

Einfluss der Traubenfarbe und Maischegärung auf die Flavonole österreichischer Weine

Nikolaus Ihl, Karin Korntheuer, Christian Philipp und Reinhard Eder*

Höhere Bundeslehranstalt und Bundesamt für Wein- und Obstbau
Wiener Straße 74, A-3400 Klosterneuburg

*Korrespondierender Autor: reinhard.eder@weinobst.at

Zusammenfassung

Aktuelle Forschungsergebnisse indizieren, dass die Aufnahme von Flavonolen potenziell positive Auswirkungen auf die Gesundheit des menschlichen Organismus haben könnte. In der hier vorliegenden Untersuchung wurde der Gehalt an vier gesundheitsrelevanten Flavonolen – namentlich Myricetin, Quercetin, Isorhamnetin und Kämpferol – in Weinen mit und ohne Maischegärung aus weißen und roten Trauben österreichischer Rebsorten analysiert. Die glykosidisch gebundenen Flavonole wurden mit Hilfe einer sauren Hydrolyse aufgespalten und, wie die freien Flavonole, durch eine eigens entwickelte HPLC-Methode quantifiziert. Im Zuge der Untersuchung wurde festgestellt, dass auch Weißweine ohne Maischegärung konjugiertes Myricetin (0,25 mg/l) und Quercetin (0,86 mg/l) aufweisen können. Die höchsten Konzentrationen von konjugiertem Myricetin (7,95 mg/l) und Quercetin (5,81 mg/l) wurden in Rotweinen mit Maischegärung identifiziert. Kämpferol (1,20 mg/l) und Isorhamnetin (3,21 mg/l) konnten hauptsächlich in Weinen aus roten Trauben nachgewiesen werden. Es zeigte sich eine Korrelation zwischen den Flavonol-Konzentrationen und der Maischegärung, wobei Rotweine höhere Konzentrationen als Orange Weine aufwiesen.

Schlagwörter: Phenole, saure Hydrolyse, Myricetin, Quercetin, Kämpferol, Isorhamnetin

Abstract

Influence of grape colour and mash fermentation on the flavonols of Austrian wines. Current research results indicate that the intake of flavonols could potentially have positive effects on the health of the human organism. In the study presented here, the content of four health-relevant flavonols - namely myricetin, quercetin, isorhamnetin and kaempferol - was analysed in wines vinified with and without mash fermentation from white and red grapes of Austrian grape varieties. The glycosidically bound flavonols were broken down with the help of acid hydrolysis and, like the free flavonols, quantified by a specially developed HPLC method. In the course of the investigation it was found that white wines without mash fermentation can also have conjugated myricetin (0.25 mg/l) and quercetin (0.86 mg/l). The highest concentrations of conjugated myricetin (7.95 mg/l) and quercetin (5.81 mg/l) were identified in red wines with mash fermentation. Kämpferol (1.20 mg/l) and isorhamnetin (3.21 mg/l) could be detected mainly in wines from red grapes. There was a correlation between flavonol concentrations and mash fermentation, with red wines showing higher concentrations than orange wines.

Keywords: phenols, acid hydrolysis, myricetin, quercetin, kaempferol, isorhamnetin

Einleitung

Phenole fungieren als Sekundärmetaboliten, welche in Geweben und Früchten gebildet werden und maßgeblich Geschmack, Geruch und Farbe von Pflanzen und ihren Erzeugnissen beeinflussen (Liszt et al., 2015). Speziell im Bereich der Weißweine werden Phenole wegen ihrer negativen Auswirkungen auf Stabilität, Verfärbung, bitteren Geschmack und Haltbarkeit oft als unerwünschte Bestandteile betrachtet. Aus diesem Grunde wird der Phenolgehalt oft bei der Mostbereitung von Weißweinen gezielt reduziert (Funk, 2009). Konträr zu den negativen technologischen Eigenschaften können Phenole im menschlichen Organismus u.a. durch ihre antioxidative Kapazität positive Stimulationen ausüben (Hertog et al., 1992; Zöchling et al., 2009). Aktuelle Studien legen nahe, dass die Aufnahme von Flavonolen – eine Untergruppe der Phenole, welche auf dem Flavan (2-Phenylchroman) basiert – eine entschlernende Wirkung auf die Alterung des Gehirns haben kann. Insbesondere die Flavonole Myricetin, Quercetin, Kämpferol und Isorhamnetin wurden mit einer verminderten Verschlechterung kognitiver Fähigkeiten im Alter in Zusammenhang gebracht (Holland et al., 2023).

In der Regel wird für die Quantifikation mittels HPLC von Flavonolen eine C18-Säule auf Silikabasis verwendet, kombiniert mit einer binären Gradientenelution aus wässriger mobiler Phase und einem polaren organischen Lösungsmittel wie Methanol (de Simón et al., 1990). Bei der Entwicklung einer neuen Methode, muss diese an die komplexe Weinmatrix sowie an die HPLC-Einheit angepasst und validiert werden.

