

Ist die Chromatographie in der Weinanalytik noch zeitgemäß?

Ein Methodenvergleich und Fallstudien sowie die tägliche Herausforderung in der Analytik

Dr. G. Barka

Die häufigsten Bestimmungen in einem Weinlabor

- Zucker + Alkohol
- Organische Säuren
- Konservierungsmittel (z.B. Sorbinsäure)
- Anthocyan-Farbstoffe (Rot- und Rosé-Weine)
- Dichte / Brechungsindex
- Freies und gebundenes SO_2
- Gesamtsäure (Summe der freien Säuren + pH)
- Ascorbinsäure (Vitamin C)

Derzeit in der Weinanalytik am häufigsten eingesetzte Analysenmethoden

- Enzymatik
- FT-NIR
- Chromatographie (HPLC)

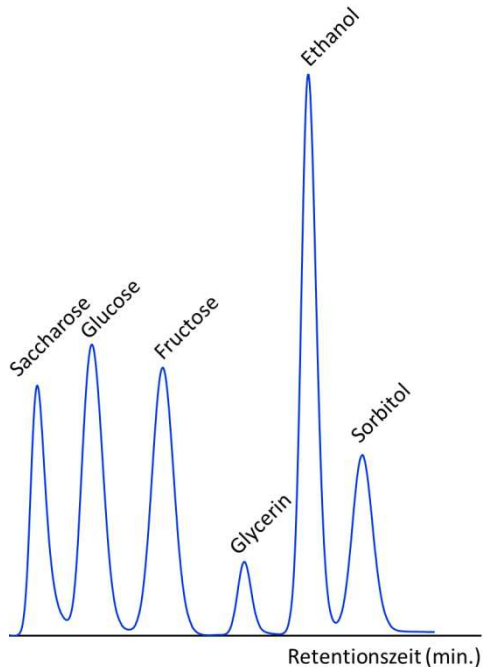
Vergleich der Analysemethoden für die Weinanalytik

Methoden	FT-NIR	Enzymatik	HPLC
Spezifität	--	+++	++
Geschwindigkeit	1 min für ca. 15 Parameter	50 - 200 Parameter/h	bis zu 60 Parameter/h
Zeitbedarf für 1 Parameter	1 Minute	bis 20 Minuten	ca. 15 Minuten
Kalibrierung	nur mit Wein	alle Std-Lösungen	alle Std-Lösungen
Mehrpunktkalibrierung	nicht vorgesehen	mehrfach+mehrpunkt	mehrfach+mehrpunkt
aut. Detektion Fälschung	begrenzt möglich	nicht möglich	gegeben
Messbereich	begrenzt	groß (aut. Verdünnung)	sehr groß
Amtliche Zulassung	begrenzter Konz.bereich	unbegrenzt (Verdünnung)	unbegrenzt
Anwendung andere Proben wie Likör; Brände etc.	nein	ja	ja

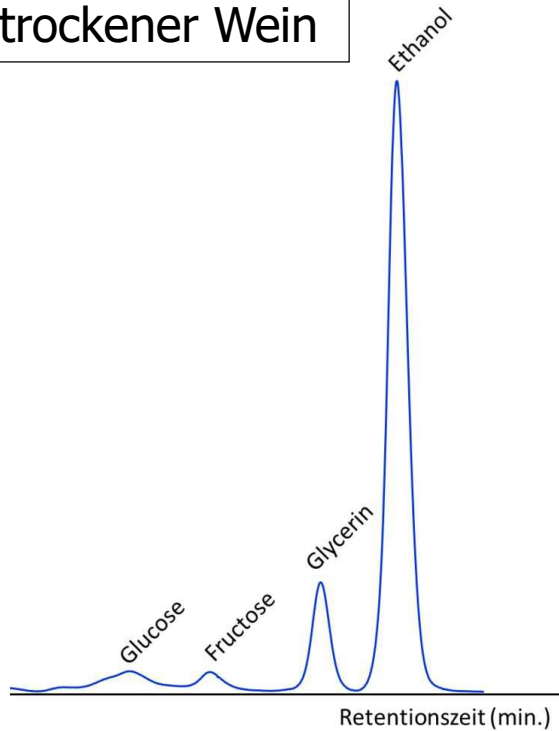
HPLC: 6 Parameter in 6 Minuten

(Saccharose, Glucose, Fructose, Glycerin, Ethanol, Sorbit)

