L. (2017). Treatment by fining agents of red wine affected by phenolic off-odour. European Food Research and Technology, 243(3) 501–510, https://doi.org/10.1007/S00217-016-2763-4

6 Gil, M., Louazil, P., Iturmendi, N., Moine, V., Cheynier, V., & Saucier, C. (2019). Effect of polyvinylpolypyrrolidone treatment on rosés wines during fermentation: Impact on color, polyphenols and thiol aromas. Food Chem 295 493–498, https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2019.05.125

7 Claus, H., & Mojsov, K. (2018). Enzymes for Wine Fermentation: Current and Perspective Applications. Fermentation 2018, Vol 4, Page 52 4(3) 52, https://doi.org/10.3390/FERMENTATION4030052