

Authentizitätsbewertung des Glycerins aus Wein

Jochen Jung

Institut für Lebensmittelchemie
J.W. Goethe-Universität Frankfurt/Main



Jena 10. Oktober 2005



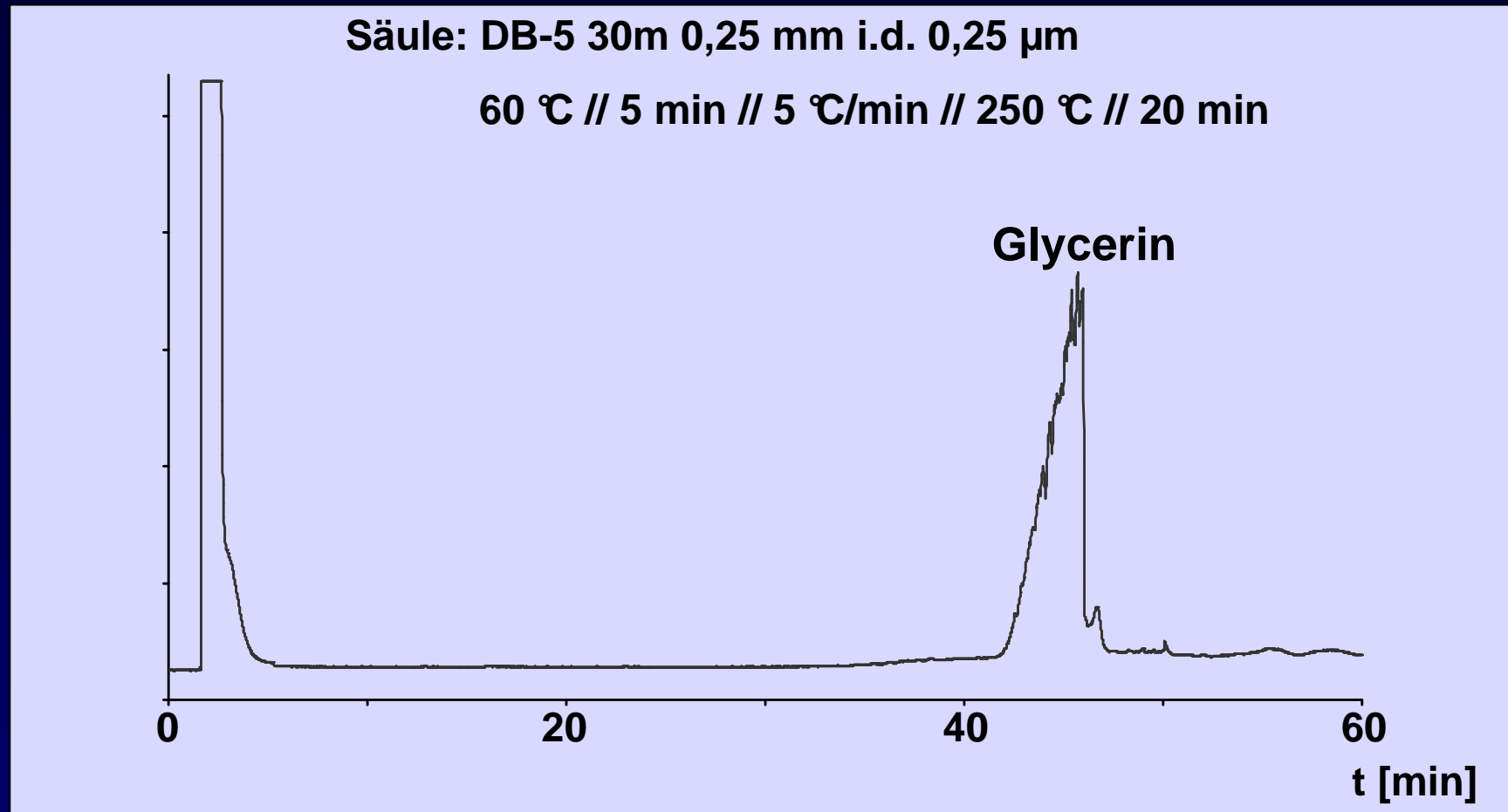
Übersicht

- **Bedeutung des Glycerins im Wein**
- **Analysenmethode**
- **Ergebnisse GC-C/P-IRMS Messungen**
- **Gärversuche**
- **Zusammenfassung**

Bedeutung des Glycerins

- Wichtig(st)es Nebenprodukt alkohol. Gärung
- Bedeutender Weininhaltstoff
- Körper des Weines
- Seit jeher Authentizitätsparameter für Wein (Glycerinzusatz, Weinkennzahlen)
- Produkt der Edelfäule (*Botrytis cinerea*)

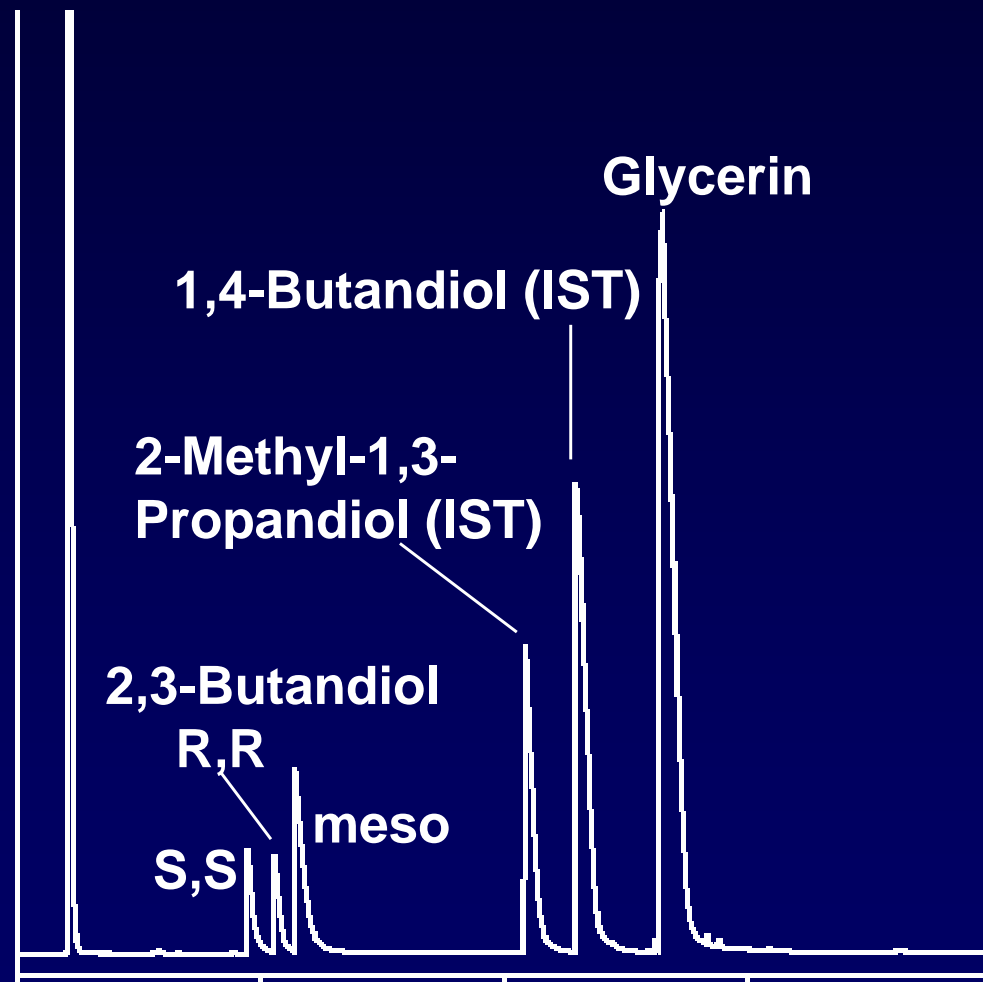
Glycerin und Gaschromatographie ?



Glycerin und Gaschromatographie ?

- **GC-Säule:**
2,3-Diacetyl-6-*tert.*butyldimethylsilyl- β -cyclodextrin
(50% in OV1701, DiAc- β)
30m x 0.25 mm i.d. Film 0.25 μ m
- **Injektor:**
split Injektion bei 250 °C
- **Temperaturprogramm:**
100 °C // 3 min // 5 °C/min // 220 °C // 20 min

Glycerin und Gaschromatographie !