Flavonole liegen hauptsächlich in konjugierter und teilweise in freier Form vor (Watzl und Rechkemmer, 2001). Bei herkömmlichen Methoden zur Quantifikation von Flavonolen werden oft nur die freien oder einzelne konjugierte Flavonolglykoside bestimmt, nicht jedoch die Gesamtkonzentration, welche

unabhängig davon ist, an welchen Zucker das Flavonol gebunden ist. Für eine umfassende Analyse ist daher die hydrolytische Spaltung des Flavonols von seinem Glykosid erforderlich. Die gängige Methode hierfür ist die saure Hydrolyse (Rommel und Wrolstad, 1993; Kim et al., 2006). Angesichts der geringen Konzentrationen der Flavonole in Weinen war es erforderlich, ein optimales Verhältnis zwischen einer gründlichen, aber für die Flavonole schonenden Hydrolyse und einem niedrigeren Verdünnungsfaktor als McDonald et al. (1998) zu finden.

Verschiedene Publikationen (Li et al., 2011; Jiang & Sun, 2019; Urvieta et al., 2021; Ranaweera et al., 2021) haben beschrieben, dass nicht nur die Maischegärung, sondern auch die Farbe der vinifizierten Rebsorten das Phenolprofil von Weinen maßgeblich beeinflusst. Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, die flavonoiden Polyphenole Myricetin, Quercetin, Kämpferol und Isorhamnetin (in Folge als Analyten bezeichnet) in verschiedenen österreichischen Weiß-, Rosé-, Orange- und Rotweinen zu quantifizieren. Die erhaltenen Konzentrationen der freien und konjugierten Analyten wurden statistisch hinsichtlich Maischegärung und Farbe der Rebsorte ausgewertet.

Material und Methoden

Analysierte Weine

In der vorliegenden Arbeit wurden authentische Weine (definierte Verarbeitung), Versuchsweine sowie für den Markt zugängliche Weine (Qualitätsweine) analysiert. Die authentischen Weine wurden nach der Verordnung (EG) Nr. 2729/2000 (und Folgeverordnungen) hergestellt. Sämtliche Weine wurden nach Traubenfarbe und Maischegärung eingeteilt. Daraus ergaben sich die Weinklassen Weißwein (ohne Maischegärung), Orange Wein (mit Maischegärung), Rosé (ohne Maischegärung) und Rotwein (mit Maischegärung).

Weißweinklasse (n=35): Qualitätsweine des Jahrganges 2021 der Sorten Reinriesling, Frühroter Veltliner, Grüner Veltliner, Welschriesling, Traminer, Gelber Muskateller, Sauvignon Blanc, Neuburger und zwei Müller-Thurgau. Authentische Weine des Jahrganges 2020 der Sorten Chardonnay, Traminer, Weißburgunder, Müller-Thurgau, Welschriesling und acht Grüne Veltliner (Philipp et al., 2018). Sechs Versuchsweine der Sorte Weißburgunder (Philipp et al., 2019), zwei Weißburgunder (Schlögl und Philipp, 2022) und drei Grüne Veltliner (Philipp, 2023).

Roséweinklasse (n=7): Drei Qualitätsweine des Jahrganges 2021 der Sorte Zweigelt. Vier Zweigelt Qualitätsweine aus 2020, wobei letzterer ein Cuvée mit Blauburgunder war.

Orange Weinklasse (n=15): Zwei Weine des Jahrganges 2021 der Sorte Traminer. Neun Versuchsweine der Sorte Weißburgunder (Schlögl und Philipp, 2022) und vier Grüne Veltliner (Philipp, 2023).

Rotweinklasse (n=14): Qualitätsweine der Sorte Blauburger aus 2019 und ein Cuvée aus 2018. Authentische Weine des Jahrganges 2020 der Sorten Blauer Portugieser, Blauer Wildbacher, drei Blaufränkisch, drei Blauburger, drei Sankt Laurent und drei Zweigelt (Philipp et al., 2018).

Chemikalien

Ameisensäure (VWR, Darmstadt, Deutschland), Aqua (Roth, Karlsruhe, Deutschland), Methanol (Chem-Lab, Miami, USA) und 6 M Salzsäure (Chem-Lab, Miami, USA) entsprachen den HPLC-Standards. Ethanol (Honeywell, Seelze, Deutschland) und Weinsäure (Roth, Karlsruhe, Deutschland) entsprachen den Analysenstandards (p.a.).

Referenzverbindungen

Die Flavonolstandardsubstanzen Myricetin, Quercetin und Morin (2',3,4',5,7-Pentahydroxyflavon) wurden von Extrasynthese (Genay, Frankreich), Isorhamnetin von Roth (Karlsruhe, Deutschland) und Kämpferol von Biochemika (USA) bezogen. Die Flavonolglycosidstandardsubstanzen (Myricetin-3-O-Glucosid, Quercetin-3-Glucosid, Kämpferol-3-Rhamnosid-O-glucosid, Isorhamnetin-3-Rutinosid) wurden von Roth (Karlsruhe, Deutschland) bezogen.

