

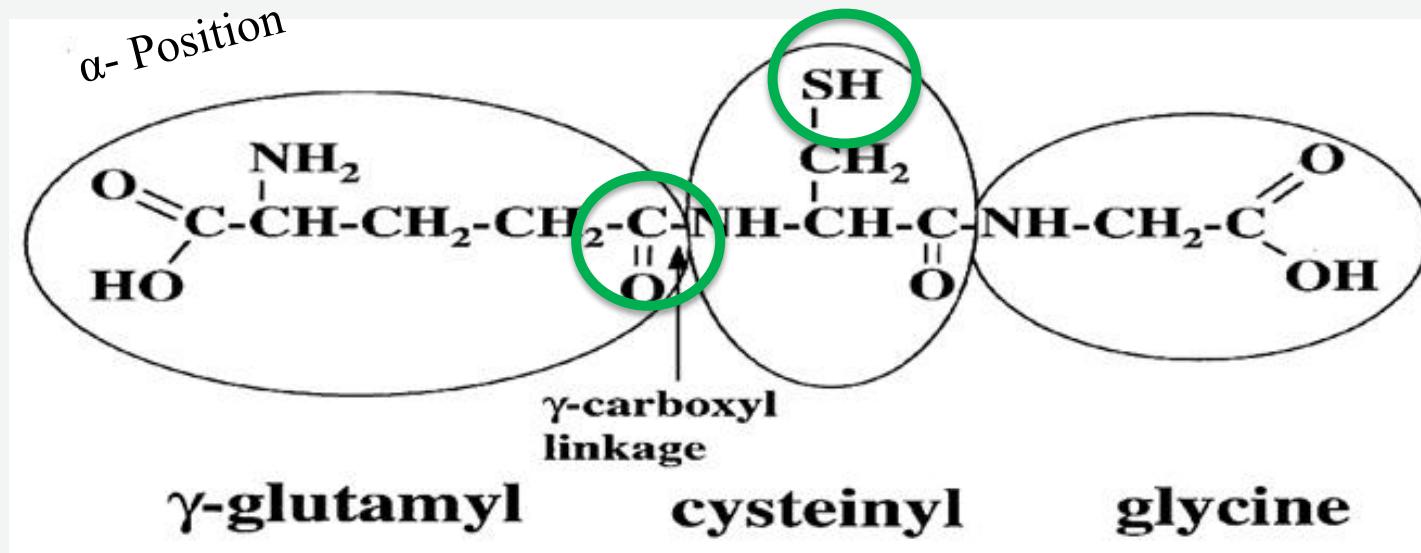


MINISTERIUM
FÜR EIN
LEBENSWERTES
ÖSTERREICH

HBLAuBA KLOSTERNEUBURG
WEIN- UND OBSTBAU

„EINE NEUE WUNDERWAFFE?“ – STUDIEN ÜBER DEN EINFLUSS VERSCHIEDENER PARAMETER AUF DEN GEHALT VON GLUTATHION“

CHRISTIAN PHILIPP, DANKA PEJIC, KARIN
KORNTHEUER, ELSA PATZL-
FISCHERLEITNER, KARIN MANDL,
REINHARD EDER



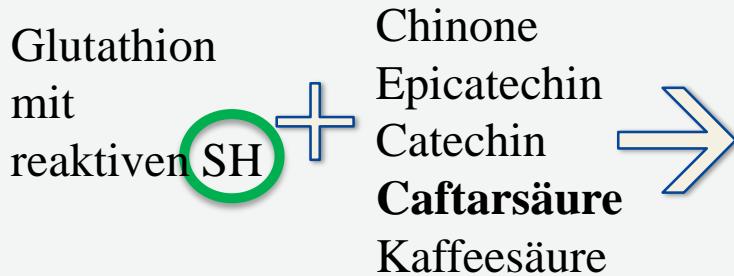
Tripeptid mit γ -Carboxylverbindung und reaktiver SH Gruppe

GLUTATHION EIN WUNDERMITTEL FÜR DIE WEINBRANCHE?