Aufarbeitung



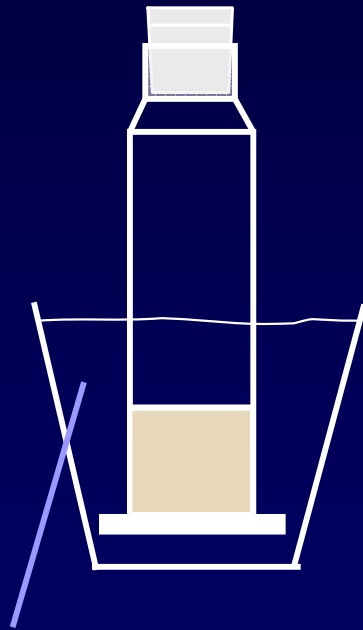
10 ml Wein + IST

5 g BaOH + 10 g Seesand

30 s kräftig schütteln

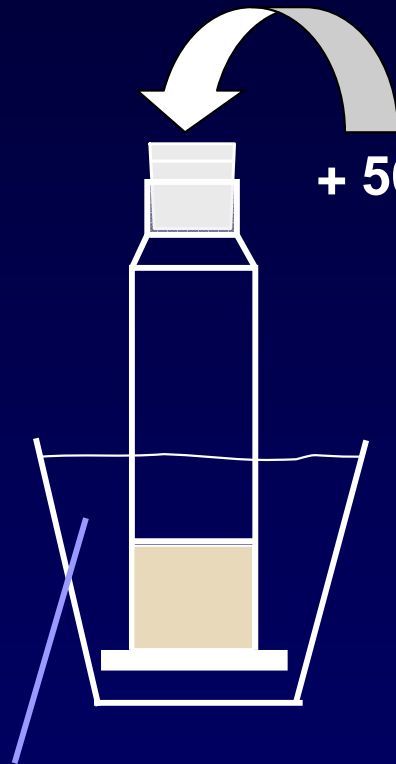
weitere 5 min mehrmals schütteln

Aufarbeitung



Wasserbad 45 °C

Aufarbeitung



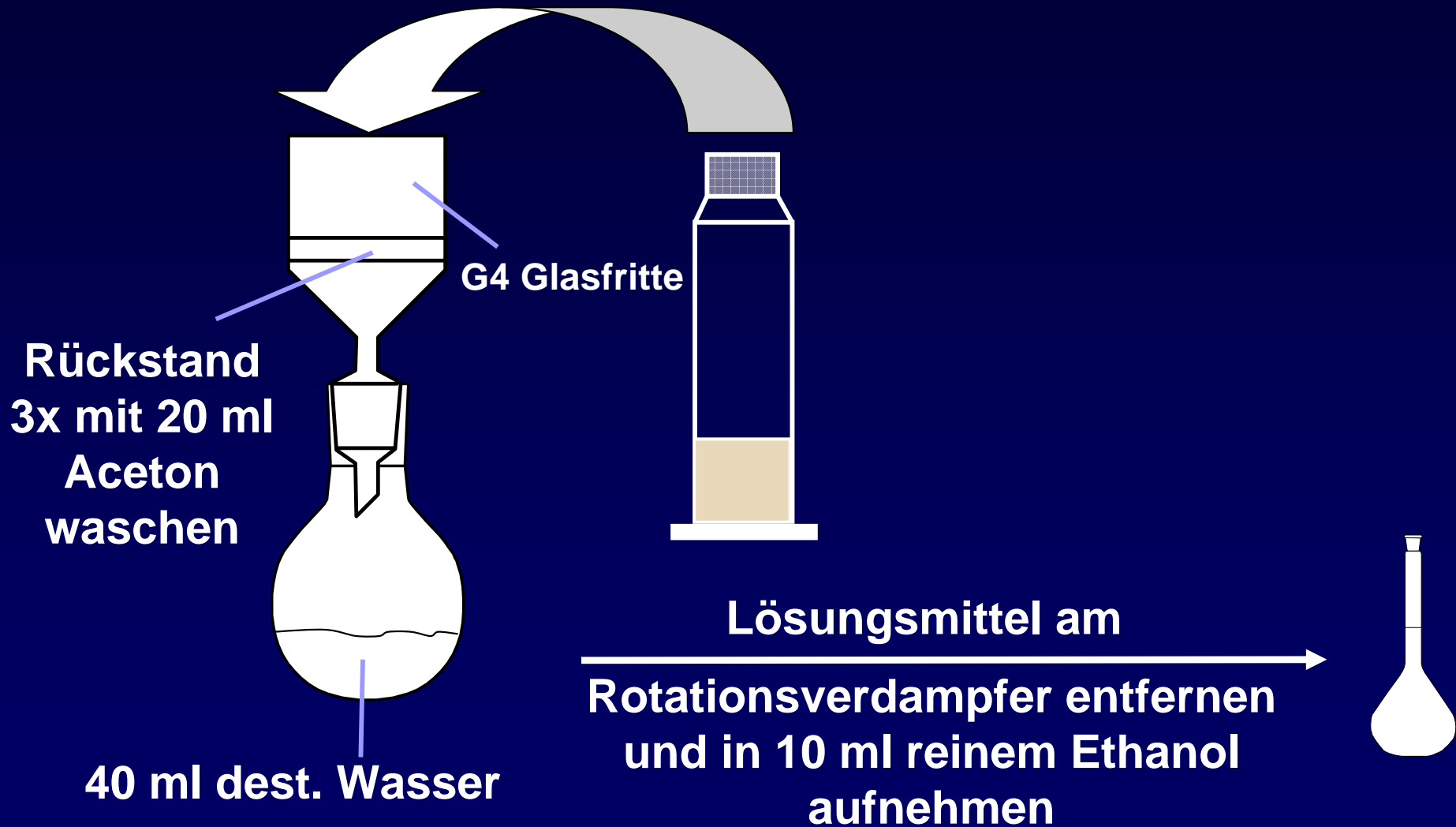
+ 50 ml Aceton

30 s schütteln

5 min bei 45 °C temperieren
jede Minute 1x schütteln

Wasserbad 45 °C

Aufarbeitung



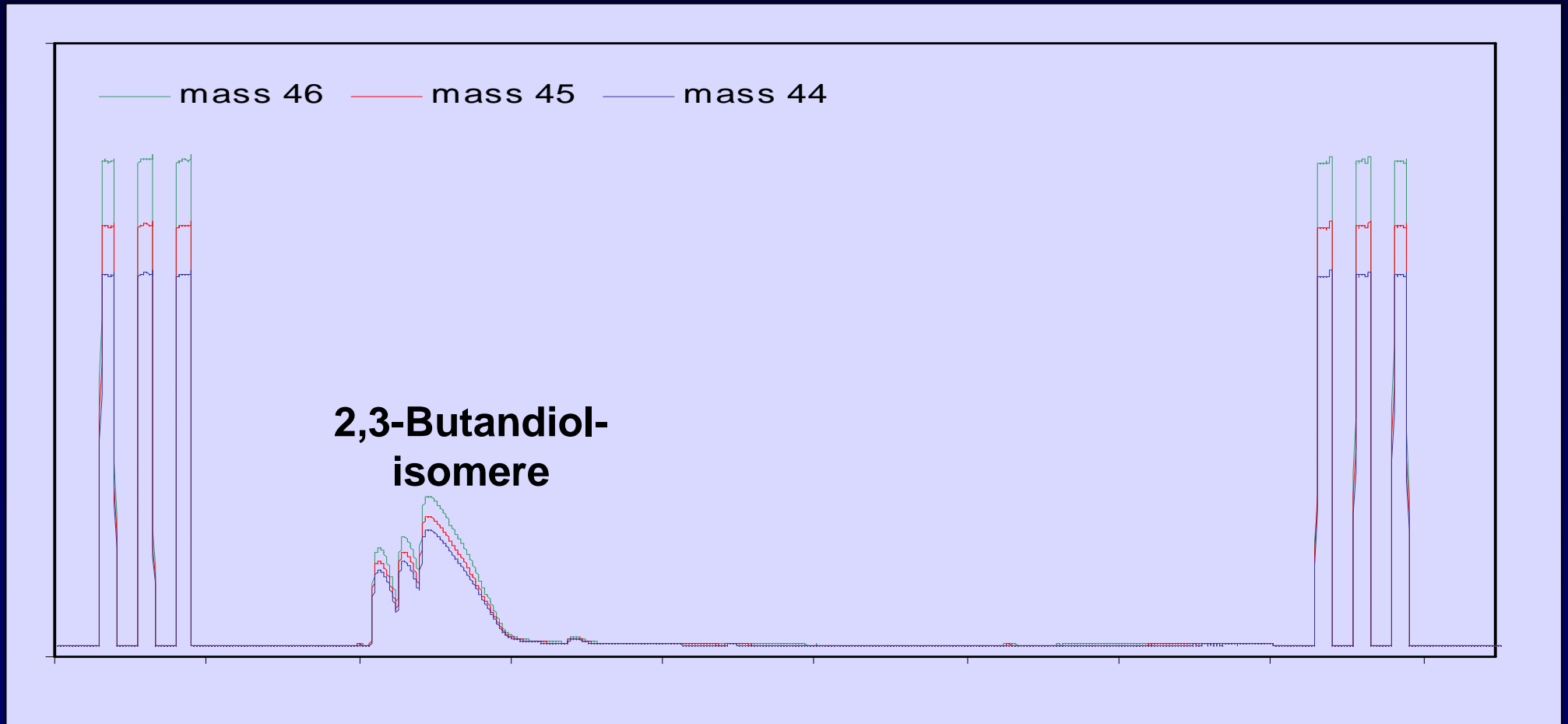
Isotopendiskriminierungs- freie Aufarbeitung ?