Instrumente

Alle quantitativen Analysen wurden mit einem HPLC-System mit Diode Array Detector (1200 Series, Agilent, Santa Clara, USA) durchgeführt. Die verwendete Säule war eine Poroshell 120 Sb-C18 2,7 µm 2,1x150 mm (Agilent, Santa Clara, USA).

Entwicklung der HPLC –Methode

Die Flavonolstandardsubstanzen wurden in Methanol gelöst und mit einem Kunstwein (12 % Ethanol in Aqua, v/v, auf pH=3,2 mit Weinsäure eingestellt) verdünnt. Um eine repräsentative Matrix zu simulieren, wurde die Verdünnung zusätzlich in einen natürlichen Wein übergeführt. Die Absorptionsmaxima für die Quantifikation lagen bei 360 nm für Myricetin, Kämpferol und Isorhamnetin, und bei 260 nm für Quercetin sowie Morin (interner Standard). Für die Qualifizierung erfolgte die Zuordnung der Peaks auch mit zwei weiteren Referenzwellenlängen (280 nm und 320 nm). Die Zusammensetzungen der Laufmittel A (5 % Ameisensäure in Aqua, v/v) und B (Methanol) wurden so optimiert, dass die Standardsubstanzen ohne Interferenzen aus der Weinmatrix eluierten.

Die effizienteste Trennung (Abb. 1) wurde mit einer konstanten Durchflussrate von 0,3 ml/min, einem Injektionsvolumen von 5 µl und einer Säulentemperatur von 40°C erzielt. Dabei

betrug die Konzentration der mobilen Phase "B" zu Beginn 20 %, nach 25 min 40 %, nach 40 min 90 % und nach 47 min wieder 20 %. Ein achtminütiger Postrun reäquilibrierte die Säule.

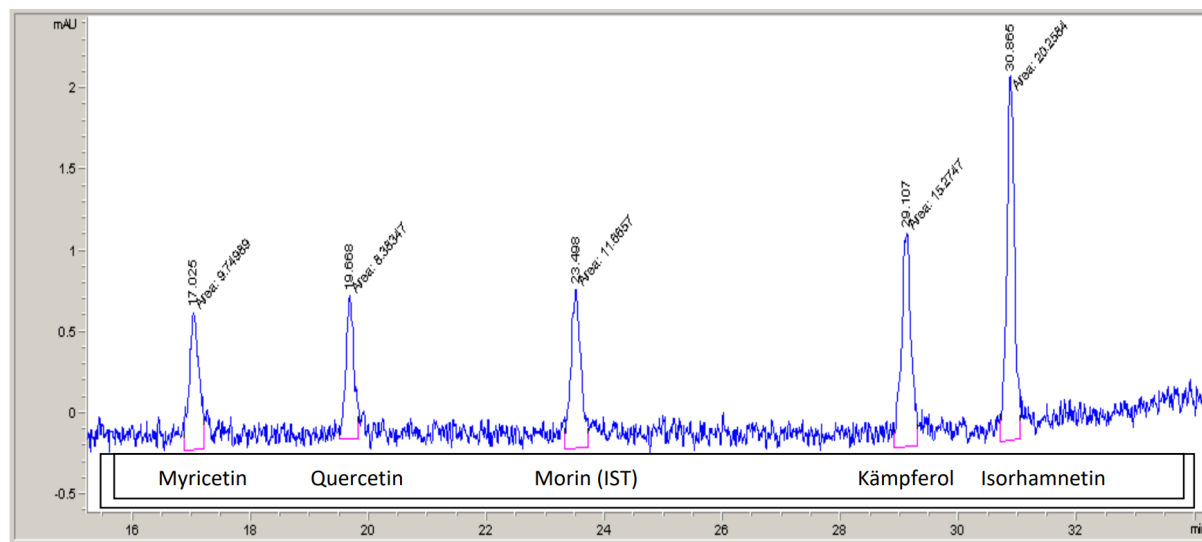


Abb. 1: Chromatogramm der entwickelten Methode mit Peaks, Retentionszeiten und Flächen der Standards bei einer Wellenlänge von 360 nm. (IST=interner Standard)

Entwicklung der Hydrolyse

Die Optimierung des Extraktionsmittels von McDonald et al. (1998) wurde durch Manipulation der Volumina der Komponenten (Methanol, Salzsäure, Aqua) sowie Dauer und Höhe der Temperatur realisiert. Dazu wurden die Flavonolglycosidstandardsubstanzen gleich wie die Flavonolstandardsubstanzen gelöst und verdünnt und zusätzlich in die Hydrolyseansätze übergeführt. Die Massenkonzentrationen der abgespaltenen Flavonole wurden stöchiometrisch berechnet, mit den Flavonolkonzentrationen nach der Hydrolyse verglichen und die Reaktionsausbeute bestimmt.