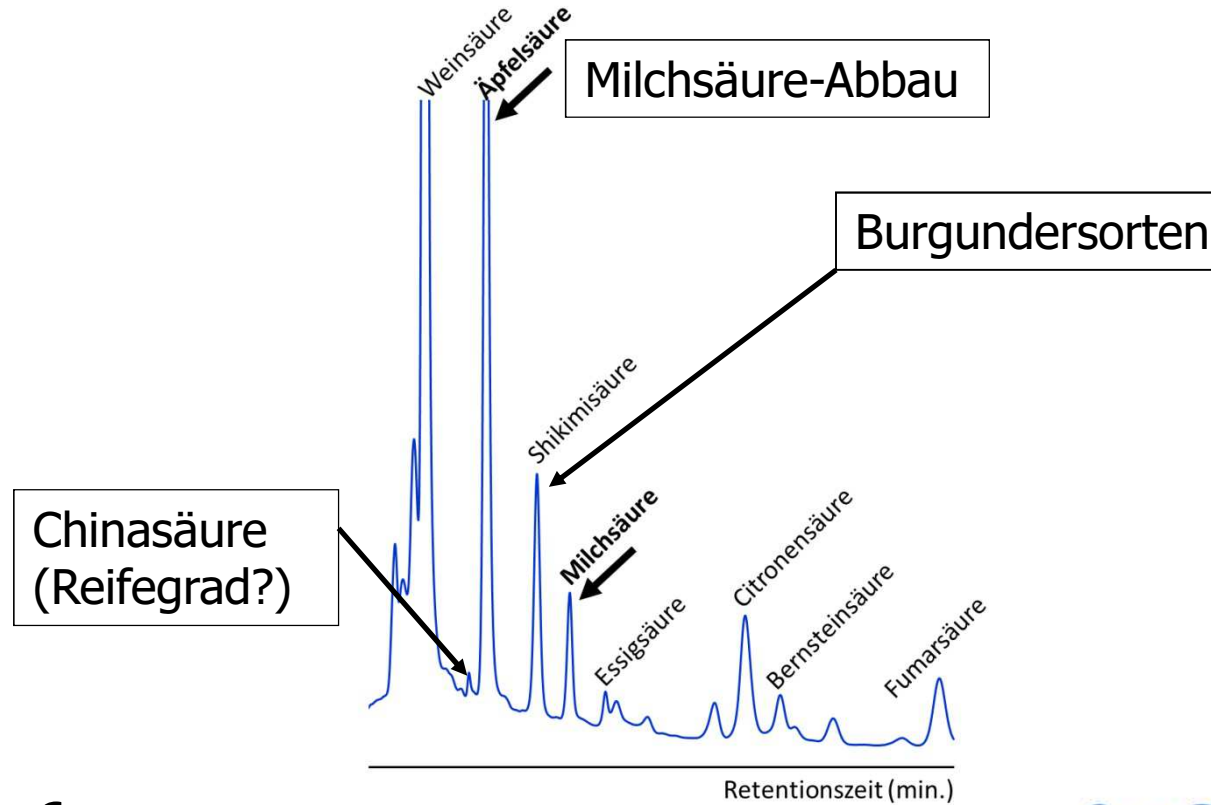
Standardlösung



trockener Wein



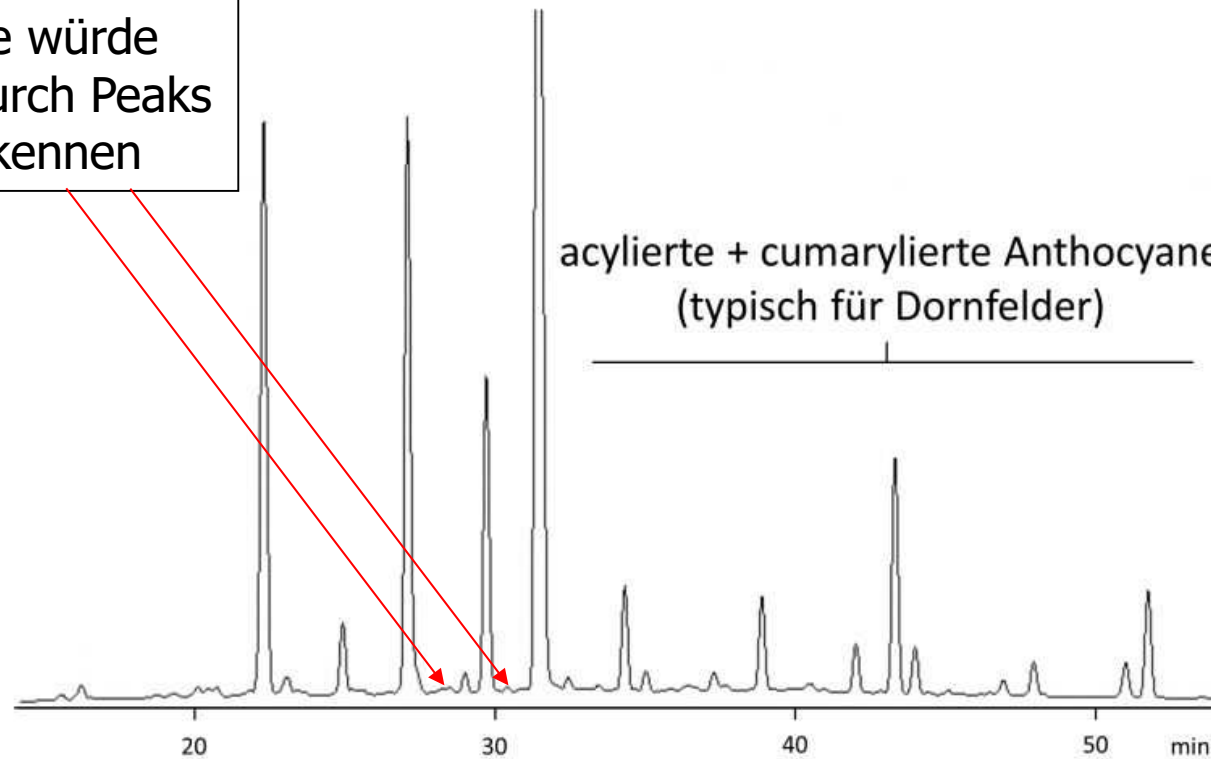
Alle relevanten organischen Säuren in jedem beliebigen Wein in 16 Minuten (2 Minuten pro Parameter)