- Herstellung eines „Modellweines“ aus Glycerin, Butylenglykol, 1,4-Butandiol (IST), 2-Methyl-1,3-Propandiol (IST) in 10% Ethanol
- Extraktion des Glycerins
- GC-C/P-IRMS Messungen des extrahierten Glycerins
- Vergleich der Isotopenwerte vor und nach der Extraktion

Isotopendiskriminierungs- freie Aufarbeitung

	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ [‰] Stabw. < 0,3		$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ [‰] Stabw. < 0,8	
	vor	nach	vor	nach
	Extraktion		Extraktion	
Glycerin	-28,45	-28,44	22,5	22,3
1,4-Butandiol	-21,72	-21,69	7,2	6,8
2-Me-1,3- Propandiol	-24,67	-24,66	12,1	12,6

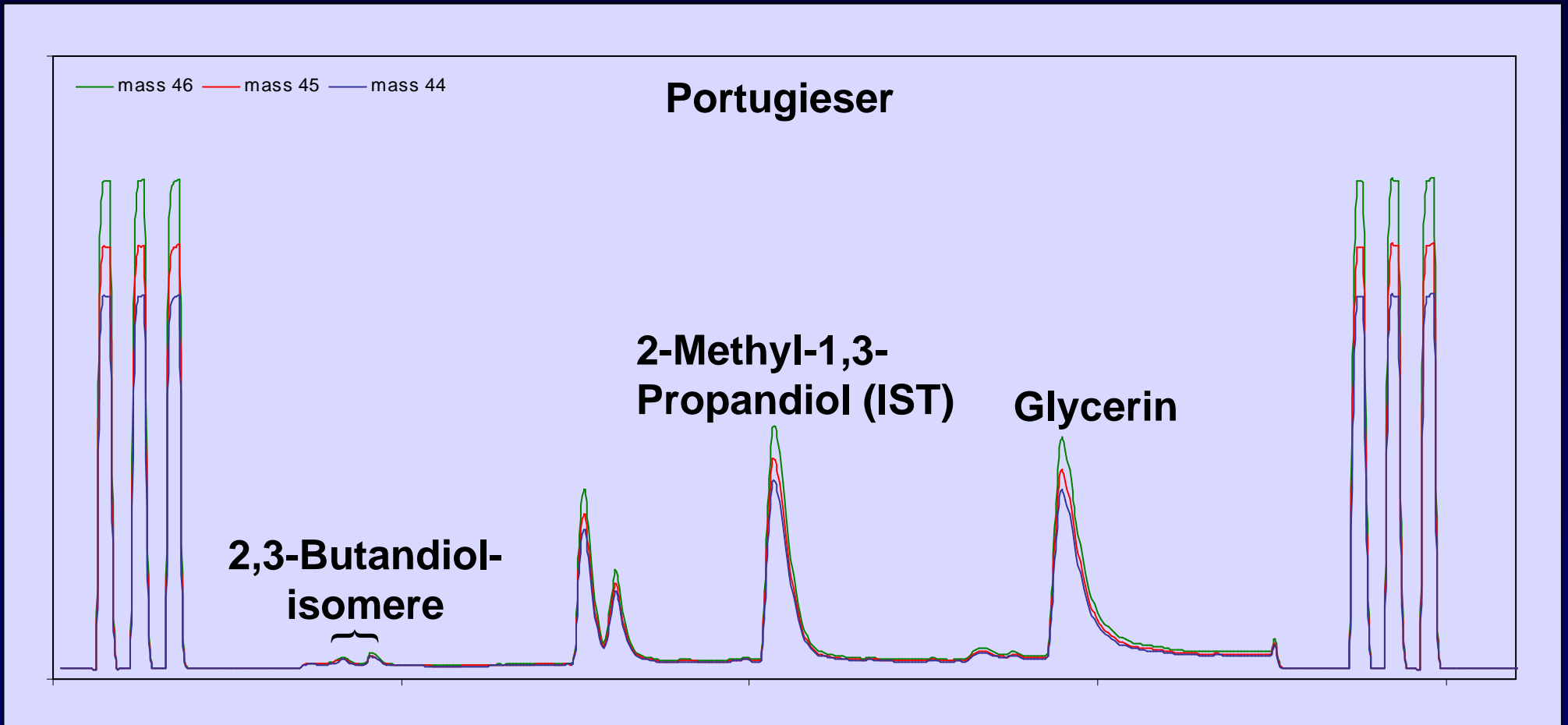
Butandiol - GC-C-IRMS



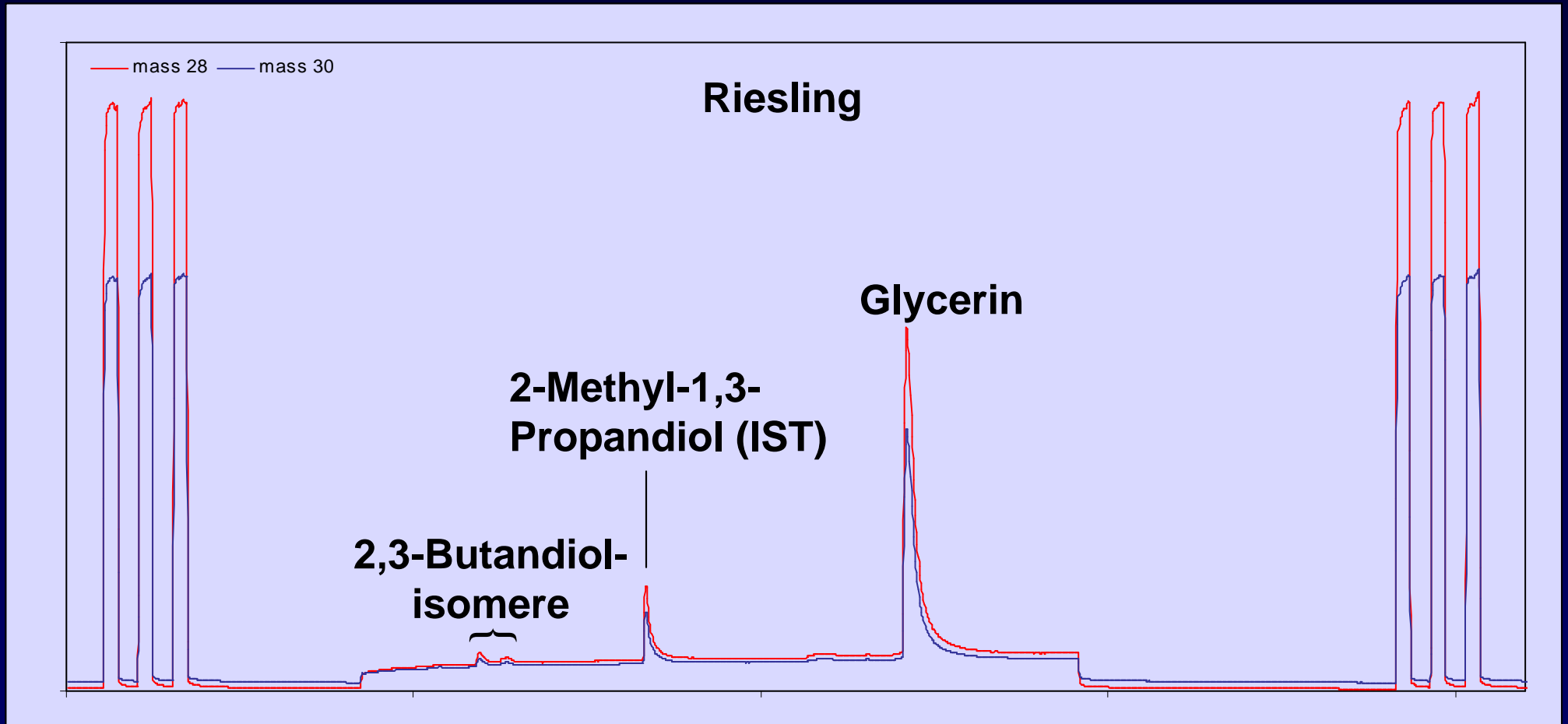
Proben

- **61 Weine verschiedener Jahrgänge und Rebsorten**
- **Weine zum Teil mit Saccharose angereichert**
- **Glycerin unterschiedlicher Herkunft**