Das Resultat mit dem geringsten Verdünnungsfaktor war 900 µl Probe, 100 µl interner Standard und 5 ml Extraktionsmittel (2900 µl Methanol, 1200 µl 1,2 M Salzsäure, 900 µl Aqua). Das Reaktionsgemisch wurde mit einem Heizblock (SBH130D/3, Stuart, Wien, Österreich) in einem 100x16 mm mit GL 18

Reagenzglas (Schott AG, Mainz, Deutschland) für zwei Stunden auf 90°C erhitzt, wobei alle 15 Minuten homogenisiert wurde. Das Hydrolysat wurde anschließend gekühlt (-15 °C, 20 Minuten) und war über einen Zeitraum von 22 Stunden stabil.

Methodenvalidierung

Die sechs Verdünnungsreihen der gelösten Flavonolstandardsubstanzen wurden in Kunstwein hergestellt und wie beschrieben mit dem Extraktionsmittel und internen Standard versetzt. Mit den Messwerten wurde eine Korrelation zwischen der gemessenen Peakfläche der Standards und ihrer Konzentration hergestellt. Die analytischen Grenzwerte wurden gemäß DIN 32645 aus der linearen Kalibration abgeleitet. Die zugehörigen Konfidenzintervalle wurden gemäß DIN 38402-51 bestimmt und mit Hilfe des Statistikprogramms SQS 2020 berechnet.

Analyse der Weine

Jede Weinprobe wurden in Dreifachansätzen, wie in *Entwicklung der Hydrolyse* beschrieben, hydrolysiert. Das Hydrolysat wurde anschließend filtriert (0,2 µm Spritzenfilter, Supelco, Bellefonte, USA) und, wie in *Entwicklung der HPLC –Methode* beschrieben, quantifiziert. Der Verlust durch die Hydrolyse wurde mit dem internen Standard korrigiert. Zur Bestimmung der konjugierten Flavonole wurde jede Weinprobe ebenfalls dreimal ohne Extraktionsmittel gemessen und von den Gesamt-Flavonolen nach der Hydrolyse subtrahiert.

Statistische Auswertung

Die ermittelten Konzentrationen aus den Weinanalysen wurden mithilfe der Statistiksoftware SPSS 26 (IBM, Armonk, USA) ausgewertet. Die Daten unterlagen keiner Normalverteilung, weshalb die Analyse mittels generalized linear model erfolgte. In diesem Modell diente der Analytgehalt (frei oder konjugiert) als abhängige Variable, während die verschiedenen Weinklassen (*Analysierte Weine*)

als unabhängige Variablen betrachtet wurden. Dabei wurde die Wahrscheinlichkeitsverteilung "Gamma" in Kombination mit der Verknüpfungsfunktion "Log" gewählt. Der Post-hoc-Vergleichstest erfolgte auf einem Signifikanzniveau von $\alpha = 0,05$.

Ergebnisse

HPLC-Methode und Validierung

Die jeweiligen Retentionszeiten der Analyten beliefen sich auf 17,0 Minuten für Myricetin, 19,6 Minuten für Quercetin, 23,5 Minuten für Morin (interner Standard), 29,1 Minuten für Kämpferol und 30,0 Minuten für Isorhamnetin. Nach 47 Minuten waren die Trennung und der Postrun abgeschlossen. Die ermittelten analytischen Grenzwerte und Konfidenzintervalle sind der Tab. 1 zu entnehmen. Die Methode eignete sich, je nach Analyt, zur Quantifikation im untersten Konzentrationsbereich von 0,73 - 1,70 mg/l. Die analytischen Grenzwerte für die Bestimmung der freien Analyten wurden entsprechend dem Verdünnungsfaktor des Hydrolyseansatzes herabgesetzt.

Tab. 1: Zusammenfassung der Nachweisgrenzen (NG, limit of detection), Bestimmungsgrenzen (BG, limit of quantification), Varianzhomogenitäten (VG), Standardabweichungen oberer (σ o.A.) und -unterer Arbeitsbereich (σ u.A.), Standardfehler des Mittelwertes im unteren Arbeitsbereich ($\sigma\bar{x}$ u.A.) und -oberen Arbeitsbereich ($\sigma\bar{x}$ o.A.) sowie der Korrelationsfaktor (R^2) der vier Analyten.

