

Weinanalytisches Kolloquium

Nach einjährigem Unterbruch konnte am Freitag, 30. August 2002, das in Zusammenarbeit mit der Hochschule Wädenswil veranstaltete weinanalytische Kolloquium wieder durchgeführt werden. Neben der Auswertung des Ringversuchs standen die neusten Methoden in der Weinanalytik in Theorie und Praxis auf dem Programm.

ROLAND BILL, DANIEL BAUMGARTNER UND FRANCIS HESFORD,
EIDGENÖSSISCHE FORSCHUNGSANSTALT WÄDENSWIL

Es scheint, dass heute dem Qualitätsbewusstsein in der Weinbranche und damit auch der analytischen Kontrolle der Weine eine grosse Bedeutung zugemessen wird. Gegen sechzig TeilnehmerInnen füllten den Hörsaal an der Eidgenössischen Forschungsanstalt Wädenswil (FAW), um sich dank hochkarätigen Referenten über die moderne, ökonomisch wie ökologisch fortschrittliche Weinanalytik zu informieren. Es sind in den letzten Jahren in der Weinanalytik hinsichtlich der Präzision bei den analytischen Bestimmungen, aber auch auf dem Gerätesektor, bedeutende Fortschritte erzielt worden. Grund genug, sich mit diesem Themenkreis auseinander zu setzen.

Auswertung der Ringversuche mit Wein in den Jahren 1994 bis 2002

Die Idee eines Ringversuchs zum Vergleich wichtiger Analysenparameter zwischen einzelnen Labors stammt aus dem Jahre 1993 und wurde 1994 von der FAW in die Praxis eingeführt. Teilgenommen haben damals fünfzehn Betriebe, vorwiegend aus der Ostschweiz. Weitere Ringversuche folgten in den Jahren 1995, 1996 und 1997. Ab 1998 wurde der Laborvergleich zum ersten Mal gesamtschweizerisch, zusammen mit der Forschungsanstalt Changins, durchgeführt. Ab 1999 übernahm die Hochschule Wallis unter der kompetenten Leitung von Carlo Täschler die Organisation und Auswertung, weiterhin in Zusammenarbeit mit den beiden Forschungsanstalten. Am diesjährigen Versuch teilgenommen haben dreissig Prüfstellen.

Anhand der Resultate der Ringversuche lässt sich – wenn auch etwas vereinfacht – zeigen, wie sich die Präzision der Bestimmung einiger Messparameter (Tab. 1) seit der Einführung verändert hat.

Die in der Tabelle angegebenen R-Werte sind mittlere, relative Werte der Vergleichbarkeit zwischen einzelnen Labors in Prozent des Mittelwerts für Weiss- und Rotweine. Sie beziehen sich auf die Messungen in Weinen mit durchschnittlichen Werten für die Einzelparameter. Die Methoden werden in Typus A, B oder C (unsere Zuordnung) unterteilt. Typus A-Methoden lassen sich mit genügender Präzision in Labors durchführen. Typus B-Methoden sind mehr oder weniger befriedigend. Gründe für die relativ grosse Streuung der Resultate zwischen den Labors sind bei B entweder methoden- oder laborbedingt. Häufig sind die Abweichungen

innerhalb eines einzelnen Labors akzeptabel, obwohl es auch hier Ausnahmen gibt. Eine Verbesserung der Situation könnte bei diesen Methoden erreicht werden, wenn das Vorgehen genauer beschrieben und eingehalten würde oder über eine bessere Kontrolle mit Standards. In der Gruppe B fällt auf, dass offensichtlich nur bei der Bestimmung von Calcium ein Fortschritt erzielt werden konnte. Es liegt nun an den Fachleuten, die Methoden zu überprüfen und geeignete Standards einzusetzen. Typus C-Methoden weisen eine solch grosse Streuung zwischen den Labors auf, dass die Frage berechtigt ist, ob es überhaupt einen Wert hat sie auszuführen. Dies wird umso kritischer, je mehr sich der Wert einer Bestimmung der Nachweisgrenze der Methode nähert. Hier müssen entweder sensiblere Methoden herangezogen werden oder es muss auf den Versuch, den Parameter genau zu bestimmen, verzichtet werden. Ein «kleiner als» Wert ist meistens ausreichend.

Das Reflectoquant-System

Mit Spannung erwartet wurde das Referat von Dieter Tanzer, dem «geistigen Vater» des Reflectoquant-Systems. Er liess es sich nicht nehmen, den weiten Weg von Darmstadt, dem Sitz der ehemaligen Firma Merck –

Tab. 1: Vergleich der Präzision zwischen den Labors in den Jahren 1994 und 2002.