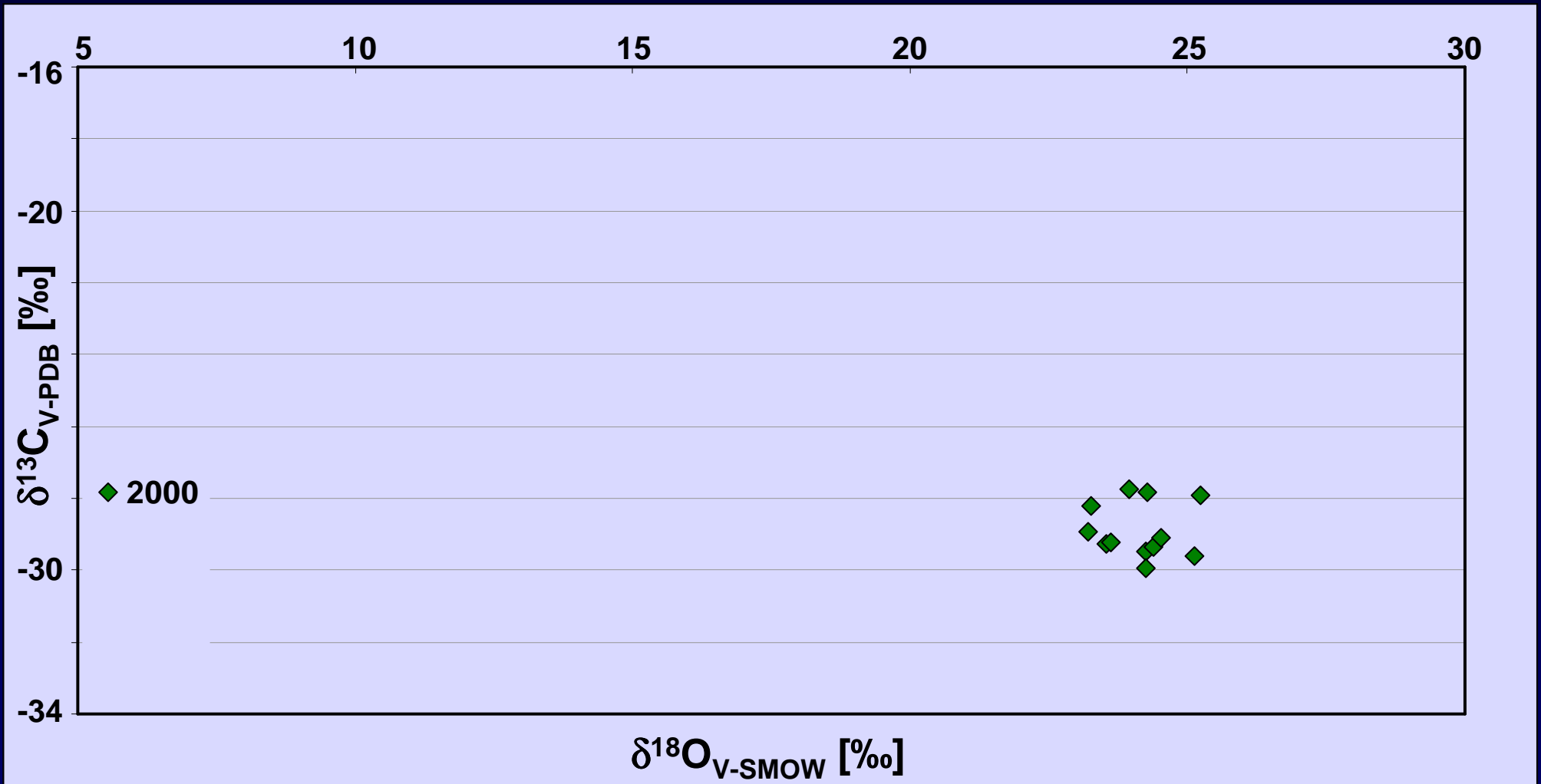
GC-C-IRMS



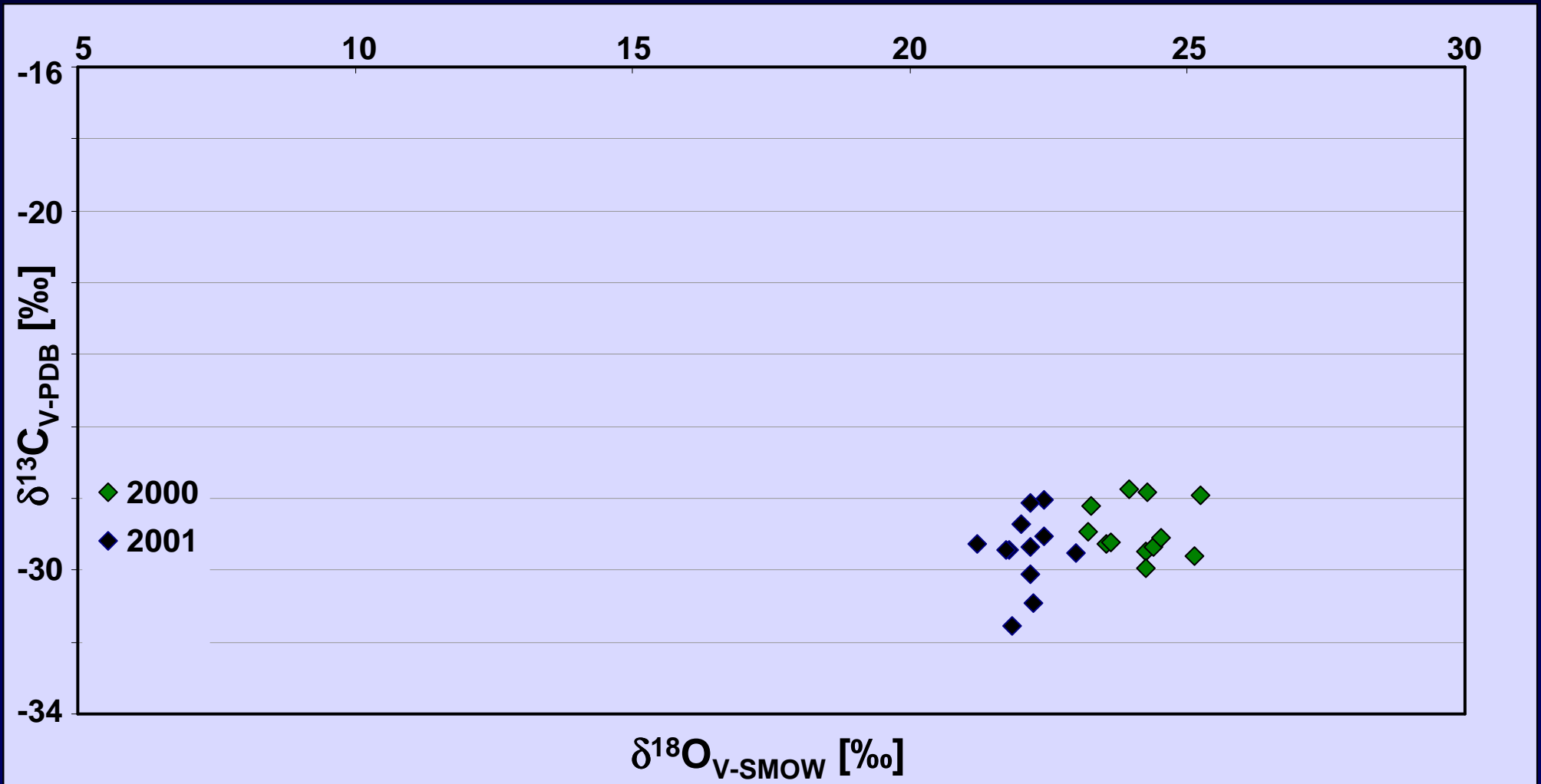
GC-P-IRMS



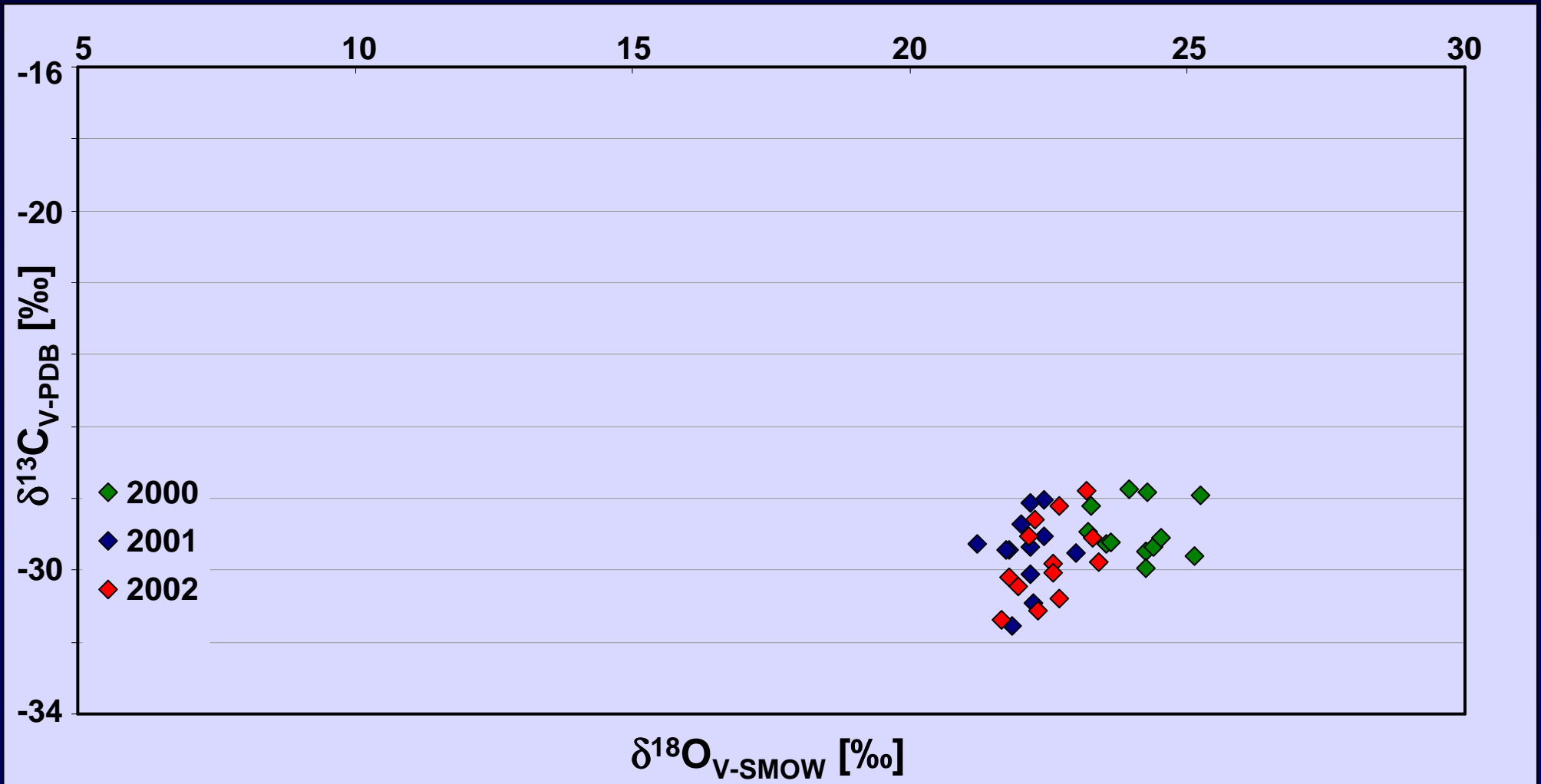