	NG (LOD)	BG (LOQ)	Σ u.A.	Σ o.A.	$\Sigma\bar{x}$ u.A.	$\Sigma\bar{x}$ o.A.	R^2
Myricetin	0,149 mg/l	0,725 mg/l	0,108	0,320	8,27 %	5,90 %	0,998
Quercetin	0,283 mg/l	1,497 mg/l	0,083	0,202	7,34 %	5,05 %	0,998
Kämpferol	0,211 mg/l	1,025 mg/l	0,086	0,216	3,56 %	5,21 %	0,997
Isorhamnetin	0,350 mg/l	1,699 mg/l	0,176	0,371	5,18 %	3,13 %	0,997

Hydrolyse

Die Bemühungen, den Verdünnungsfaktor (1 ad 7) durch Modifikationen des Extraktionsmittels gemäß Mc Donald et al. (1998) zu minimieren, erwiesen sich als nicht zielführend. In den durchgeführten Versuchen zeigten sich nach der

Hydrolyse einerseits noch gebundene Formen von Flavonolglykonen, was auf eine unvollständige Hydrolyse hinwies, andererseits waren zwar die Zucker erfolgreich entfernt worden, gleichzeitig zeigte sich aber eine Degradation der Flavonole, was auf zu strenge Bedingungen schließen ließ. Die Reaktionsausbeute des verwendeten

Extraktionsmittels betrug 87,4 % für Myricetin, 99,9 % für Quercetin, 98,0 % für Kämpferol und 89,5 % für Isorhamnetin.

Flavonolgehalt in den Weinklassen

In keinem Weißwein konnte die freie Form von Kämpferol und Isorhamnetin nachgewiesen werden (<LOD). In Orange- und Weißweinen wurde hauptsächlich Myricetin und Quercetin in konjugierter Form detektiert (<LOQ) sowie freies

Quercetin (>LOQ) in Orange Weinen. Bei drei Weißweinen wurde eine nachweisbare Menge an Isorhamnetin in konjugierter Form festgestellt (<LOQ), jedoch bei keinem Orange Wein (<LOD). Rosé Weine wiesen keine nachweisbaren Mengen an Kämpferol und Isorhamnetin in freier-, jedoch primär Myricetin, Quercetin, Isorhamnetin in konjugierter Form auf. Die analysierten Rotweine wiesen alle Analyten in freier und konjugierter Form und primär in bestimmbareren (>LOQ) Mengen auf (Abb. 2).

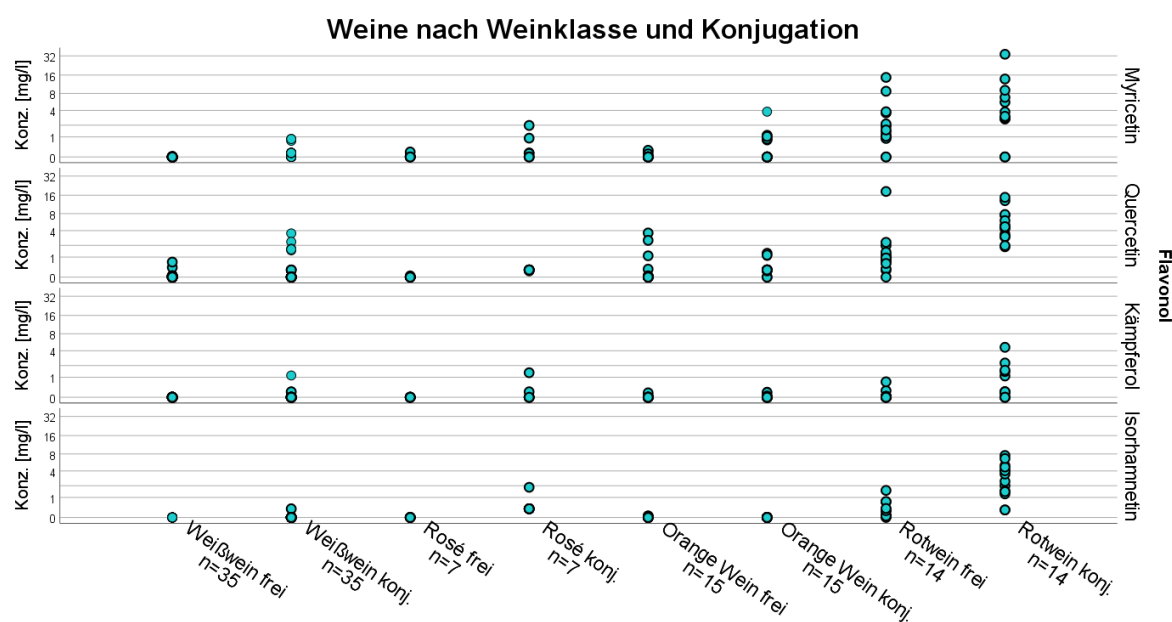


Abb. 2: Flavonolkonzentrationen der analysierten Weine. (Konz.=Konzentration, konj.=konjugiert)

Statistik

Den Ergebnissen nach hatten die Rotweine im Vergleich zu allen anderen Weinklassen die signifikant höchsten Konzentrationen an konjugierten und freien Myricetin, Quercetin, Kämpferol und Isorhamnetin. Eine Ausnahme bildeten die Orange Weine, hier gab es keinen signifikanten Unterschied zu den Rotweinen bei freiem Quercetin und Kämpferol.

