

# **Anwendung der Gaschromatographie zur Qualitätsbeurteilung von Weinen und Mosten**

von

**F. DRAWERT**

## **Bemerkungen zum Begriff der Qualität**

Die Bildung eines objektiven Qualitätsbegriffes ist für die Rebenzüchtungsforschung von entscheidender Bedeutung. Wie die praktische Erfahrung gezeigt hat, kann die Sinnesprüfung bisweilen zu einer ungenauen oder einseitigen Beurteilung der Qualität eines Weines oder Mostes führen, z. B. bei extremen Jahrgängen oder bei der Beurteilung von Neuzuchten. Eine objektive Festlegung des Qualitätsbegriffes ist allerdings außerordentlich schwierig, denn viele Inhaltsstoffe treten in geschmacklicher Hinsicht nur „latent“ in Erscheinung. Dies trifft z. B. für einige Vitamine und Spurenelemente zu. Eine analytische Erfassung dieser Stoffe ist aber zur Abrundung des Begriffes Qualität wünschenswert, da diese wie andere, geschmacklich hervortretende Inhaltsstoffe auf den menschlichen Organismus einwirken, und es wäre vorteilhaft, den Qualitätsbegriff ganz allgemein auszudehnen und physiologische Wirkungen auf den menschlichen Organismus stärker zu berücksichtigen. Mit Hilfe von modernen Analysemethoden sollte es möglich sein, einen erweiterten Qualitätsbegriff festzulegen, der dem Rebenzüchter die Möglichkeit gibt, bessere Sorten zu züchten.

## **Methoden zur Alkoholbestimmung**

Das einleitend erwähnte Ziel, Weine und Moste im Sinne eines erweiterten Qualitätsbegriffes möglichst weitgehend zu untersuchen, kann annähernd erreicht werden, wenn es gelingt, die Analyseverfahren rationeller zu gestalten. Dies trifft vor allem auch für die geschmacklich und physiologisch hervortretenden Alkohole zu.

Die zahlreichen, in der Literatur weit verstreuten konventionellen Methoden (1) zum Nachweis und zur Bestimmung der Alkohole weisen in dieser Beziehung mehr oder weniger starke Nachteile auf. Meist muß der Bestimmung der Alkohole eine Anreicherung vorausgehen. Die üblichen Verfahren hierfür sind:

1. Destillation bzw. fraktionierte Destillation
2. Extraktion
3. Bildung schwerlöslicher Verbindungen

oder die Kombination der Verfahren 1 — 3.

Die Destillation der Alkohole aus wässrigen Lösungen bewirkt zwar eine gewisse Anreicherung, doch ist zur Bestimmung einzelner Alkohole entweder eine nachfolgende fraktionierte Destillation oder eine weitere chemische Reaktion notwendig. Eine papierchromatographische Trennung der 3.5-Dinitrobenzoate nach WHITE und DRYDEN (2) z. B. bedingt einen erheblichen Zeitaufwand, wobei noch zu beachten ist, daß nach LIPSCOMB und BAKER (2) die Ausbeuten an 3.5-Dinitrobenzoaten zwischen 1 und 67% liegen. Ähnliches gilt für andere Verfahren. Dazu kommen noch Destillationsverluste bzw. Überschneidungen.

Über die Verhältnisse bei der Extraktion geben die eleganten Arbeiten von R. COLLANDER (3) erschöpfend Auskunft. Ihnen ist zu entnehmen, daß die Verteilungskoeffizienten  $k$  für das System Äther/Wasser z. B. folgende Werte haben:

$$k = \frac{c \text{ Ätherphase}}{c \text{ Wasserphase}}$$

|            |      |                 |      |
|------------|------|-----------------|------|
| Methanol   | 0,14 | n-Butanol       | 7,7  |
| Äthanol    | 0,26 | iso-Amylalkohol | 19,0 |
| n-Propanol | 1,90 |                 |      |

d. h., daß eine quantitative Extraktion von Methanol in praxi kaum möglich ist.