Glycerin - $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$



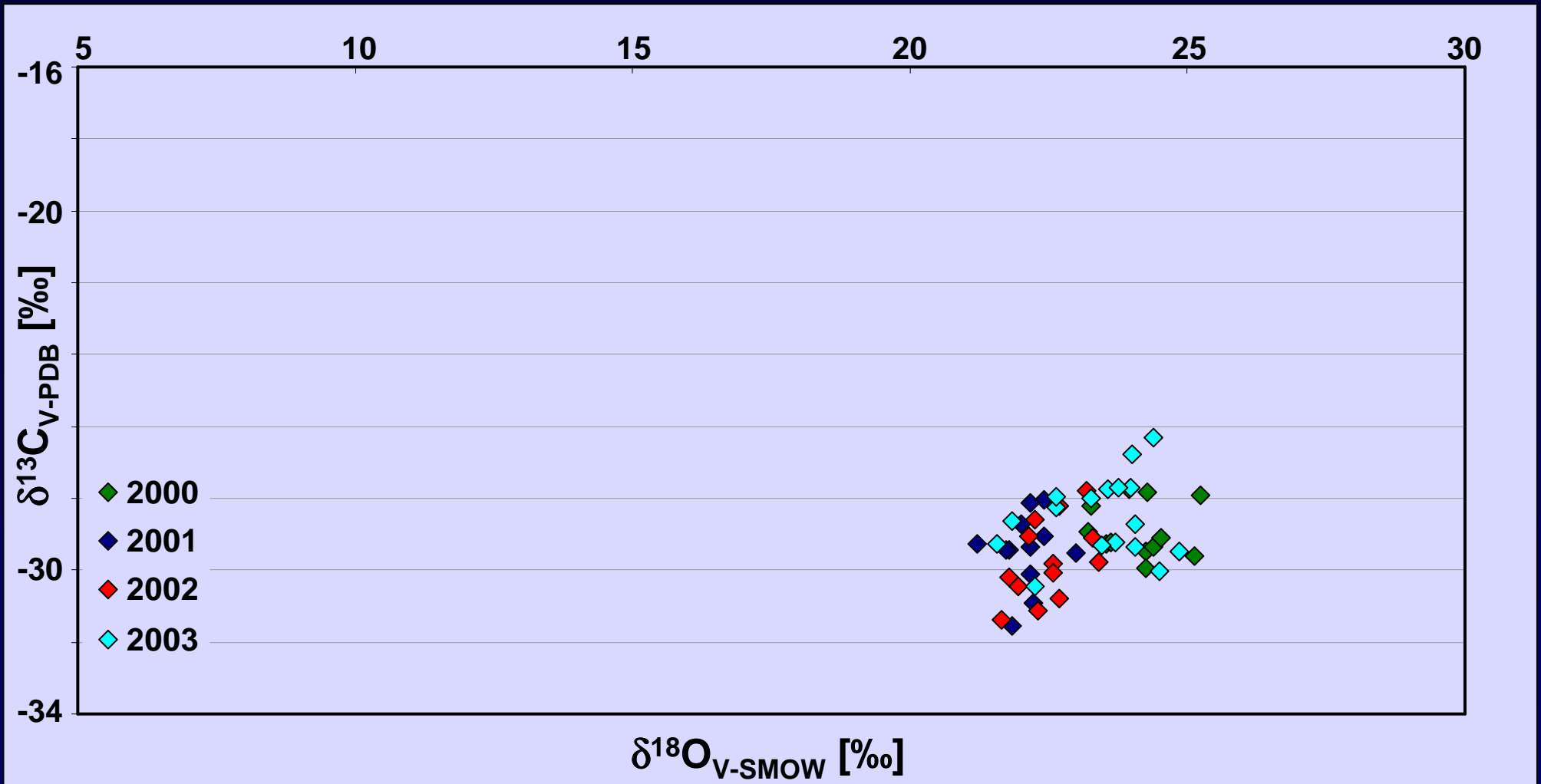
Glycerin - $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$