- Erhöht die Lagerstabilität / die Weine schmecken länger frisch
- Schutz gegen chemische und enzymatische Oxidation
- Bindet reaktive ortho-Chinone → verhindert dadurch Bräunungsreaktionen
- Entfernt Kupfer
- Gilt als Hefenährstoff
- Schutz von spezifischen Sortenaromen (Mercaptopenatnone → Sauvignon blanc), kann die Gehalte an Aromen generell stabilisieren (Ester etc.)

HORNSEY, 2007; FREEDMAN 1980, JACKSON 1994; SINGLENTON et al. 1985; DUBOURDIEU and LAVIGNE 2004; ROUSSIS et al. 2009; WEGMANN-HERR 2017

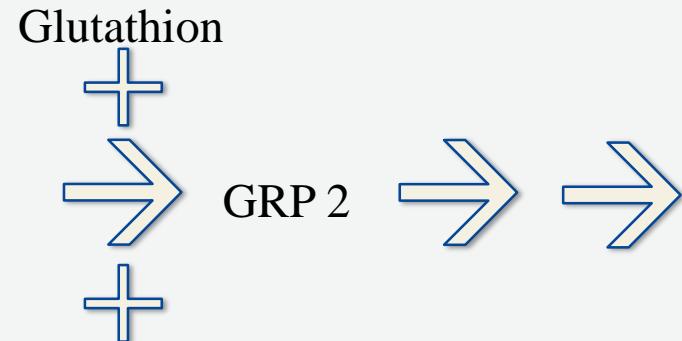
REAKTIONEN IM WEIN



Verhindert Bräunungsreaktionen von Quinonen etc.

Unter Bildung vom GRP (Grape reaction product)

Kann weiter reagieren.. Noch nicht 100 % aufgeklärt



Chinone
Epicatechin
Catechin
Kaffeesäure

RISIKEN

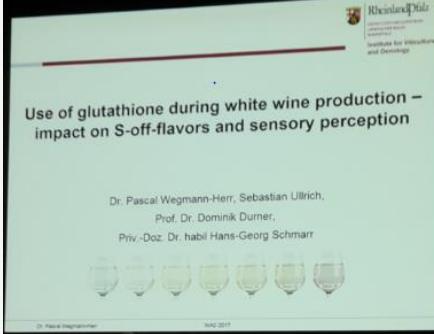
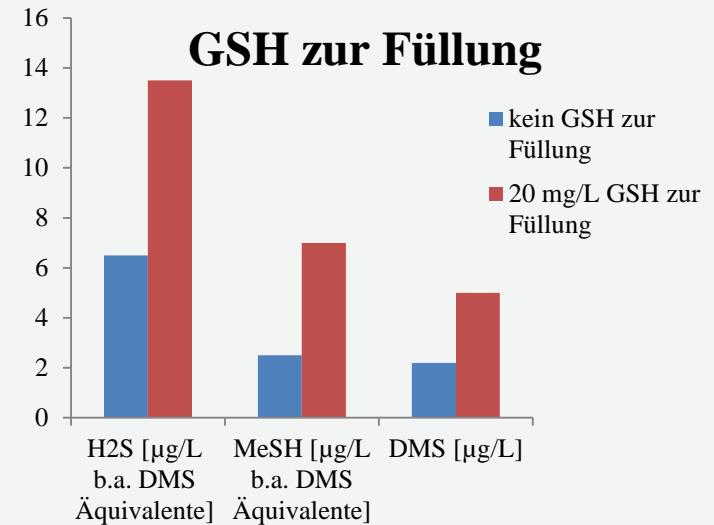
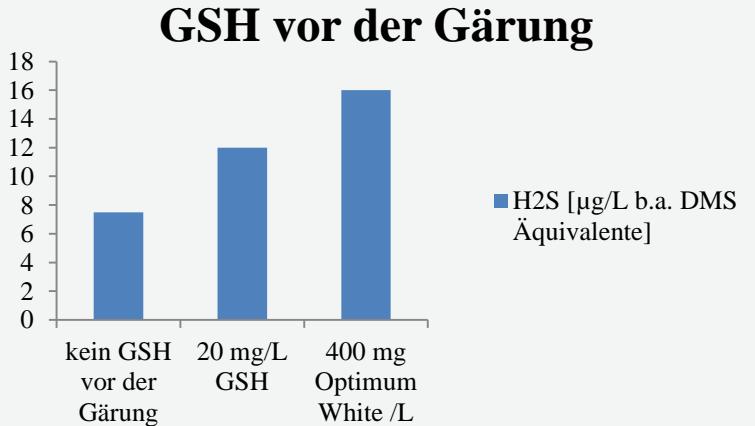
- Steigert die Konzentrationen an schwefelhaltigen Aromen (auch an Böcksernoten)
- Kann das Pinking Problem fördern
- Signifikant höhere Bildung von Xanthylum-Kationen-Pigmenten (gelbe Bräunungspigmente)