Einen entscheidenden Fortschritt in der Bestimmung der Alkohole brachte die Gaschromatographie. Mit Hilfe dieser Methode konnten z. B. BARAUD und GENEVOIS (4) Fuselöle im Vergleich zum Gesamtalkoholgehalt genauer untersuchen. E. BAYER und Mitarbeiter (5) führten gaschromatographische Trennungen von Alkoholen durch und setzten Alkohole des Weines mit Benzoylchlorid zu Benzoessäureestern um. Diese lassen sich mit Äther extrahieren und gaschromatographisch trennen. Die Ausbeute an Benzoessäureestern ist entsprechend der Struktur der Alkohole etwas unterschiedlich.

### Neue Methoden

Wir fanden im Keten  $\text{H}_2\text{C} = \text{C} = \text{O}$  ein ausgezeichnetes Agens, um Alkohole in Weinen in hohen Ausbeuten zu den entsprechenden Essigestern umzusetzen. Der Umsatz wird durch die Säuren des Weines katalysiert. Die Ester können leicht extrahiert und anschließend gaschromatographisch bestimmt werden.

Im Zuge der Entwicklung der „Reaktions-Gaschromatographie“ \*) in unserem Laboratorium fanden wir eine Methode, um Alkohole des Weines sehr einfach zu bestimmen (6).

In ein Reaktionsgefäß, z. B. der in Abb. 3, S. 175 wiedergegebenen Form, wird eine bestimmte Menge (0,1—2,0 ml) des zu untersuchenden Weines injiziert; der Reaktionsraum wird z. B. mit Natriumnitrit/Sterchamol (1:1) gefüllt. Dem

\*) Der Begriff „Reaktions-Gaschromatographie“ wird vorgeschlagen für die Untersuchung von Reaktionen, die in einem der analytischen Trennsäule vorgeschalteten „Reaktor“ ablaufen, deren Reaktionsprodukte im geschlossenen System eines Gaschromatographen verbleiben und vom Trägergasstrom auf die analytische Trennsäule mitgenommen werden.

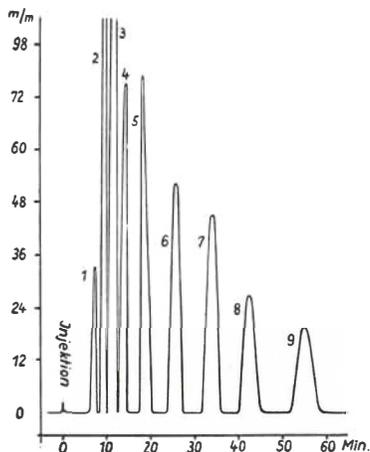


Abbildung 1

Gaschromatographische Auftrennung von ketenisierten Alkoholen nach Extraktion mit Methylchlorid.

1: Essigsäure-methylester, 2: Methylchlorid, 3: Essigsäure-äthylester, 4: -isopropylester, 5: -n-propylester, 6: -sek-butylester, 7: -n-butylester, 8: iso-amylester, 9: -n-amylester. Trennsäule: 3.20 m (6 mm Durchmesser). Sterchamol/Lubrol MOA (100/30). 120° C. Durchfluß: 37.5 ml H<sub>2</sub>/min.

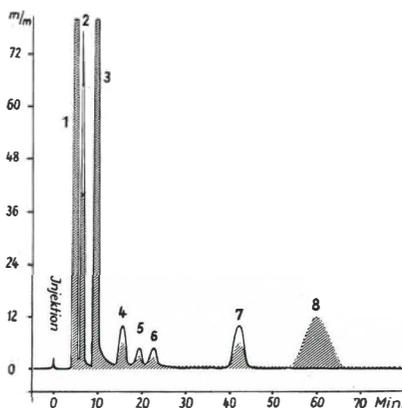


Abbildung 2

Gaschromatographische Alkohol-Analyse der Weine FS. 4—201—39 Jahrgang 1956 (ausgezogene Linie) und Sbl. 1—4—28 Jahrgang 1953 (schraffiert). Extrakt ketenisiert. Gebildete Essigester mit Pentan ausgezogen.

1: Pentan, 2: Essigsäure-methylester + Pentan, 3: -äthylester, 4: -isopropylester, 5: n-propylester, 6: noch unbekannt (evtl. Essigsäure-sek.-butylester), 7: -iso-amylester, 8: noch unbekannt (evtl. Essigsäure-hexylester). Trennsäule u. Bedingungen wie unter Abbildung 1.