Das generalized linear model (Tab. 2) ergab einen signifikanten Einfluss der Weinklassen auf die vier Analyten. Das geschätzte Randmittel der freien

und konjugierten Analyten stieg durch die Maischegärung signifikant in allen rotschaligen Weinklassen an. Dies war ebenfalls in den weißschaligen Weinklassen beim Vergleichen der geschätzten Randmittel der freien Analyten zu beobachten, jedoch nicht signifikant. Ausschließlich konjugiertes Myricetin wies durch die Maischegärung signifikant höhere Konzentrationen auf. Die geschätzten Randmittel der freien Analyten Kämpferol, Isorhamnetin und Quercetin nahmen mit der Weißweinmaishegärung ab, Letzteres signifikant. Zwischen Weißweinen und Rosé Weinen gab es bei keinem Analyten signifikante Unterschiede.

Tab. 2: Statistische Auswertung mit geschätzten Randmittel, Ergebnissen des Post-hoc-Vergleichstests und der Modelleffekte zwischen den Weinklassen. Das Signifikanzniveau ist bei <0,05 signifikant. Gleiche Buchstaben bedeuten keinen signifikanten Unterschied zwischen den freien oder konjugierten (konj.) Analyten. Das Verhältnis zwischen freien und konjugierten Analyten wurde weinklassenübergreifend bestimmt.

	Myricetin	Quercetin	Kämpferol	Isorhamnetin
Weißwein frei [mg/l]	0,02 ^a	0,13 ^{a,b}	<LOD	<LOD
Rosé frei [mg/l]	0,08 ^a	0,04 ^b	<LOD	<LOD
Orange Wein frei [mg/l]	0,15 ^a	1,28 ^{a,c}	0,10 ^a	0,05 ^a
Rotwein frei [mg/l]	3,48 ^b	2,37 ^c	0,16 ^a	0,35 ^b
Wald-Chi ²	20,6	15,0	0,3	7,9
p-Wert	<0,001	0,020	0,560	0,005
df	3	3	1	1
Weißwein konj. [mg/l]	0,25 ^a	0,86 ^{a,c}	0,39 ^a	0,35 ^a
Rosé konj. [mg/l]	0,79 ^{a,b}	0,28 ^{b,c}	0,78 ^{a,b}	0,56 ^a
Orange Wein konj. [mg/l]	1,45 ^b	0,48 ^b	0,15 ^a	<LOD
Rotwein konj. [mg/l]	7,95 ^c	5,81 ^d	1,20 ^b	3,21 ^b
Wald-Chi ²	27,8	35,4	11,2	20,7
p-Wert	<0,001	<0,001	0,010	<0,001
df	3	3	3	2
Verhältnis: $\bar{x}_{\text{frei}}$ zu $\bar{x}_{\text{konj.}}$	1:9	1:4	1:5	1:9

Diskussion

HPLC-Methode

Da frühere Methoden (Tasanova-Savova und Ribarova, 2002; Jeffery et al., 2008) eine kürzere Laufzeit aufwiesen, jedoch nicht alle vier Analyten simultan quantifizieren konnten, wurde mit dieser Methode unter Verwendung der angeführten HPLC-Einheit ein ausgewogener Kompromiss zwischen der Trenneffizienz und der Laufzeit erzielt. Ferner zeigte die Methodvalidierung unter Einhaltung der DIN 32645, dass die analytischen Grenzwerte trotz des Verdünnungsfaktors durch das Extraktionsmittel mit den angeführten Methoden vergleichbar waren.

Hydrolyse

Die Untersuchung der Hydrolyse ergab im Vergleich zu Tasanova-Savova und Ribarova (2002) eine zufriedenstellende Reaktionsausbeute von 87 bis 99 %, was die Robustheit und Reproduzierbarkeit der Methode unterstrich. Sowohl die zahlreichen Vorversuche als auch die praktische Durchführung der Weinanalysen untermauerten, dass die angewandte Methode nach Mc Donald et al. (1998) äußerst schonend für die Flavonole war und dennoch eine vollständige Abspaltung der Zucker von den Flavonolen gewährleistete. Die beabsichtigte Reduktion des Verdünnungsfaktors durch das Extraktionsmittel konnte im Zuge dieser Studie nicht zielführend realisiert werden.

Einfluss der Weinklasse auf die Flavonole

In der hier vorliegenden Untersuchung wiesen Rotweine im Vergleich zu Rosé Weinen die

höchsten Konzentrationen von sowohl freiem als auch gebundenem Myricetin, Quercetin, Kämpferol und Isorhamnetin auf. Dies konnte ebenso bei Orange Weinen im Vergleich zu Weißweinen mit konjugiertem Myricetin beobachtet werden. Durch die Maischegärung (Mazeration) werden die Flavonole vermehrt aus der Schale extrahiert (Wucherpennig und Franke et al., 1963; Tomaschewski und Ebner, 2004). Dies ist laut Hammer et al. (2020) nicht nur auf den Alkohol als Lösungsmittel, sondern auch auf enzymatische Prozesse während der Gärung zurückzuführen.

