

Spektrophotometrischer Nachweis von Holundersaft in Wein

Autor(en): **Waser, E. / Mohler, H. / Almasy, F.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und
Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **23 (1932)**

Heft 4-5

PDF erstellt am: **14.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983192>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

beeinflussen. Der Chlorgehalt steigt dabei an, die Aschenalkalität scheint erniedrigt zu werden.

Behandlung der Versuchstiere mit fötalem Placentaextrakt oder mit Corpus luteum und Placentaextrakt rufen in der Milch keine deutlich wahrnehmbaren Veränderungen hervor.

Spektrophotometrischer Nachweis von Holundersaft in Wein.¹⁾

Von Prof. Dr. E. WASER, Dr. H. MOHLER und Ing. F. ALMASY.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Kantonschemikers Zürich.)

Einleitung.

Wir sahen uns vor die Aufgabe gestellt, bei grösseren Mengen verschiedener Weine zu prüfen, ob eine Verfälschung mit Holundersaft stattgefunden habe oder nicht. Diese Art der Verfälschung wird häufiger angewendet, als man vielleicht annimmt, denn das schmutzige Violett des Holundersaftes schlägt bei geeigneter Säurekonzentration, die beim Wein hinlänglich vorhanden ist, in ein dem Weinrot täuschend ähnliches Rot um, sodass es keiner besonderen chemischen Kenntnisse bedarf, um auf diese Weise aus Weisswein Rotwein herzustellen.

Das Verfahren von *Spaeth*²⁾, das in nahrungsmittelchemischen Laboratorien zum Nachweis von künstlichen Färbungen fast allgemein angewendet und auch im Schweizerischen Lebensmittelbuch empfohlen wird, führte zu keinem eindeutigen Ergebnis, weshalb wir uns veranlasst sahen, nach einer geeigneten Methode zu suchen, die wir in der Absorptionsspektrophotometrie fanden. Diese Methode erlangte in den letzten Jahren zur Identifizierung und Unterscheidung von Farbstoffen immer mehr Bedeutung und wurde auch schon von *Kalberer*³⁾ in der Nahrungsmittelchemie, allerdings nicht zum Nachweis von Farbstoffen, sondern zum Nachweis von Obstwein in Traubenwein angewendet. Der Vorteil der Methode beruht darauf, dass bei den Untersuchungen kein chemischer Eingriff nötig ist, und sie in manchen Fällen die Unterscheidung chemisch nahverwandter Verbindungen erlaubt.

Methodik.

Das Prinzip der Absorptionsspektrophotometrie beruht bekanntlich auf der Tatsache, dass, wenn man Licht durch eine farbige Substanz

¹⁾ Vorgetragen von Dr. H. Mohler, anlässlich der 44. Jahresversammlung des Schweiz. Vereins analyt. Chemiker in Chur, am 17. Juni 1932.

²⁾ Z. U. N. G. (1899), 2, 633.

³⁾ Z. U. N. G. (1927), 53, 208 (1928), 55, 214.

hindurchgehen lässt, ein Teil der Lichtstrahlen absorbiert wird. Zerlegt man Licht, das beispielsweise durch eine farbige Lösung hindurchgegangen ist, durch ein Spektroskop, so erhält man ein Spektrum, in dem gewisse Farben fehlen. Das so erhaltene Absorptionsspektrum kann photographiert und die photographische Aufnahme ausgemessen werden.

Beim Durchgang des Lichtes durch eine Lösung schwächt jedes Schichtelement die Intensität des bis zu ihm gelangten Lichtes um den gleichen Prozentsatz, woraus sich das Lambertsche Absorptionsgesetz:

$$J = J_0 \cdot \log^{-\varepsilon \cdot c \cdot d} \quad (1)$$

ergibt, oder durch Umformung

$$\log \frac{J_0}{J} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (2)$$

bezw.

$$\frac{1}{c \cdot d} \cdot \log \frac{J_0}{J} = \varepsilon \quad (3)$$

In diesen Gleichungen bedeutet J_0 die Intensität des eintretenden, J die Intensität des austretenden Lichtes, c die prozentuale Konzentration, d die Schichtdicke der Lösung in cm. ε (λ) ist der sich daraus ergebende Extinktionskoeffizient, der nur von der chemischen Natur der absorbierenden Substanz und der Wellenlänge λ des Lichtes abhängig ist. Seine Bestimmung bildet die Aufgabe der Absorptionsspektrophotometrie. $\frac{J_0}{J}$ wird auch als Extinktion bezeichnet.