Methode	R (1994)	Beurteilung 1994	R (2002)	Beurteilung 2002
pH Wert	4	A	5	A
Alkohol % Vol.	4,6	A	5	A
Spez. Gewicht	0,05	A	0,8	A
Extrakt	–	–	26	A
Glyzerin	15	A	18	A
Kalium	–	–	33	A
Gesamtsäure	12	A/B	9	B
Flüchtige Säure	67	B	98	B
Milchsäure	75	B	47	B
Weinsäure	52	B	33	B
SO ₂ gesamt	–	–	75	B
SO ₂ frei	–	–	60	B
Calcium	172	C	27	B
Eisen	–	–	97	B
Kupfer	–	–	86	B
Zitronensäure	–	–	130	B
Red. Zucker	–	–	170	B
Äpfelsäure	> 100	C	210	C
Glucose	–	–	310	C
Fructose	–	–	220	C

Abb. 1: Das Reflectoquant-System im Praxiseinsatz.



heute VWR International – unter die Räder zu nehmen, um über das kostengünstige Schnellanalysensystem Reflectoquant und seine Anwendung in der Weinanalytik zu sprechen.

Das nach dem Prinzip der Reflektometrie (Remissionsphotometrie) arbeitende Gerät misst exakt das an einem Analysenstäbchen reflektierte Licht. Wie in der klassischen Photometrie kann über die Intensitätsunterschiede von ausgehender und reflektierter Strahlung die Konzentration bestimmter Inhaltsstoffe gemessen werden.

Neu ist diese Messtechnik nicht, denn seit vielen Jahren gehört in der Wasseranalytik ein solches Gerät zum verlässlichen Partner bei der Bestimmung unzähliger Parameter. Seit der Intervitis 2001 in Stuttgart, wo das Reflectoquant mit einer Innovationsmedaille in Gold für den weinanalytischen Einsatz ausgezeichnet wurde, ist das Gerät heute bereits in vielen Weinbaubetrieben, auch in der Schweiz (Vertriebspartner: Firma Baldinger, Fällanden), im Einsatz.

Der Referent beleuchtete zuerst die wichtigen Geräteparameter. Dabei ist das Einlesen und Speichern der Barcode-Streifen, auf denen die gesamten Informationen des jeweiligen Tests gespeichert sind, ebenso sorgfältig auszuführen wie das korrekte Einführen der Teststäbchen in die Messzelle. Heute ist bereits ein breites Spektrum an Testsets für die Weinanalytik im Handel. So können die meisten Parameter wie pH-Wert, titrierbare Gesamtsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, der Anteil an freier schwefliger Säure, der Gesamtzucker (Glucose und Fructose) oder die Glucose auf einfache Weise bestimmt werden. Weitere Testkits zur Bestimmung der Ascorbinsäure sowie einiger Anionen und Kationen sind ebenfalls erhältlich. An der Methode zur schnellen Bestimmung des Alkoholgehalts wird noch gearbeitet. Was nach wie vor fehlt und sicher für jeden Weinbauern von Interesse wäre, ist die Bestimmung der flüchtigen Säure.

Die auf enzymatischer wie chemischer Messmethodik beruhenden Bestimmungen wurden in Deutsch-

land von renommierten Instituten überprüft. Vor allem in der Probenvorbereitung, wie etwa beim Entfärben der Rotweine mit Aktivkohle, sind noch Verbesserungen notwendig. Aus diesem Grund werden vom Hersteller der Praxis fortlaufend Applikationsnotizen zur Verfügung gestellt, die auch über die Internetadresse www.merck.de abzurufen sind.

Erste Erfahrungen mit dem Reflectoquant-System im weinanalytischen Labor (Abb. 1) der FAW haben gezeigt, dass die erhaltenen Werte durchaus zuverlässig sind. Jeder einzelne Test beruht natürlich auf einem mit einer offiziellen Methode bestimmten Referenzwert. Wie im ersten Teil des weinanalytischen Kolloquiums von Carlo Täschler mit der Auswertung des Ringversuchs gezeigt wurde, bestehen hinsichtlich einiger Parameter, bestimmt in unterschiedlichen Labors mit unterschiedlichen Methoden, doch relativ beträchtliche Streuungen. Es darf daher vom Reflectoquant-System ebenfalls keine absolute Genauigkeit auf zwei Stellen nach dem Komma erwartet werden. Die Messgenauigkeit für die meisten Parameter liegt im Bereich von +/- 10 Prozent.