Wein wird vor der Injektion ein Überschuß an Weinsäure zugesetzt, um einen quantitativen Umsatz in die entsprechenden Salpetrigsäure-ester der Alkohole zu gewährleisten. Die gebildeten Salpetrigsäure-ester werden vom Trägergasstrom (H<sub>2</sub>) auf die analytische Trennsäule mitgenommen. Wasser wird durch Einwirkung auf Ca H<sub>2</sub>/Sterchamol (1:1) in einer nachgeschalteten Reaktionszone zu H<sub>2</sub> umgesetzt und somit unschädlich gemacht. Das Reaktionsgefäß wird anstelle des normalen Injektionsstückes b (Abb. 4, S. 175) im Thermostatenraum eines Gaschromatographen angebracht.

Die Siedepunkte der gebildeten Salpetrigsäure-ester liegen wesentlich niedriger als die der dazugehörigen Alkohole, so daß zur gaschromatographischen Trennung relativ niedrige Arbeitstemperaturen angewandt werden können.

Bis zur Erschöpfung einer Na NO<sub>2</sub>-Füllung kann je nach Art des „Reaktors“ mehrfach hintereinander injiziert werden. Die auf Alkohol zu analysierende wässrige, alkoholische Lösung (Wein) wird durch Testinjektionen konzentra-

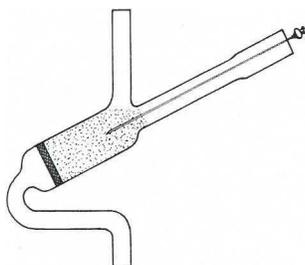


Abbildung 3

Reaktionsgefäß; wird anstelle des Injektionsstückes b (Abb. 4) angebracht.

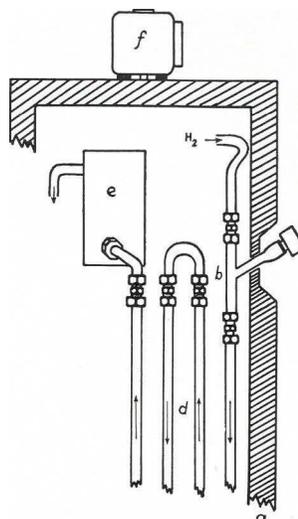


Abbildung 4

Thermostatenraum eines Gaschromatographen.

a) Isolierwand, b) Injektionsstück, c) Einlaßdichtung, d) Trennsäule, e) Detektor, f) Motor mit Ventilator.

Tabelle 1

Vergleich einiger Alkohole mit ihren Salpetrigsäure-estern.

$\Delta$  = Siedepunktsdifferenz.  $V_R^{rel}$  = Relative Retentionsvolumina der Salpetrigsäure-ester (Bezugs substanz: Benzol  $V_R^{rel} = 1.00$ )

| Salpetrigsäure-ester der Alkohole | $V_R^{rel}$ |        | Siedepunkt Alkohole °C | $\Delta$ | Siedepunkt Salpetrigsäure-ester °C |          |
|-----------------------------------|-------------|--------|------------------------|----------|------------------------------------|----------|
|                                   | 70 °C       | 100 °C |                        |          | $\Delta$                           | $\Delta$ |
| Methanol                          | 0.06        |        | 64.7                   | 13.7     | - 12                               | 27       |
| Äthanol                           | 0.12        |        | 78.4                   | 3.6      | + 17                               | 26       |
| i-Propanol                        | 0.20        | 0.30   | 82.0                   | 0.6      | 43                                 | 20       |
| t-Butanol                         |             | 0.46   | 82.6                   | 14.6     | 63                                 | - 6      |
| n-Propanol                        | 0.27        | 0.38   | 97.2                   | 10.8     | 57                                 | 10 - 11  |
| i-Butanol                         |             | 0.47   | 108                    | 9        | 67 - 68                            | 10 - 11  |
| n-Butanol                         |             | 0.60   | 117                    | 14       | 77 - 79                            | 17 - 18  |
| i-Amylalkohol                     |             | 1.00   | 131                    |          | 94 - 95                            |          |