Anthocyane in Rot(Rosé)-Wein

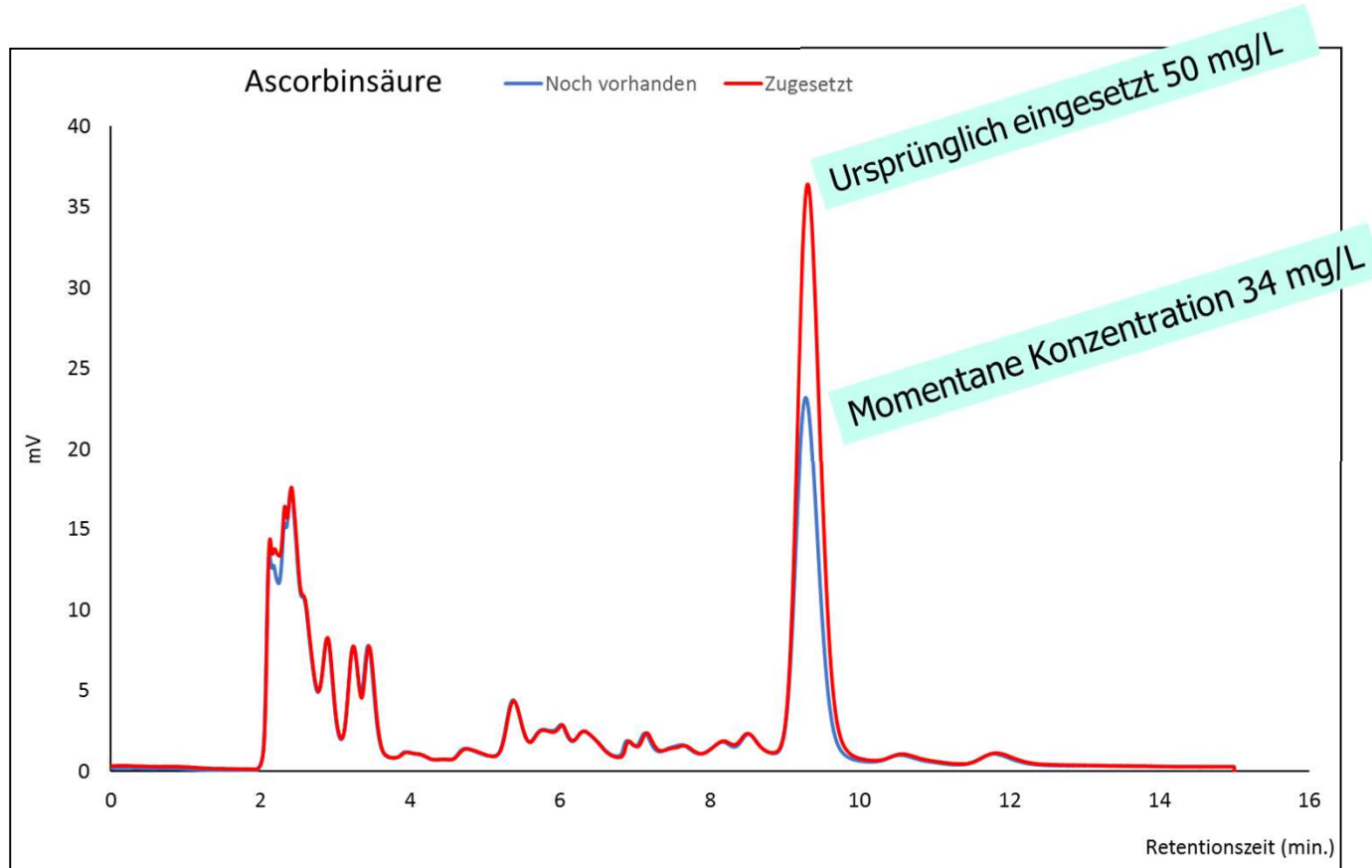
(Rebsortenreinheit und Hybride)