Nicht nur positive Eigenschaften auf Aroma und Farbe

RISIKEN

Sauvignon blanc – 2015

- Positiver Effekt auf Sortenaromen – Mercaptopentanone
- Schutz vor Bräunung auch bestätigt – Effekt von Ascorbinsäure kleiner als Effekt von GSH, Effekt von Ascorbinsäure plus GSH gleich wie Effekt von GSH alleine!!!!
- **ABER!!!!!!**



Wegmann-Herr et. al –
Vortrag bei der WAC in
Beaunè 2017

ZULASSUNG?

- Als Weinbehandlungsmittel laut OIV zugelassen 20 mg pures Glutathion /l Most, Sturm und Wein
(Resolution OIV OENO 445-2015 und OIV OENO 446-2015)
- Keine Zulassung laut EU-Lebenmittelrecht – daher darf Glutathion als Reinpräparat nicht eingesetzt werden

Nahrungsergänzungsmittel?



Zulassung von inaktiven Hefenpräparaten mit bis zu 5 % protectiver Power (Glutathion, Cystein, N-Acetylcystein, Homocysteine)

GLUTATHION UND DER HEFESTOFFWECHSEL

- Hilft bei der Entgiftung in der Zelle (Schwermetalle)
- Reservoir an Aminosäure (Hefeernährung) – insbesondere Cystein Reserve (Biosynthese von Proteinen etc.)
- Redoxpuffer – Schutz der zellulären Makromoleküle vor Radikalen
 - GSH (Glutathion) reagiert unter Bildung von GSSG Dimer
 - GSSG Dimer wird mittels Glutathion-Reduktase wieder in GSH umgewandelt (Gleichgewicht zwischen GSSG und GSH)

EXPERIMENTELLES DESIGN



Sorgfältiges Sampling und Einfrieren der Proben (GSH extrem reaktiv)



*ACHTUNG
SAUERSTOFF*



- Bestimmung mittels HPLC mit Floureszenzdetektor
- on-line pre-colmn Derivatisierung mit o-Phthalaldehyd und 2-Aminoethanol

- Verschiedene Rebsorten
- Versuche mit Hefenährsalz
- Einfluss von verschiedenen kommerziellen Hefen

EINFLUSS VON STICKSTOFF AUF DEN GEHALT VON FREIEN GSH WÄHREND DER GÄRUNG

- Der Stickstoffgehalt hat einen großen Einfluss auf die Glutathion-Konzentration
- Proben mit hohen Gehalt an Stickstoff zeigen auch den höchsten Gehalt an Glutathion während jeder Phase der alkoholischen Gärung
- Auf der anderen Seite zeigen die Proben mit den geringsten Stickstoffkonzentrationen den geringsten Gehalt an Glutathion
- Entweder sind die verwendeten Hefestränge fähig, mehr Glutathion zu bilden, wenn der Gehalt an Stickstoff (organisch oder anorganisch) höher ist (wie Park et. al behauptet),
- oder die Hefen verwenden die Aminosäuren aus Glutathion für die Biosynthese – das heißt sie geben Glutathion ab oder nehmen es auf

GLUTATHION KOMMT AUCH AUS DER TRAUBE BZW. PFLANZE IN DEN MOST UND WEIN

Hier spielt es in der Zelle eine entscheidende Rolle

- im antioxidativem System
- im Schwefelmetabolismus
- im Entgiftungsprozess
- im Kampf gegen Infektionen (wie Botrytis cinerea)
- und im Kampf gegen extreme Wetterbedingungen wie Kälte, Hitze, Trockenheit, Luftverschmutzung, UV Strahlung etc.