Die praktische Vorführung im Labor hat bewiesen, dass die gemessenen Werte (Tab. 2) die Ansprüche an eine Schnellmethode erfüllen. Voraussetzung ist, dass die analytisch relevanten Kriterien beachtet werden. Kellerrkalte Weinproben führen dabei ebenso zu falschen Resultaten wie Messungen bei hochsommerlichen Raumtemperaturen über 30 °C. Verdünnungen müssen exakt sein, Störeinflüsse von Farbe und Fremdstoffen sind zu vermeiden. Bei der Bestimmung der Gesamtsäure ist auf das Entgasen der Weine zu achten. Unvollständiges Austreiben der Kohlensäure wie etwa durch Ultraschallbehandlung führt zu höheren und somit falschen Resultaten. Wer allerdings bereit ist sich mit dem System intensiv zu beschäftigen, das Gerät in gereinigtem Zustand aufbewahrt, die Teststreifen bei den vorgeschriebenen Temperaturen (Kühlschrank) lagert und sich bei der Probenvorbereitung an die weinspezifischen Vorschriften hält, dürfte sich nicht nur über das Reflectoquant-Gerät, sondern auch über zuverlässige Resultate freuen.

FTIR – modernste Analytik

Die beiden Referenten, Kay Pfluger (Schenk S.A.) und Daniel Baumgartner (FAW), gaben einen kurzen Überblick über die Technik der FTIR-Spektroskopie und zeigten anhand praktischer Beispiele aus ihren Labors, wie dieses schnelle und umweltschonende Verfahren für die Routineanalytik von Hauptkomponenten in Traubenmost und Wein eingesetzt werden kann. Alle wichtigen Parameter für die Qualitätsbeurteilung des Traubenguts oder für die Prozesskontrolle während der Vinifikation und des Weinausbaus werden innerhalb von zirka zwei Minuten ermittelt. In den letzten zwei Jahren ist die Liste der verfügbaren Parameter kontinuierlich erweitert worden. Im Traubenmost gehören dazu Mostgewicht, pH-Wert, Gesamtsäure, Äpfel- und Weinsäure, Glucose und Fructose sowie mit noch nicht ganz befriedigender Genauigkeit die Formolzahl. Die Liste der kalibrierten Parameter für Weine ist in Tabelle 3 zusammengestellt. Bei aller Begeisterung für die Effizienz der Analyse und

Tab. 2: Messwerte eines Referenzweins (Titruvin, France) mit dem Reflectoquant-System.

Parameter	Einheit	Sollwert	Reflectoquant		Bemerkungen
			1. Best.	2. Best.	
ph-Wert		3,7	3,8	3,9	Entfärbung mit Aktivkohle
Titrierbare Gesamtsäure	g/l WS	4,8	4,4	4,5	Entgasung!
Weinsäure	g/l	0,89	0,5	0,6	Entfärbt mit Aktivkohle
Äpfelsäure	g/l	1,05	1,08	1,21	1:100 verd./nicht entfärbt
Gesamt-Zucker (Gluc. + Fruct.)	g/l	4,5	5,3		1:10 verd./entfärbt A-Kohle

die Qualität der erzielten Resultate wurde aber auch auf die Grenzen dieser Technik hingewiesen. Zum einen ist die hier beschriebene Anwendung der FTIR-Technik ein indirektes Analyseverfahren: Die Zahlenwerte für die einzelnen Parameter werden mit Hilfe einer Kalibrierung von sehr vielen Referenzproben rechnerisch ermittelt. Zum andern sind Stoffe mit einer Konzentration unter 0,2 g/l nicht mit genügender Genauigkeit kalibrierbar. Die zwei von den Referenten vorgestellten Praxisbeispiele zeigen aber, dass diese Technik durchaus ihren Platz in der Routineanalytik haben kann.

Traubenmostanalyse mittels FTIR

Seit drei Jahren werden an der FAW die Traubenmoste auch mit dem FTIR-Gerät Winescan der Firma Foss Electric analysiert und für die wichtigsten Mostparameter kalibriert. Für alle Hauptkomponenten im Traubenmost liegen heute Kalibrationen mit guter Übereinstimmung zwischen FTIR- und Referenzwert vor. Abbildung 2 zeigt dies am Beispiel des Mostgewichts. Über die neu auf den Markt gebrachte Option «Grapescan» konnten die Referenten noch keine Erfahrungen weitergeben. Sie soll durch Einbezug von so genannten Gesundheits-Indizes (Botrytisbefall, Essigfäule, Gärungsaktivität) eine verbesserte Beurteilung der Mostqualität bieten und damit dem Kellermeister einen Hinweis auf allfällig nötige kellertechnische Massnahmen geben. Allerdings wird die Richtigkeit dieser Indexwerte in der Fachwelt noch kontrovers diskutiert.