Hybride würde man durch Peaks hier erkennen

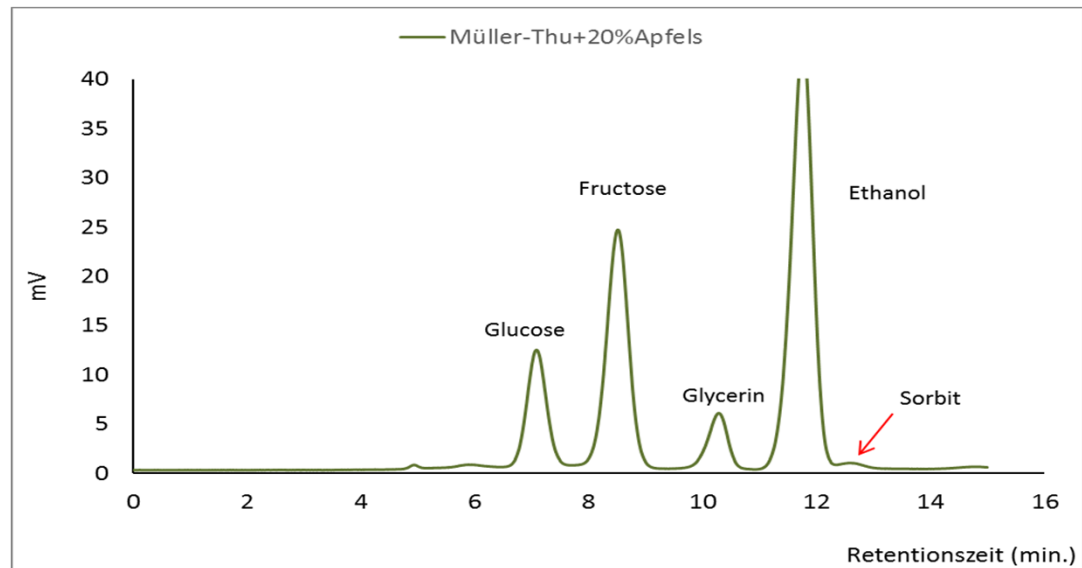
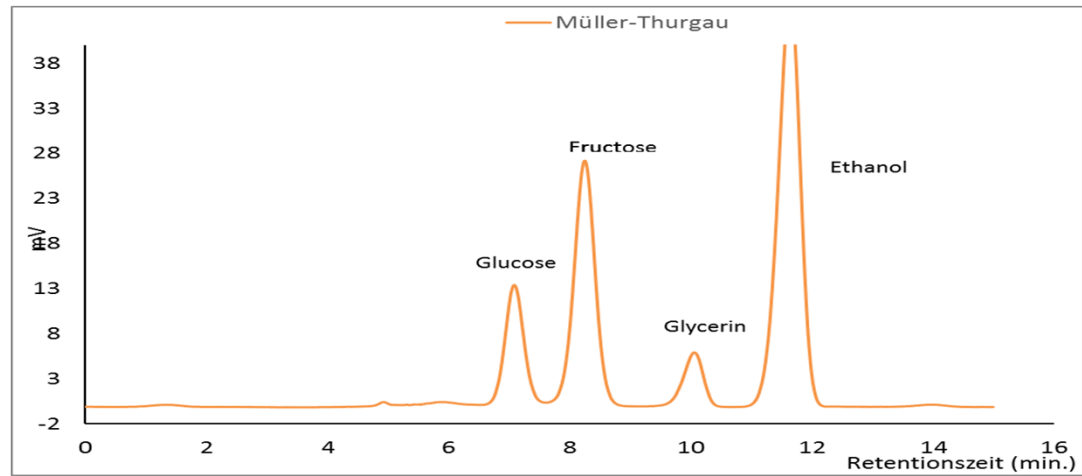