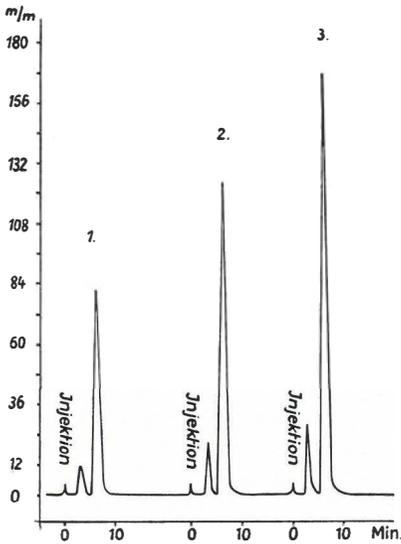


Abbildung 5

Abb. 5 Methylalkohol-Test. Injektion einer Testlösung bestehend aus 1 ml Methanol + 5 ml Weinsäure (50 %).

1: 0.0025 ml = 0.00042 ml Methanol, 2: 0.0038 ml = 0.00063 ml Methanol, 3: 0.005 ml = 0.00083 ml Methanol.

Reaktionsgefäß: Na NO<sub>2</sub>/Sterchamol (1/1); nachgeschaltet Ca H<sub>2</sub>/Sterchamol (1/1). Trennsäule: Dinonylphthalat/Sterchamol (35/100). 60°C. Durchfluß 47,5 ml H<sub>2</sub>/min.

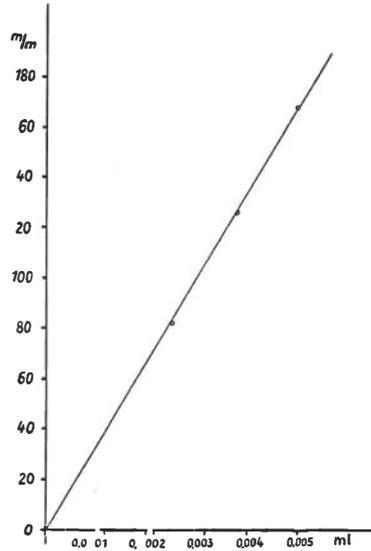


Abbildung 6: Eichkurve

Abb. 6 Eichkurve zu Abb. 5

tionsmäßig eingegabelt. Durch Variation von Injektionsmenge, Arbeitstemperatur, Trägergasdurchfluß oder Säulenfüllung, können auch einzelne Alkohole isoliert bestimmt werden. In Abbildung 5, sind Eichbanden für Methanol wiedergegeben. Die zugehörige Eichkurve ist aus Abbildung 6 zu ersehen. Abb. 7, S. 177 zeigt die Auftrennung eines Alkohol-Testgemisches. Als Beispiel für eine isolierte Alkoholbestimmung wird in Abb. 8, S. 177 die Bestimmung des Methanolgehaltes eines Sylvaner candidus, Jahrgang 1955, gezeigt.

Vergleichende Untersuchungen haben ergeben, daß z. B. die Methanolgehalte der Weißweine Sylvaner candidus, Morio Muskat, Riesling Klon 90 und Müller-Thurgau vergleichbar sind mit den Neuzuchten FS. 4—201—39 und Sbl. 2—19—58. Nach vorläufigen Befunden ist die Nitrit-Methode auch zur gaschromatographischen Analyse von mehrwertigen Alkoholen und Zuckeralkoholen geeignet. Ameisensäure-methylester wird unter den gegebenen Reaktionsbedingungen weitgehend, Essigsäure-methylester jedoch kaum gespalten.

### Zusammenfassung

Die angegebenen neuen gaschromatographischen Methoden sind zur Analyse der Alkohole in Weinen gut geeignet. Sie liefern somit einen Beitrag zur schnellen und sicheren Beurteilung der Weinqualität.