Einsatz der FTIR in der Weinanalytik

Die Ausführungen von Kay Pfluger boten einen guten Einblick in die Anwendungsmöglichkeiten der FTIR-Technik in der Weinroutineanalytik. Für die zirka 17'000 Analysen pro Jahr habe sich der zusätzliche Aufwand für eigene Kalibrationen der Firma Schenk S.A. gelohnt: Die anfallenden Proben passen so optimal zum Set der zur Kalibration verwendeten Weine. In Tabelle 3 sind die zur Zeit verfügbaren Parameter mit ihren Eckdaten zusammengestellt. Wesentlich weniger Aufwand für die Etablierung eines FTIR-Systems muss aufgewendet werden, wenn die kommerziell erhältlichen Kalibrationen verwendet werden. Diese müssen mit lediglich zirka einhundert Proben an die lokalen Gegebenheiten

Tab. 3: Auswahl kalibrierter Parameter für die Weinanalytik.

(Angaben von Kay Pfluger, Schenk S.A.)

Parameter	Einschränkung	Standardabweichung zum Referenzwert
Alkohol		0,06 % Vol.
Äpfelsäure	> 0,3 g/l	0,2 g/l
Bernsteinsäure	> 0,3 g/l	0,07 g/l
Butandiol	> 0,3 g/l	0,07 g/l
Dichte		0,0009
Essigsäure	> 0,2 g/l	0,04 g/l
Extrakt	> 0,3 g/l	0,3 g/l
Fructose	> 0,3 g/l	0,2 g/l
Gesamtsäure		0,07 g/l
Glucose	> 0,3 g/l	0,3 g/l
Glycerin	> 0,4 g/l	0,2 g/l
Milchsäure	> 0,3 g/l	0,08 g/l
pH-Wert		0,036
Weinsäure		0,16 g/l
Zitronensäure	> 0,5 g/l	

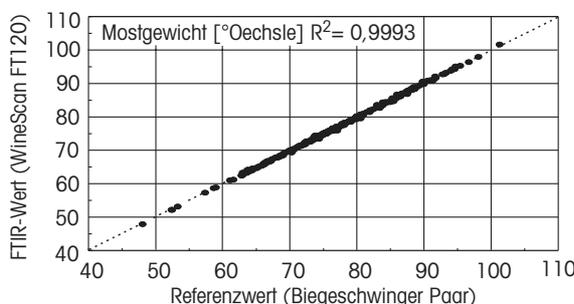


Abb. 2: Vergleich der FTIR-Kalibration «TM-FAW2» mit der Referenzanalyse des Mostgewichts (Biegeschwinger Paar).

(Weintypen, Sortenspiegel etc.) angepasst werden. Diese Produktabhängigkeit der Kalibrationen (d.h. Messfehler bei speziellen Weinen) ist neben den relativ hohen Anschaffungskosten des Geräts einer der grössten Nachteile der FTIR-Technik. Sie eignet sich deshalb wohl nur für Labors mit sehr grossem Probenvolumen und entsprechender Ausrüstung für eine zuverlässige Referenzanalytik. Die Erfahrungen bei Schenk S.A. haben aber gezeigt, dass sich der Winescan – einmal etabliert – für eine schnelle Wareneingangskontrolle von Most und Wein sowie für eine effiziente Produktionskontrolle an jedem Punkt der Verarbeitungskette (Gärung, BSA, Abfüllung, Lager) bestens eignet. Durch die simultane Bestimmung aller Parameter in kürzester Zeit und die dadurch zusätzlich gewonnene Information wird eine verbesserte Überwachung der Produkte und damit eine effizientere Qualitätssicherung erreicht.

RÉSUMÉ

Colloque sur l'analytique du vin

Dans le cadre de la présentation régionale des résultats de l'essai interlaboratoires des analyses du vin qui est réalisé chaque année par la haute école valaisanne (HEV), la Station fédérale de recherches à Wädenswil (FAW) a organisé en collaboration avec la haute école de Wädenswil un colloque sur l'analytique du vin. Les exposés présentés dans ce contexte étaient centrés sur les méthodes analytiques les plus récentes et les plus novatrices pour la détermination rapide et précise des principales substances contenues dans le vin. Tandis que l'analytique avantageuse et rapide au moyen du système Réflektoquant convient avant tout pour l'application dans les caves, la méthodique de l'IFTR relativement coûteuse sera tout à fait à sa place dans les grandes exploitations avec un grand volume d'analyses à effectuer. L'échange d'expériences a montré que dans l'analytique traditionnelle du vin comme dans celle qui fait appel aux méthodes modernes, il reste encore pas mal de travail à accomplir, surtout au niveau de la préparation des échantillons, jusqu'à ce que les mesures puissent être effectuées avec la précision requise dans tous les laboratoires.