Ascorbinsäure-Historie

Erkennung von oxidativem Stress



Entdeckung von Weinverfälschungen

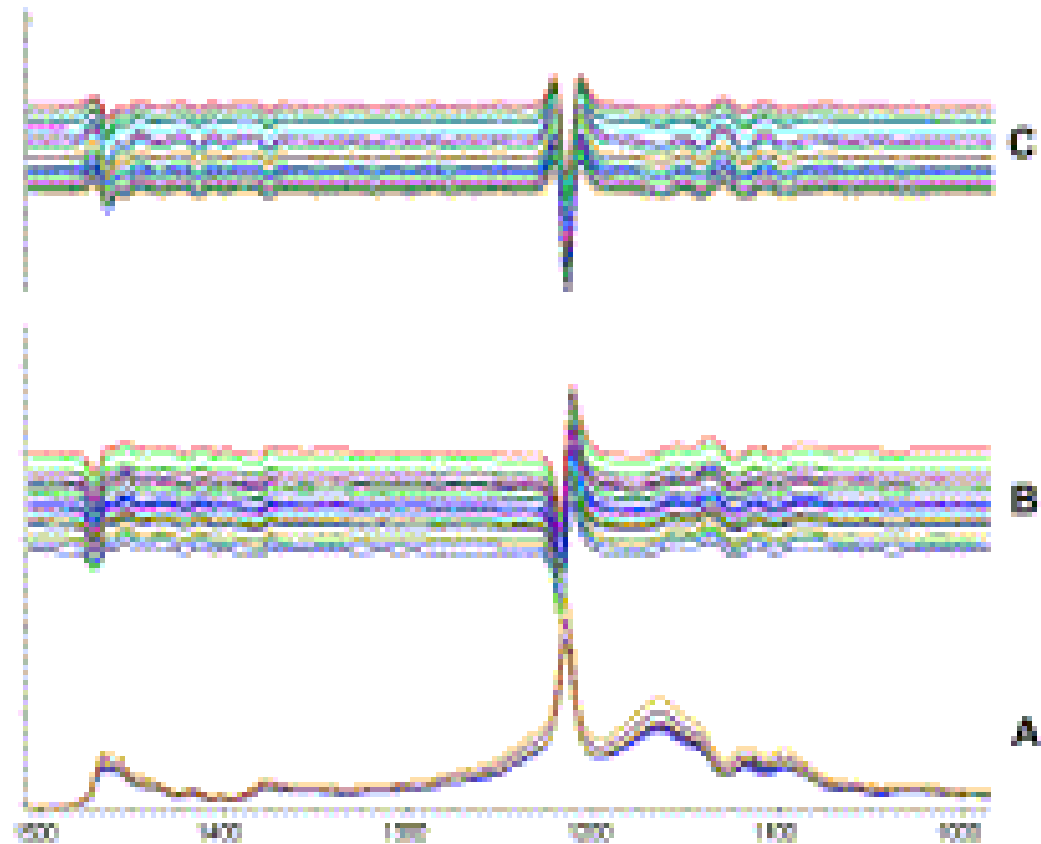


Zusammenfassung

- Enzymatik, FT-NIR und HPLC sind moderne Methoden
- Zweck und Ziel bestimmen die Methodenauswahl
- Alle drei Methoden haben ihre Vor- und Nachteile
- Den besten Überblick über die Probe liefert die HPLC gefolgt von FT-NIR