Die eigentliche Photometrie, d. h. die Ermittlung des Verhältnisses $\frac{J_0}{J}$ erfolgt vermittels der photographischen Platte. Wenn man auf die Platte nacheinander Licht steigender Intensität einwirken lässt, zeigt sie (sofern innerhalb des linearen Schwärzungsbereiches belichtet wird, was durch geeignete Wahl der Expositionszeit leicht erreicht werden kann) nach dem Entwickeln und Fixieren auch zunehmende Schwärzung. Eine bestimmte Schwärzung kann nun nicht nur durch eine bestimmte Lichtintensität erzielt werden, sondern auch dadurch, dass eine geringere Lichtintensität längere Zeit einwirkt. Nur annäherungsweise gilt bei der photographischen Platte das Bunsen-Roscoesche Gesetz, dass die Schwärzungen gleich werden, wenn das Produkt aus Intensität und Belichtung konstant ist ($J \cdot t = \text{konstant}$). Man kann also bei gleichen Schwärzungen nicht $J:J_0 = t_0:t$ setzen. Es gilt vielmehr nach der empirischen Schwarzschild'schen Beziehung, dass gleiche Schwärzungen beobachtet werden, wenn $J \cdot t^n = \text{konstant}$ ist. Dann gilt $J:J_0 = (t_0:t)^n$. Der Schwarzschild'sche Faktor oder die Plattenkonstante n liegt bei den meisten Platten zwischen 1,0 und 0,8, im Mittel bei 0,9. Setzen wir den Ausdruck $J:J_0 = (t_0:t)^n$ in die Gleichung (3) ein, so erhalten wir:

$$\varepsilon = \frac{n}{c \cdot d} \cdot \log \frac{t}{t_0} \quad (4)$$

Der Sinn dieses Ausdruckes ist der, dass wir gleiche Plattenschwärzung haben, wenn mit der Lichtintensität J t Sekunden und mit der Lichtintensität J_0 t_0 Sekunden lang exponiert wird.

Die graphische Darstellung der Funktion $\varepsilon(\lambda)$ ist die sogenannte Extinktionskurve. Zu deren Ermittlung gibt es verschiedene Methoden, wovon die von Victor Henri eingeführte etwas näher besprochen werden soll, da sie bei unseren Versuchen angewendet wurde.

Es werden die Spektren der zu untersuchenden Lösung bei der Schichtdicke von 2 mm und bei den Expositionszeiten von 40 und 60 Sekunden aufgenommen. Zwischen diesen 2 Spektren nimmt man das Absorptionsspektrum des Lösungsmittels (in diesem Falle dest. Wasser) ebenfalls in der Schichtdicke von 2 mm, aber der Expositionszeit von 10 Sekunden, auf. Die gleiche Arbeitsweise wird bei den Schichtdicken 3, 5, 8, 12, 20, 32, 50 mm wiederholt.

Da eine gefärbte Lösung nicht in allen Spektralbereichen gleich absorbiert, sondern für gewisse Wellenlängen noch sehr stark durchlässig sein kann, erscheint es natürlich, dass das Spektrum einer solchen Lösung, welches bei der Expositionszeit von 60 Sekunden erhalten wird, in den Spektralbereichen geringer Lichtabsorption viel intensiver ist, als das bei einer Expositionszeit von 10 Sekunden erhaltene Spektrum des Lösungsmittels im selben Spektralbereiche. Im Bereiche der Absorptionsbanden der Lösung wird hingegen deren Spektrum selbst bei 60 Sekunden Expositionszeit völlig ausgelöscht, oder es ist auf alle Fälle viel weniger intensiv als das Spektrum des Lösungsmittels (Expositionszeit 10 Sekunden) in diesem Spektralbereich. Es folgt daher, dass an der Grenze der Absorptionsbanden stets eine Wellenlänge anzugeben ist, bei welcher die Intensität des Lösungsspektrums gleich ist der Intensität des Spektrums des Lösungsmittels.

Zur Ausmessung der erhaltenen Platte hat man auf ihr für jede Schichtdicke die Wellenlängen festzustellen, bei welchen das Spektrum des in 10 Sekunden aufgenommenen Lösungsmittels die gleiche Schwärzung aufweist wie das Spektrum der in 60 bzw. 40 Sekunden aufgenommenen Lösung. Für jeden dieser Punkte kann auf Grund der Beziehung

$$\varepsilon = \frac{n}{c \cdot d} \cdot \log \frac{t}{t_0} \quad (4)$$

der Wert des Extinktionskoeffizienten ε ermittelt werden. Für die Ausmessung der Platte ist es vorteilhaft, diese auf einem Messtisch in ca. 6—10-facher Vergrößerung zu besichtigen. Zur Feststellung der Wellenlänge vergleicht man die Absorptionsspektren mit einer vergrößerten Abbildung des Eisenspektrums, auf welchem alle Wellenlängen eingetragen sind.