SEHR VARIABLE KONZENTRATIONEN

- Einfluss der Traubensorte
- Einfluss der Umweltbedingungen
- Einfluss durch weinbauliche Maßnahmen und vor allem durch den Gehalt von assimilierbaren Stickstoff aus dem Boden

CONCLUSIO

- Glutathion als Reinpräparat nicht zugelassen – sehr wohl aber in Form von Heferindenpräparaten
- Glutathion spielt eine Rolle im Schutz gegen Aromaverlust und gegen Bräunungsreaktionen
 - aber Großes ? ob Vor- oder Nachteile überwiegen
- Schwierig zu steuern – extrem reaktiv – extrem komplexer Einfluss auf viele Parameter der Weinbereitung

SORTE / WEINBAULICHE MASSNAHMEN /
STICKSTOFFVERSORGUNG DER HEFE / HEFEWAHL?

LITERATUR

- ANDERSON, M. E. 1998: Glutathione: an overview of biosynthesis and modulation. *Chemico-biological interactions*, 111, 1-14.
- BICK, J. A., SETTERDAHL, A. T., KNAFF, D. B., CHEN, Y., PITCHER, L. H., ZILINSKAS, B. A. and LEUSTEK, T. 2001: Regulation of the Plant-type 5'-Adenyllyl Sulfate Reductase by Oxidative Stress[†]. *Biochemistry*, 40(30), 9040-9048.
- BÜHRLE, F. 2017: Identification of novel oxidation products related to glutathione. International conference: Wine active compounds 2017.
- CAMERA, E. and PICARDO, M. 2002: Analytical methods to investigate glutathione and related compounds in biological and pathological processes. *Journal of Chromatography B*, 781(1), 181-206.
- CARMEL-HAREL, O. and STORZ, G. 2000: Roles of the glutathione-and thioredoxin-dependent reduction systems in the Escherichia coli and Saccharomyces cerevisiae responses to oxidative stress. *Annual Reviews in Microbiology*, 54(1), 439-461.
- CHASSOT, C., BUCHALA, A., SCHOONBEEK, H. J., MÉTRAUX, J. P. and LAMOTTE, O. 2008: Wounding of Arabidopsis leaves causes a powerful but protection against Botrytis infection. *The Plant Journal*, 55(4), 555-567.
- CHEYNIER, V., BASIRE, N. and RIGAUD, J. 1989: Mechanism of trans-caffeyltartric acid and catechin oxidase. *J. polyphenoloxidase*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 37(4), 1069-1071.
- CHEYNIER, V., RIGAUD, J., SOUQUET, J. M., BARILLERE, J. M. and M⁺ composition and quality of Grenache and Chardonnay wine musts. *American J. Enology and Viticulture*, 37(4), 295-305.
- CHEYNIER, V., SOUQUET, J. M. and M⁺ world congress of OIV. *Protective effect of thiols on wine aroma volatiles*. *Open Food Science*
- CHEYNIER, V., SOUQUET, J. M., ZAYA, J. and TROUSDALE, E. 1985: Caffeic acid disappearance and conversion to products of enzymic oxidation in wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, 36(1), 50-56.
- SONNI, F., MOORE, E. G., CLARK, A. C., CHINNICI, F., RIPONI, C. and SCOLLARY, G. R. 2011: Impact of glutathione on the formation of methylmethine- and carboxymethine-bridged (+)-catechin dimers in a model wine system. *Journal of agricultural and food chemistry*, 59(13), 7410-7418.
- SONNI, F., CLARK, A. C., PRENZLER, P. D., RIPONI, C. and SCOLLARY, G. R. 2011: Antioxidant action of glutathione and the ascorbic acid/glutathione pair in a model white wine. *Journal of agricultural and food chemistry*, 59(8), 3940-3949.
- UGLIANO, M., KWIAITKOWSKI, M., VIDAL, S., CAPONE, D., SIEBERT, T., DIEVAL, J. B. and WATERS, E. J. 2011: Evolution of 3-mercaptopropanol, hydrogen sulfide, and methyl mercaptan during bottle storage of Sauvignon blanc wines. Effect of glutathione, copper, oxygen exposure, and closure-derived oxygen. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(6), 2564-2572.
- VANACKER, H., CARVER, T. L. and FOYER, C. H. 2000: Early H₂O₂ accumulation in mesophyll cells leads to induction of glutathione during the hyper-sensitive response in the barley-powdery mildew interaction. *Plant Physiology*, 123(4), 1289-1300.
- WEGMANN-HERR, P. 2017: Use of glutathione during white wine production-impact on S-Off flavors and sensory perception. International Conference: Wine active compounds. 2017.
- WERNSEY, I. S. 2007: *The chemistry and biology of winemaking*. Royal Society of Chemistry.
- INTERNATIONALE ORGANISATION FÜR REBE UND WEIN. 2015: Resolution OIV OENO 445-2015
- INTERNATIONALE ORGANISATION FÜR REBE UND WEIN. 2015: Resolution OIV OENO 446-2015
- JACKSON, R. S. 1994: Grapevine species and varieties. *Wine Science: Principles and application*, 11-31.