- Enzymatik ist sehr spezifisch und gibt keinen Überblick über die Probe
- Die HPLC erzeugt neben einem Fingerprint auch Hinweise auf Weinverfälschung oder Verderbnis, ohne gezielt danach zu suchen

Spezifität der FT-NIR Spektren

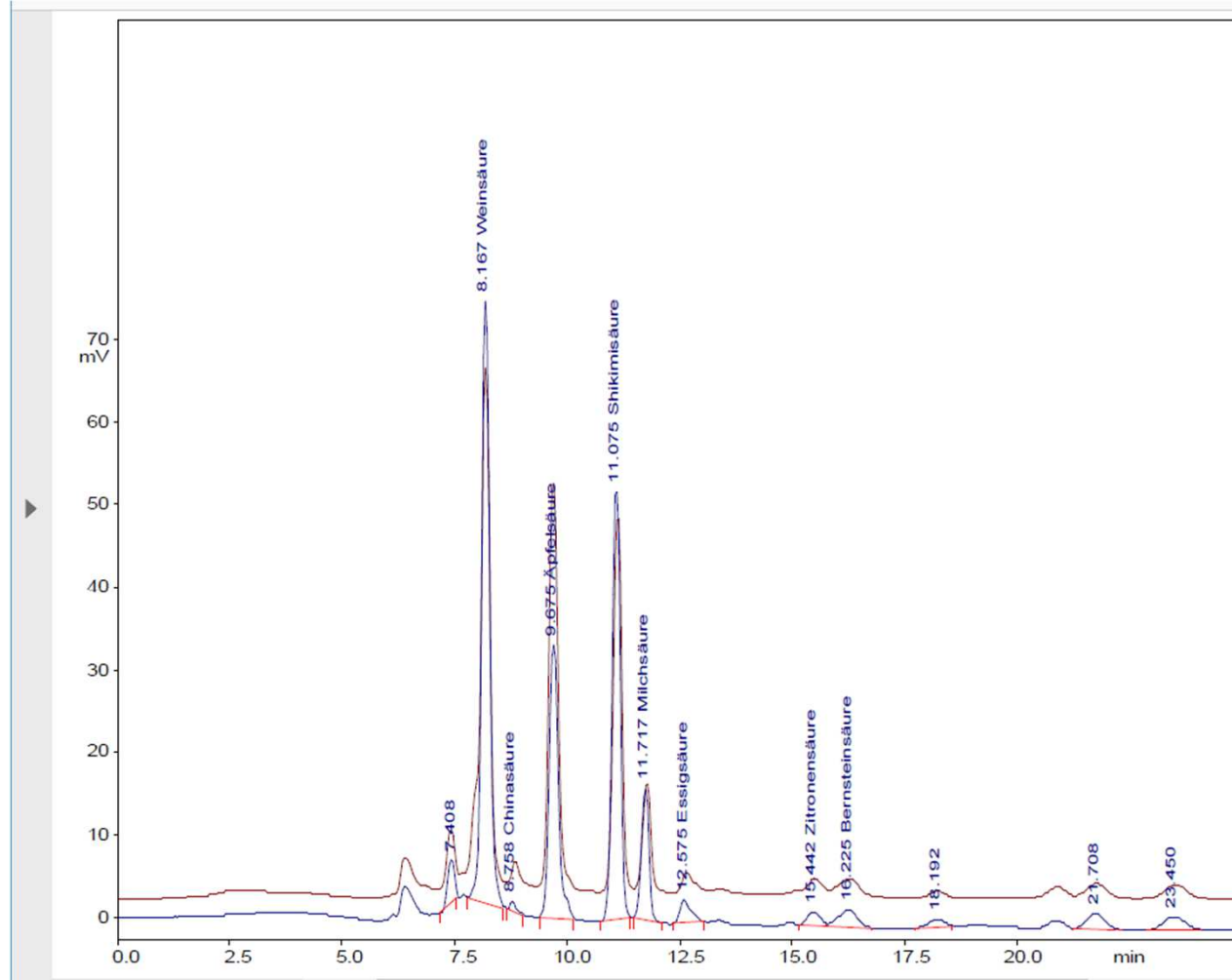
a) Original b) 1. Ableitung c) 2. Ableitung
Unterschiede oder ein Fingerprint sind nicht erkennbar