Konträr dazu, zeigte diese Studie, dass Weißweine im Vergleich zu Orange Weinen höhere Konzentrationen an konjugiertem Quercetin aufwiesen. Dies könnte auf die inhomogene Rebsortenverteilung innerhalb der Orange Weine zurückzuführen sein, da bei diesen ausschließlich Weine der Sorten Weißburgunder, Grüner Veltliner und Traminer gemessen wurden. Waterhouse et al. (2016) beobachteten ebenfalls Unterschiede in den Phenolprofilen zwischen den Rebsorten.

Der Vergleich zwischen Orange Weinen und Rotweinen ergab, dass letztere signifikant höhere Konzentrationen bei allen vier konjugierten Analyten sowie bei freiem Myricetin und Isorhamnetin aufwiesen. Die absoluten Konzentrationen der Flavonole sind laut Mattivi et al. (2006) bei den rotschaligen Sorten im Durchschnitt um den Faktor drei höher als bei den weißschaligen Sorten. Zudem verbleiben rote Weinbeeren länger an der Rebe, was zu einer weiteren Reifung und somit zu höheren Flavonolkonzentrationen führt (Keller, 2020). In dieser Studie konnten diese Erkenntnisse jedoch nicht anhand der Unterschiede zwischen den Weiß- und Rosé Weinen beobachtet werden. Ferner waren die Maischestandzeiten der Weiß- und Rosé Weine nicht immer bekannt, wodurch ein direkter Vergleich nicht möglich war.

Generell war bei allen Weinklassen unabhängig von ihrer Farbe und Maischegärung die Konzentration an konjugierten Analyten 4- bis 9-mal höher als die der freien. Dies deckt sich ebenfalls mit den Erkenntnissen von Watzl und Rechkemmer (2001) sowie Tasanova-Savova und Ribarova (2002).

Conclusio

Methode

Bis heute existieren verschiedene methodische Ansätze zur Quantifikation bestimmter Flavonole. Die Verknüpfung von Hydrolyse und HPLC stellte eine für die Routineanalyse effiziente und reproduzierbare Methode dar. Durch die saure Hydrolyse wurden die Zucker schonend und vollständig von den Flavonolen abgespalten, was eine umfassende Analyse des Flavonols und seiner Konjugation ermöglichte. Durch die anschließende chromatographische Trennung wurden die vier Analyten von der Weinmatrix getrennt und konnten somit eindeutig quantifiziert werden.

Flavonole

Eine eingehende Analyse der hier ermittelten Flavonolkonzentrationen von Myricetin, Quercetin, Kämpferol und Isorhamnetin zeigte, dass rote Trauben bzw. die aus ihnen durch Maischegärung gewonnenen Weine signifikant höhere Mengen dieser gesundheitsfördernden Flavonole aufwiesen. Dies ist einerseits auf das spezifische Phenolprofil rotschaliger Rebsorten zurückzuführen und andererseits auf die kulturell verbreitete Tradition der Maischegärung von roten Weinbeeren.

Der Trend zu natürlichen Weinen hat in den letzten Jahren dazu geführt, dass auch weiße Trauben mit der Maische fermentiert werden. Maischevergorene Orange Weine weisen zwar teilweise höhere Flavonolkonzentrationen als klassische Weißweine auf, kommen jedoch nicht an das Flavonolprofil ihrer roten Pendanten heran.