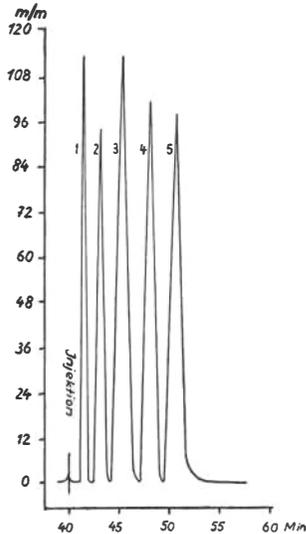


Abbildung 7

Gaschromatographische Trennung eines Alkoholgemisches als Salpetersäure-ester.

1: Nitrose Gase, 2: Methylnitrit, 3: Äthylnitrit, 4: i-Propylnitrit, 5: n-Propylnitrit.  
Reaktionsgefäß: wasserfreie Oxalsäure/Sterchamol (1/1)  
Trennsäule: Siliconfett DC (Wacker-Chemie) / Sterchamol (30/100) 80° C. Durchfluß 35 ml H<sub>2</sub>/min.

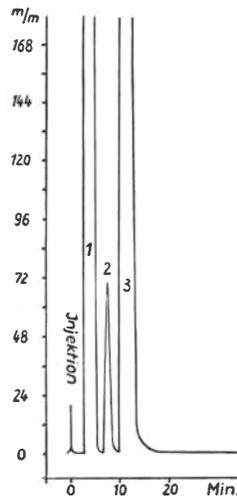


Abbildung 8

Gaschromatographische Untersuchung des Methanolgehaltes eines Weines (Sylvaner candidus Jahrgang 1955)

1: Nitrose Gase,  
2: Methylnitrit,  
3: Äthylnitrit.  
Reaktionsgefäß und Trennsäule wie Abbildung 5

### Literaturverzeichnis

- DIMROTH, K.: Alkohole, Thioalkohole, Thioäther. Hoppe-Seyler/Thierfelder, Handb. physiol. patholog. chem. Analyse. 10. Aufl., Band 3/1, S. 330. Springer-Verlag, Heidelberg 1955.
- ROTH, H. et al.: Analytische Bestimmungen der wichtigsten funktionellen Atomgruppen und Verbindungsklassen. Houben-Weyl, Meth. org. Chemie, Band 3, S. 249. G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1953.
- MEIGH, D. F.: Volatile Alcohols, Aldehydes, Ketones and Esters. Moderne Meth. Pflanzenanalyse, Band 2, S. 403. Springer-Verlag, Heidelberg 1955.
- RIBÉREAU-GAYON, J. et E. PEYNAUD: Analyse et Contrôle des vins. 2. Auflage, Libr. Polytechn. Béranger, Paris 1958.
- VOGT, E.: Weinchemie und Weinanalyse. 2. Auflage, Verlag E. Ulmer, Stuttgart 1958.
- REICHSTEIN, T.: Helv. chim. acta 9, 799 (1926).
- LIPSCOMB, W. N. und R. H. BAKER: J. Amer. chem. Soc. 64, 179 (1942).
- WHITE, J. W. und E. C. DRYDEN: Anal. Chem. 20, 853 (1948).

3. COLLANDER, R.: Die Verteilung organischer Verbindungen zwischen Äther und Wasser. Acta chem. Scand. **3**, 717—747 (1949).  
: The distribution of organic compounds between iso-Butanol and water. Acta chem. Scand. **4**, 1085—1098 (1950).  
: The partition of organic compounds between higher alcohols and water. Acta chem. Scand. **5**, 774—780 (1951).
4. BARAUD, J. und L. GENEVOIS: Présence de méthyl-3 butanol-2 et de pentanol-3 dans les produits de la fermentation alcoolique. C. R. Acad. Sci. (Paris) **247**, 2479—2481 (1958).
5. BAYER, E.: Anwendung chromatographischer Methoden zur Qualitätsbeurteilung von Weinen und Mosten. Vitis **1**, 298—312 (1958).  
— — : „Gaschromatographie“ Springer-Verlag, Heidelberg 1959 S. 79 und 124.
6. DRAWERT, F. und G. KUPFER: Gas-chromatographische Analyse von Alkoholen als Ester der salpetrigen Säure. Angew. Chemie **72**, 33—34 (1960).

*eingegangen am 9. 3. 1960*