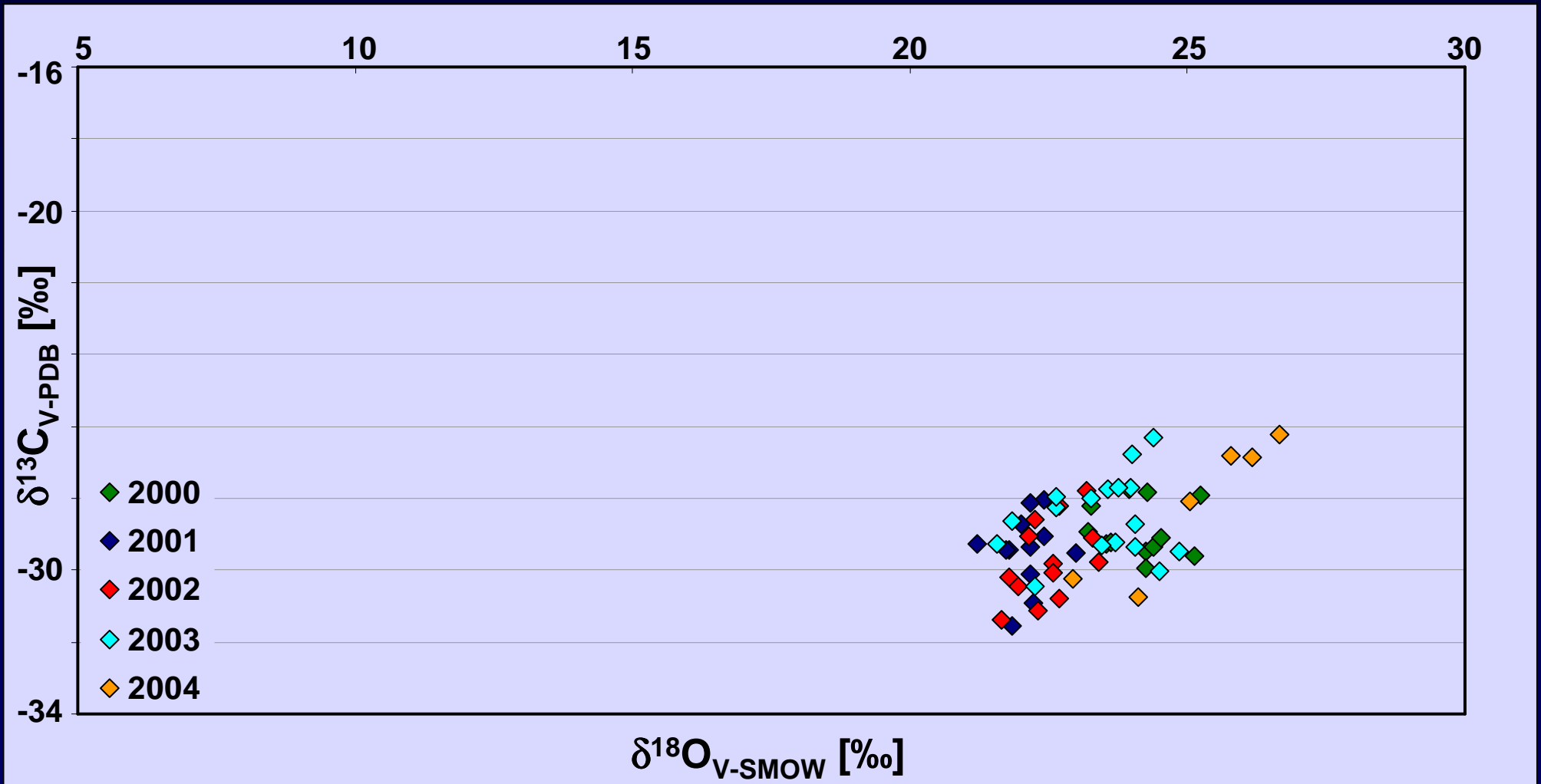
Glycerin - $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$



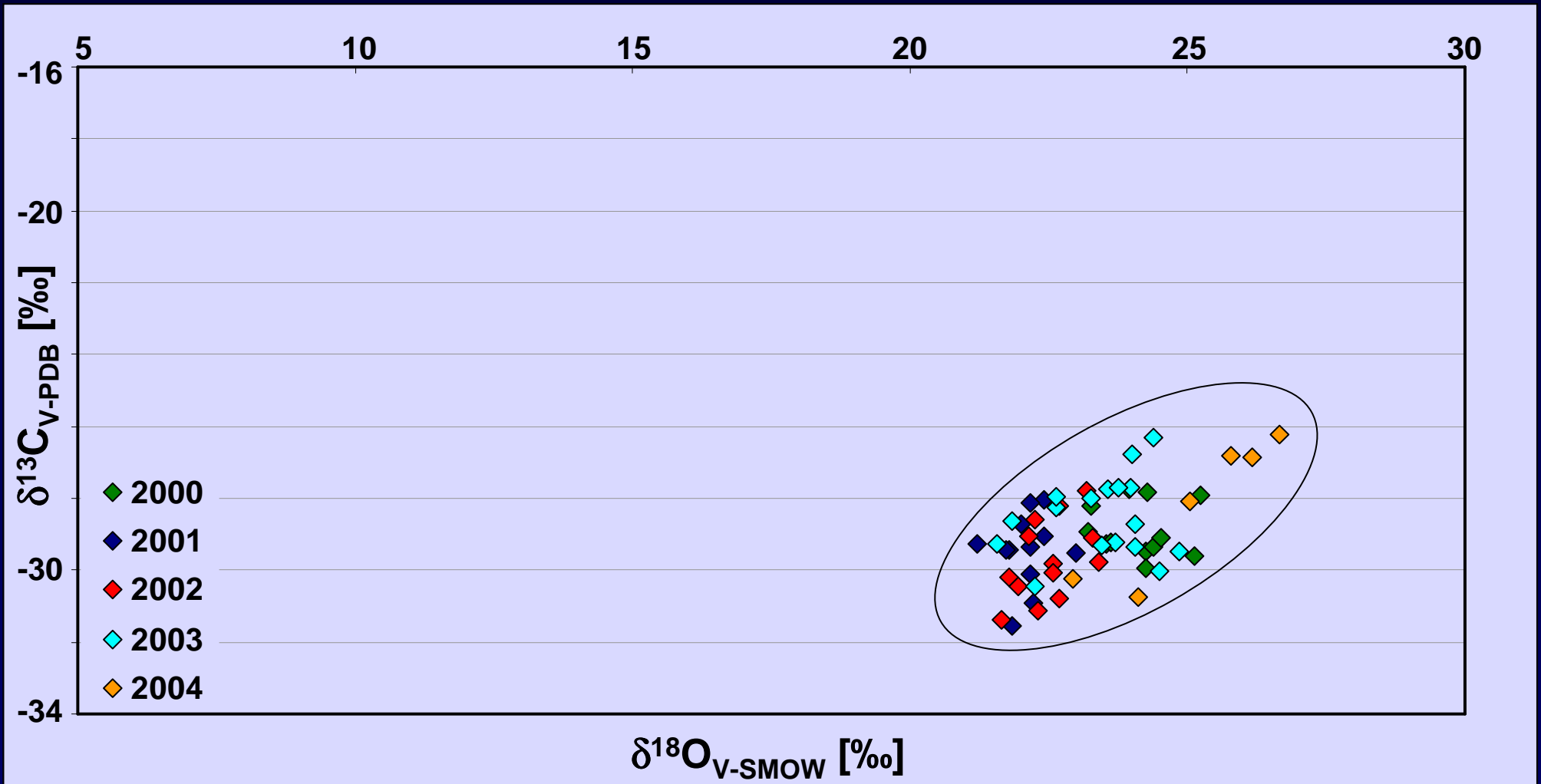
Glycerin - $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$



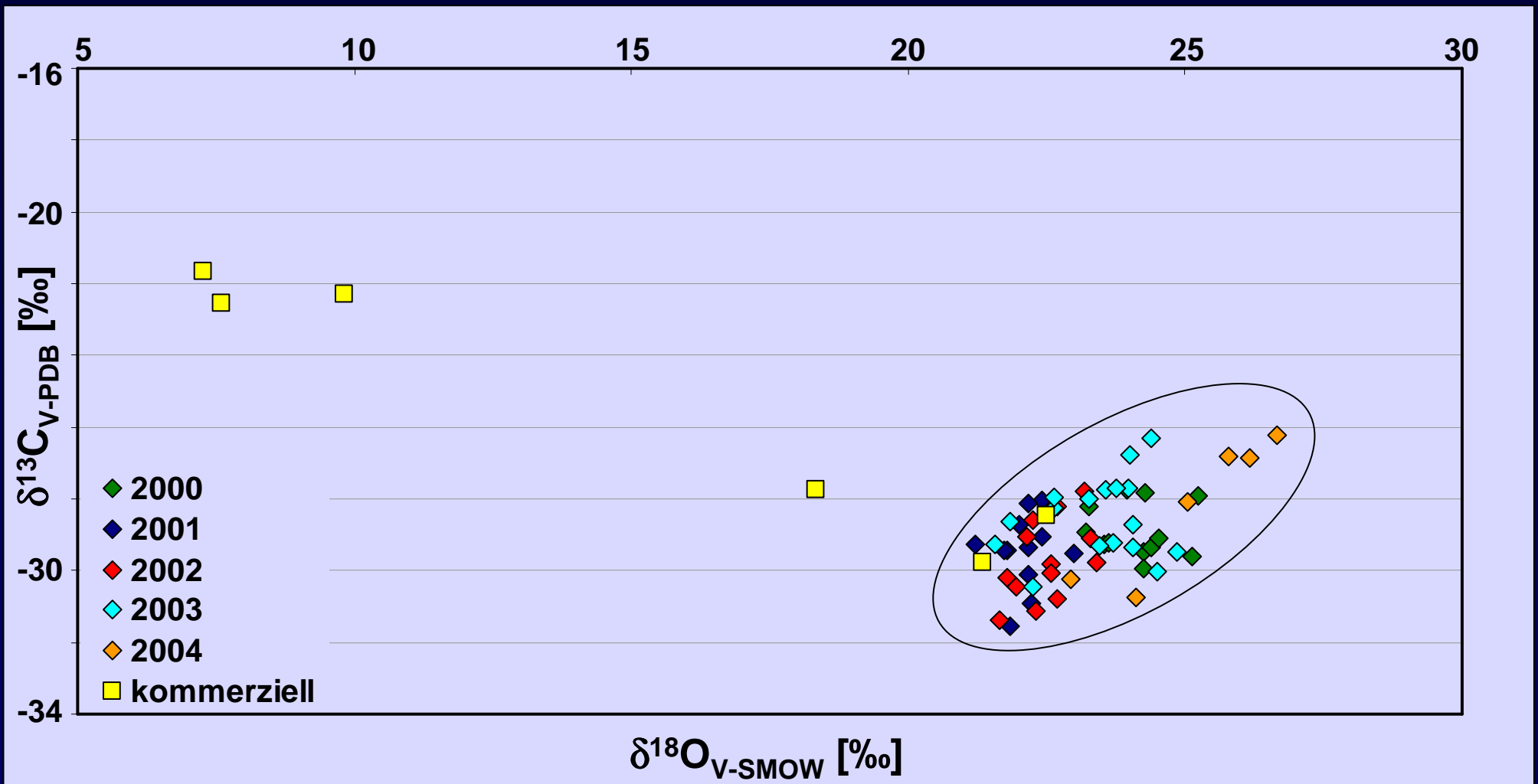
Glycerin - $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$