Säure-Chromatogramme

Müller-Thurgau (blau); M-T + 20% Apfelsaft (rot)

Die Unterschiede sind hier selbst für Experten schwer erkennbar; aber der Apfelsaftzusatz ist neben den Zuckern eindeutig erkennbar; siehe Folie 9.



Diskussion und Erklärungen der Punkte in der Zusammenfassung

- **Zweck und Ziel bestimmen die Methodenauswahl:** Bei Betrieben, die weltweit Weine einkaufen und daraus einen Cuvée erstellen und verkaufen, ist eine komplette Analytik und chemische Untersuchung sowie analytischer „Zerlegung“ unerlässlich. Hier ist ein Fingerabdruck und die chemische Historie durch die HPLC unverzichtbar.
- **Den besten Überblick über die Probe liefert die HPLC gefolgt von FT-NIR**
- **Enzymatik ist sehr spezifisch und gibt keinen Überblick über die Probe:** Die Enzymatik bestimmt z.B. Glucose in jeder Matrix, gibt aber keine Aussage über die Matrix und Herkunft der Probe; z.B. Wein, Abwasser oder Weinessig.
- **Die HPLC erzeugt neben einem Fingerprint auch Hinweise auf Weinverfälschung oder Verderbnis, ohne gezielt danach zu suchen:** Bestimmte Analyten sind Frucht spezifisch wie z.B. Sorbit; aber Wein enthält kein Sorbit.

Diskussion und Erklärungen der Punkte in der Zusammenfassung

- **Den besten Überblick über die Probe liefert die HPLC:** Ein sog. Fingerabdruck zeigt bereits ohne das Zahlenwerk eindeutige Informationen über die Herstellung, Behandlung und Lagerung des Weines
- **Die HPLC erzeugt neben einem Fingerprint auch Hinweise auf Weinverfälschung oder Verderbnis, ohne gezielt danach zu suchen:** Das Problem besteht darin, genügend Erfahrung beim „Lesen“ bzw. bei der Interpretation der Chromatogramme zu entwickeln. Auf der anderen Seite bieten die anderen zwei Methoden keinerlei Möglichkeit zur Überprüfung des Zahlenwerkes (= numerische Analyseergebnisse). Das gilt nicht nur beim Wein, sondern auch bei allen flüssigen Proben wie Fruchtsäfte, Bier etc.

Diskussion und Erklärungen der Punkte in der Zusammenfassung

Visuelle Prüfung der Messergebnisse:

Wie auf Folie 11 zu sehen, sind die **FT-NIR-Spektren** völlig unspezifisch für die Erkennung anderer Analyten bzw. für einen Fingerprint ungeeignet. Sie werden dem Benutzer ohnehin nicht gezeigt; vielmehr entstehen die Ergebnisse durch komplizierte mathematische Berechnungen.

Enzymatik erzeugt nur eine Reaktionskurve für ein bestimmtes Analyt, auf der eine Fälschung bzw. ein anderes Analyt nicht erkennbar wäre. Diese Reaktionskurven sieht man aber im Allgemeinen nicht; die Anlage gibt nur im Normalfall einzelne Ergebniszahlen heraus.