- JANEŠ, L., LISIAK, K. and VANZO, A. 2010: Determination of glutathione content in grape juice and wine by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. *Analytica chimica acta*, 674(2), 239-242.
- KRITZINGER, E. C., BAUER, F. F. and DU TORT, W. J. 2013: Influence of yeast strain, extended lees contact and nitrogen supplementation on glutathione concentration in wine. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 19(2), 161-170.
- KRITZINGER, E. C., BAUER, F. F. and DU TORT, W. J. 2012: Role of glutathione in winemaking: a review. *Journal of agricultural and food chemistry*, 61(2), 269-277.

- KRITZINGER, E. C., STANDER, M. A. and DU TORT, W. J. 2013: Assessment of glutathione with glutathione-enriched inactive dry yeast preparations using a novel UPLC method. *LAVIGNE, V., PONS, A. and DUBOURDIEU, D. 2007: Assay of glutathione concentration in wine: changes in concentration in *in vitro* aging experiments*. *Journal of agricultural and food chemistry*, 55(4), 130-135.

MAGGI, S. et al.

... 295-305.

... environmental, and oxidative stresses. *Enzyme*

... Protective effect of thiols on wine aroma volatiles. *Open Food Science*

... world congress of OIV.

... M., ZAYA, J. and TROUSDALE, E. 1985: Caftaric acid disappearance and conversion to products of enzymic oxidation in wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, 36(1), 50-56.

SONNI, F., MOORE, E. G., CLARK, A. C., CHINNICI, F., RIPONI, C. and SCOLLARY, G. R. 2011: Impact of glutathione on the formation of methylmethine- and carboxymethine-bridged (+)-catechin dimers in a model wine system. *Journal of agricultural and food chemistry*, 59(13), 7410-7418.

SONNI, F., CLARK, A. C., PRENZLER, P. D., RIPONI, C. and SCOLLARY, G. R. 2011: Antioxidant action of glutathione and the ascorbic acid/glutathione pair in a model white wine. *Journal of agricultural and food chemistry*, 59(8), 3940-3949.

UGLIANO, M., KWIAITKOWSKI, M., VIDAL, S., CAPONE, D., SIEBERT, T., DIEVAL, J. B. and WATERS, E. J. 2011: Evolution of 3-mercaptopropanol, hydrogen sulfide, and methyl mercaptan during bottle storage of Sauvignon blanc wines. Effect of glutathione, copper, oxygen exposure, and closure-derived oxygen. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(6), 2564-2572.

VANACKER, H., CARVER, T. L. and FOYER, C. H. 2000: Early H₂O₂ accumulation in mesophyll cells leads to induction of glutathione during the hyper-sensitive response in the barley-powdery mildew interaction. *Plant Physiology*, 123(4), 1289-1300.

WEGMANN-HERR, P. 2017: Use of glutathione during white wine production-impact on S-Off flavors and sensory perception. International Conference: Wine active compounds. 2017.

VIELEN DANK FÜR IHRE AUFMERKSAMKEIT



weinobstklosterneuburg.at

DI Christian Philipp
Christian.philipp@weinobst.at
0650/2380438