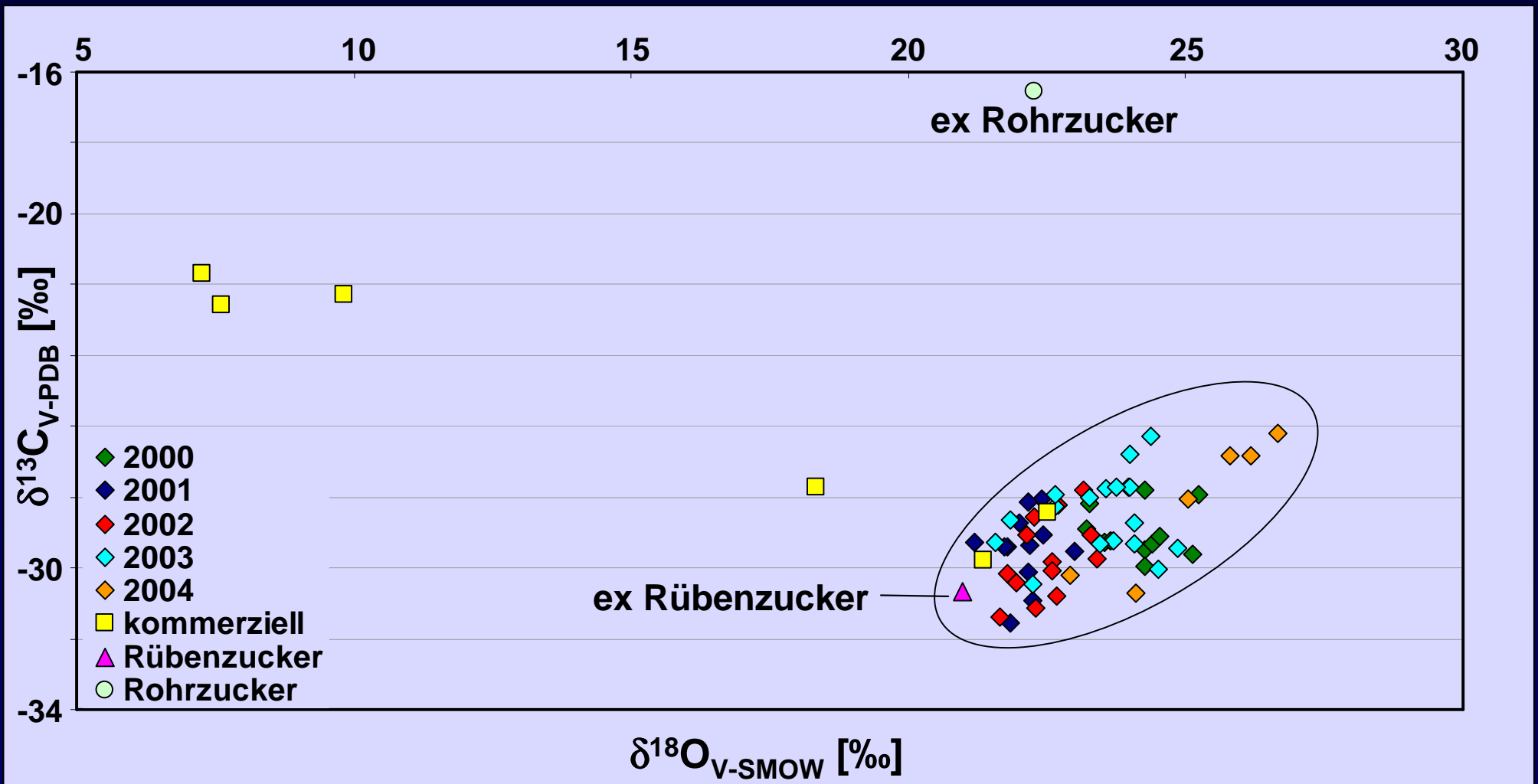
Glycerin - $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$



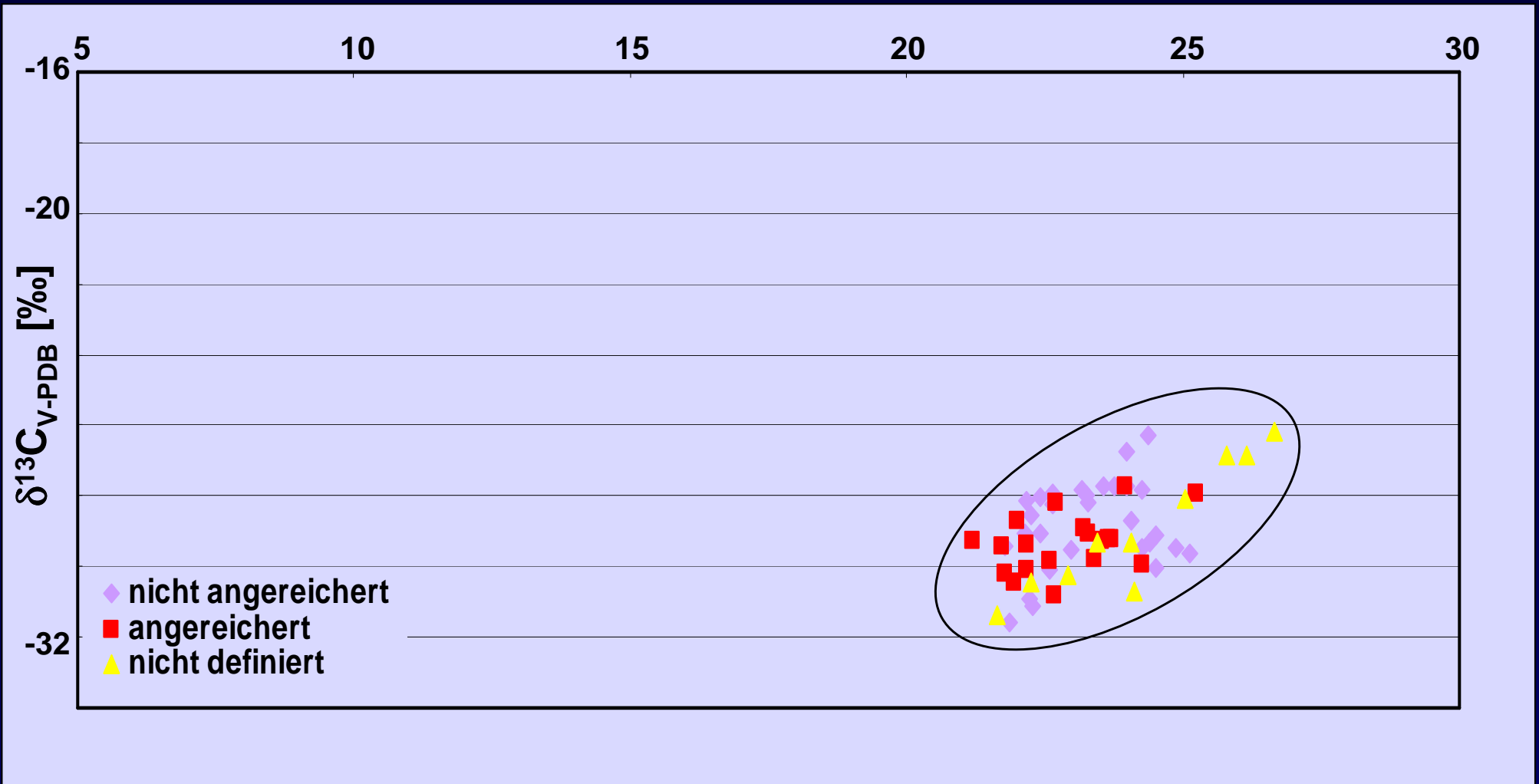
Glycerin - $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$