Literatur

- de Simón, B. F., Pérez-Illarbe, J., Hernández, T., Gómez-Cordovés, C., Estrella, I.** 1990: HPLC study of the efficiency of extraction of phenolic compounds. *Chromatographia*, 30: 35-37.
- Funk, E. R.** 2009: Ohne Mostvorklärung keine Weinqualität. LVWO Weinsberg, 02.10.2009.
- Hammer, S., Winterhalter, P., Zänglein, M.** 2020: Modellversuche zu Ermittlung des Einflusses einzelner Traubenbestandteile auf den Polyphenolgehalt in maischevergorenen Weißweinen. *Mitteilungen Klosterneuburg* 70: 129-147.
- Hertog, M. G., Hollman, P. C., Venema, D. P.** 1992: Optimization of a quantitative HPLC determination of potentially anticarcinogenic flavonoids in vegetables and fruits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40(9): 1591-1598.
- Holland, M., Puja, A., Wang, Y., Dhana, K., Leurgans, S. E., Shea, K., Booth, S. L., Rajan, K., Schneider, J. A., Barnes, L. L.** 2023: Association of Dietary Intake of Flavonols with Changes in Global Cognition and Several Cognitive Abilities, *Neurology* Nov. 2022, 10.12.12.
- Jeffery, D.W., Parker, M., Smith, P.A.** 2008: Flavonol composition of Australian red and white wines determined by high-performance liquid chromatography. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 14: 153-161.
- Jiang, B., Sun, Z. Y.** 2019: Phenolic compounds, total antioxidant capacity and volatile components of Cabernet Sauvignon red wines from five different wine-producing regions in China. *Food Sci. Technol.* 39: 735–746.
- Keller, M.** 2020: The science of grapevines. Elsevier, Academic press, 3rd Edition
- Kim, K. H., Tsao, R., Yang, R., Cui, S. W.** 2006: Phenolic acid profiles and antioxidant activities of wheat bran extracts and the effect of hydrolysis conditions. *Food Chem*: 95(3): 466-473.
- Li, Z., Pan, Q., Jin, Z., Mu, L., Duan, C.** 2011: Comparison on phenolic compounds in *Vitis vinifera* cv. Cabernet Sauvignon wines from five wine-growing regions in China. *Food Chem.* 125: 77–83.
- Liszt, K. I., Eder, R., Wendelin, S., Somoza, V.** 2015: Identification of catechin, syringic acid and procyanidin B2 in wine as stimulants of gastric acid secretion. *J. Agric. Food Chem.* 63(35): 7775-7783.
- Mattivi, F., Guzzon, R., Vrhovsek, U., Stefanini, M., Velasco, R.** 2006: Metabolite Profiling of Grape: Flavonols and Anthocyanins, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2006 54 (20): 7692-7702.
- Mc Donald, M. S., Hughes, M., Burns, J., Lean, M. E., Matthews, D., Crozier, A.** 1998: Survey of the free and conjugated myricetin and quercetin content of red wines of different geographical origins. *Journal of agricultural and food chemistry*, 46(2): 368-375.
- Philipp, C., Horacek, M., Nauer, S., Reitner, H., Rosner, A., Jaborek, C., Guillou, C., Patzl-Fischerleitner, E., Eder, R.** 2018: Stabilisotopendaten authentischer österreichischer Weine: Evaluierung des Potentials für den Herkunfts- und Jahrgangsnachweis. *Mitteilungen Klosterneuburg* 68: 120-140.
- Philipp, C., Schödl, H., Sari, S., Korntheuer, K., Patzl-Fischerleitner, E., Scheiblhofer, H., Eder, R.** 2019: Einfluss von verschiedenen Lagerbehältern auf den chemischen und sensorischen Fingerprint von Weinen der Sorten 'Weißburgunder' und 'Grüner Veltliner'. *Mitteilungen Klosterneuburg* 69: 258-279.
- Philipp, C.** 2023: Mehr Würze beim Grünen Veltliner: Teil 1: Maischestandzeit versus volle und partielle Maischegärung. *Der Winzer*: 06.03.2023.
- Ranaweera, R. K., Gilmore, A. M., Capone, D. L., Bastian, S. E., Jeffery, D. W.** 2021: Authentication of the geographical origin of Australian Cabernet Sauvignon wines using spectrofluorometric and multi-element analyses with multivariate statistical modelling. *Food Chem.* 335: 127-592.

Rommel, A., Wrolstad, R.E. 1993: Influence of acid and base hydrolysis on the phenolic composition of red raspberry juice. *J. Agric Food Chem.* 41: 1237–1241.

Schlögl, N., Philipp, C. 2022: Einfluss von Maischegärung und Amphoren beim Weinausbau: Vinifikationsversuch zu Mineralstoffgehalten. Der Winzer: 08.03.2022.

Tomaschewski, G., Ebner, L. 2004: Extrakt aus roten Weintrauben - Gewinnung und Einsatz in „Functional Foods “. *Wissenschaftliche Beiträge* 2004, 9. Jg.: 74-81.

Tsanova-Savova, S., Ribarova, F. 2002: Free and Conjugated Myricetin, Quercetin, and Kaempferol in Bulgarian Red Wines. *Journal of food composition and analysis* 15: 639-645.

Urvieta, R., Jones, G., Buscema, F., Bottini, R., Fontana, A. 2021: Terroir and vintage discrimination of Malbec wines based on phenolic composition across multiple sites in Mendoza, Argentina. *Nature, Sci. Rep.* 2863, 11: 1–13.

Waterhouse, A. L., Sacks, G. L., Jeffery, D. W 2016: *Weinchemie verstehen*. John Wiley & Söhne.

Watzl, B., Rechkemmer, G. 2001: Basiswissen aktualisiert: Flavonoide. *Ernährungs-Umschau*. Band 4: 12.

Wucherpfennig, K., Franke, I. 1963: Auftrennung von Weininhaltsstoffen durch Gel-Filtration. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*, 124(1): 22-35.

Zöchling, A., Reiter, E., Eder, R., Wendelin, S., Liebner, F., Jungbauer, A. 2009: The Flavonoid Kämpferol is Responsible for the Majority of Estrogenic Activity in Red Wine. *J. Enol. Vitic.* 60: 223-232.

Eingelangt am 20. März 2023