Glycerin - $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$



Vergleich Anreicherung



Gärversuche

- Traubensäfte, selbst vergoren mit verschiedenen Reinzuchthefen
- Glycerin aus Vergärung von Rohr- und Rübenzucker mit Wasser unterschiedlicher Herkunft

Gärversuche

- Vergärung von 100 g Rohr- und Rübenzucker (rein & in Mischungen) jeweils 500 ml Wasser & 25 g Hefe
- 3 Traubensäfte (Dunkelfelder, Rotberger, weiß) mit Hefe (25 g)
- Rotberger mit 3 verschiedenen Reinzuchthefen (Sherry, Portwein, Steinberg)

Gärversuche mit verschiedenen Reinzuchthefen

Hefe	Traubensaft var. Rotberger	
	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ [‰]	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ [‰]
Portwein	24,7	-28,3
Sherry	25,5	-28,5
Steinberg	25,4	-28,1

Vergleich Reinzucht- mit Bäckerhefe

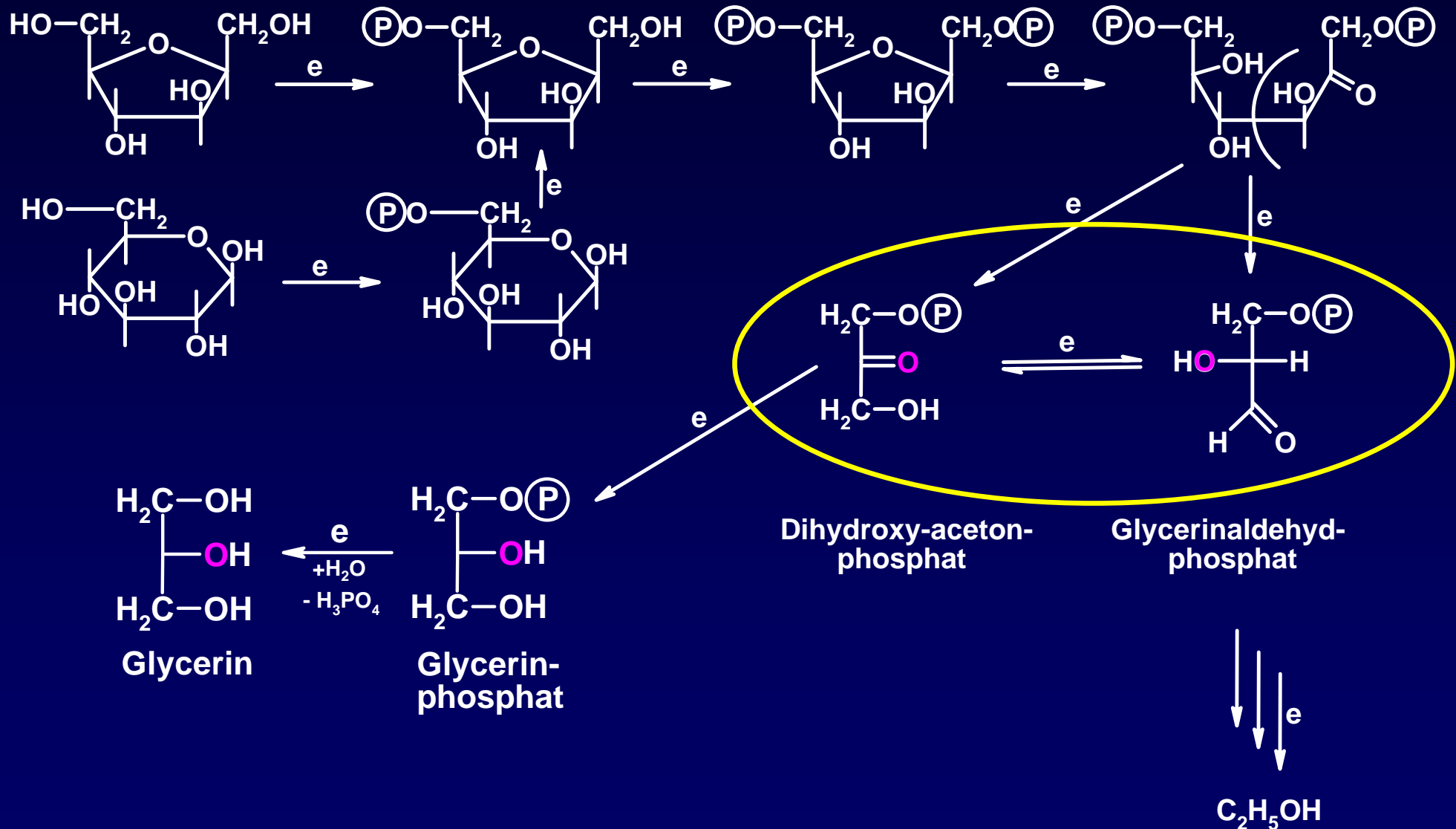
Hefe	Traubensaft var. Rotberger	
	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}} [\text{‰}]$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} [\text{‰}]$
Portwein	24,7	-28,3
Sherry	25,5	-28,5
Steinberg	25,4	-28,1
Bäckerhefe	22,5	-29,1

Rohr – und Rübenzucker

$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ -Werte

	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ [‰]	Stabw [‰]	berechnet
Rohrzucker	-16,6	0,11	----
Rübenzucker	-30,7	0,07	----
Rübe : Rohr 50:50	-23,7	0,14	-23,6
Rübe : Rohr 80:20	-27,7	0,16	-27,9
Rübe : Rohr 90:10	-29,1	0,14	-29,3

Glycerinbildung



Gärversuche mit verschiedenen Wässern

Wasser Herkunft	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}} [\text{‰}]$		
	Glycerin ex Rohr- zucker	Glycerin ex Rüben- zucker	Wasser
Hunsrück	22,5	20,2	-10,9
Frankfurt / Main	22,3	21,0	-11,2
Mainfranken	21,8	19,2	-12,2

Anreicherungsversuch

- Traubensaft var. Rotberger, vergoren nach Anreicherung mit H_2^{18}O
- Kontrolle ohne Anreicherung

	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$
	[‰]	
Angereichert mit H_2^{18}O	26,5	-28,9
Kontrolle	22,5	-29,1

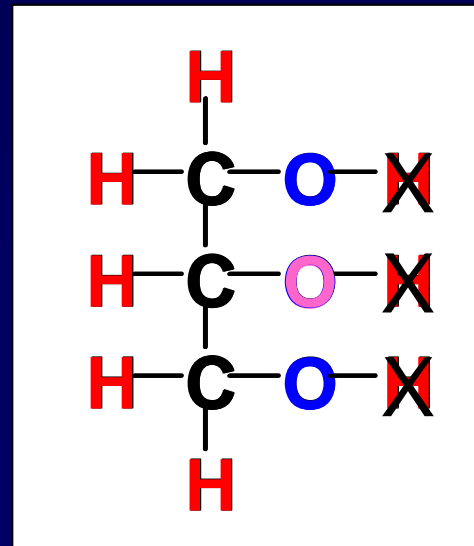
$\delta^2\text{H}_{\text{V-SMOW}}$ – Messungen

Kommerzielle Glycerine	$\delta^2\text{H}_{\text{V-SMOW}}$	
	vor Lösung in Ethanol	nach Lösung in Ethanol
1	- 13,3	- 49,4
2	+ 8,0	- 46,8
3	- 47,1	- 71,4
4	+ 17,5	- 35,3
5	+ 15,8	- 39,7
6	- 20,0	- 65,4

Ethanol: -214,3 ‰

Zusammenfassung

- Messung von $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ - und $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ -Isotopenverhältnissen sinnvoll
- Messung von $\delta^2\text{H}_{\text{V-SMOW}}$ wegen Austausch der Hydroxylprotonen nicht sinnvoll



Zusammenfassung

- **Authentischer Bereich für die untersuchten Weine abgrenzbar**
- **Glycerinzusatz abhängig von Menge und Ursprung des zugesetzten Glycerins nachweisbar**

Zusammenfassung

- Glycerin aus Rohrzucker liegt im Bereich für C4-Pflanzen
- Glycerin aus Rübenzucker im authentischen Bereich
- Keine Unterschiede bei Vergärung mit verschiedenen Reinzuchtheffen
- Umgebungswasser beeinflusst $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ - Wert an C2 des Zuckers

Danksagung

- **Andreas Münch**
- **O.Schmidt LVWO Weinsberg**
- **M.Kreck, H. Dietrich FA Geisenheim**



Jena 10. Oktober 2005