Bei Untersuchungen in der Art der hier vorliegenden lässt sich die Konzentration c des absorbierenden Stoffes nicht ohne weiteres angeben. Es soll im Gegenteil die Bestimmung von c oft das Ziel der Untersuchung sein. In solchen Fällen bestimmt man den Zahlenwert des Produktes $\varepsilon \cdot c$, welches sich aus Formel (4) ergibt. Zur Auswertung der Platten werden daher nur die Zahlenwerte der Schichtdicke d und der Expositionszeiten t und t_0 als Variable benötigt, da n bei Verwendung derselben Plattensorte als konstanter Faktor (ca. 0,90) einzusetzen ist. Die εc -Werte trägt man in ein Diagramm als Ordinaten gegen die zugehörigen Wellenlängen als Abszissen ein. Durch Verbindung der so erhaltenen Punkte erhält man die εc -Kurve des untersuchten Stoffes. In vielen Fällen ist es vorteilhaft die $\log \varepsilon \cdot c$ -Kurve aufzunehmen, die man dadurch erhält, dass man die Logarithmen des Produktes εc als Ordinaten und die Wellenlängen λ als Abszissen aufträgt.

Der Vorteil dieser Darstellungsweise ist der, dass reine Konzentrationsunterschiede sich als Parallelverschiebungen der Kurven in Richtung der Ordinatenachse erkennen lassen. Da man an Stelle von $\log \varepsilon c$ auch $\log \varepsilon + \log c$ setzen kann, folgt sogleich, dass bei Konzentrationsänderungen des absorbierenden Stoffes nur $\log c$ verändert wird, während der Wert $\log \varepsilon$ für gegebenes λ immer konstant bleibt.

Der Abstand der Kurven in der Richtung der Ordinatenachse erlaubt es durch Antilogarithmierung die Konzentrationsunterschiede dieser Lösungen unmittelbar zu ermitteln.

Versuche.

Im vorliegenden Fall wurde die geschilderte Methode in folgender Weise angewendet.

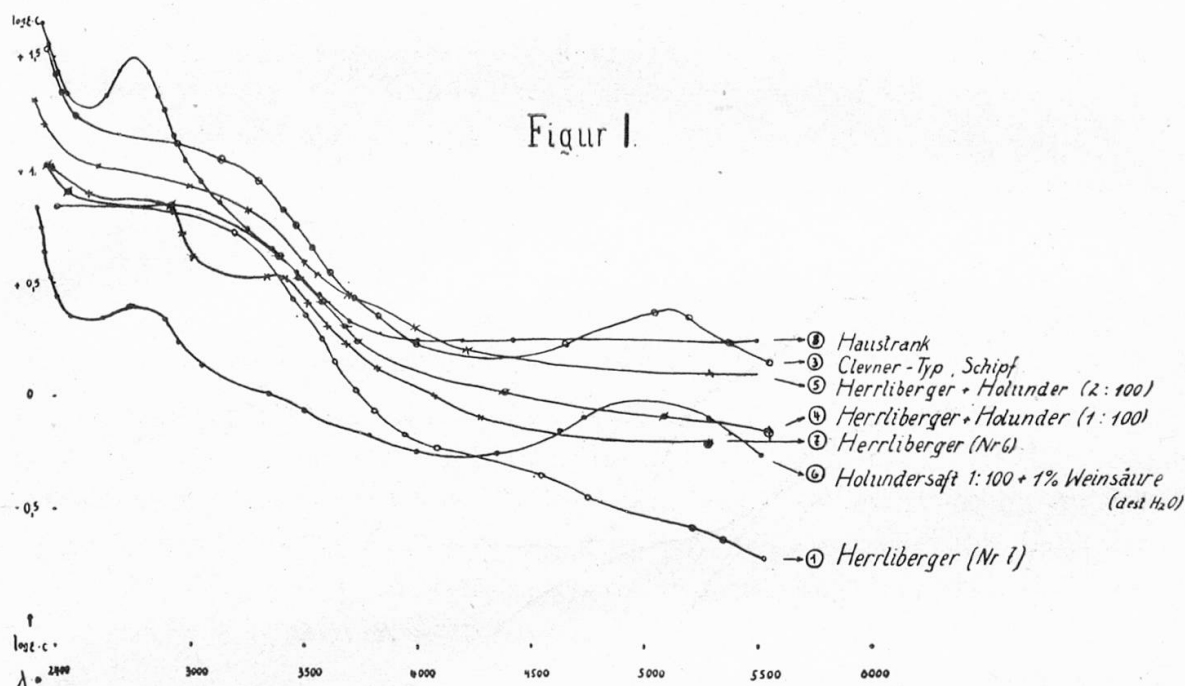
Als Spektrograph wurde der E_2 Hilgersche Quarzapparat verwendet. Dieser erlaubt es, die Absorptionsspektren im Wellenlängenbereiche von 5600 bis zu 2000 ÅE (Ångström-Einheiten) aufzunehmen. Als Lichtquelle wurde der kondensierte Eisenfunken verwendet. Derselbe wurde mit einer Quarzlinse ($f = 16$ cm) auf dem Spalt des Spektrographen abgebildet. In den Strahlengang wurde ein Baly-Rohr mit Quarzfenstern eingestellt. Dieses Rohr erlaubt es, die Schichtdicke der zu untersuchenden Flüssigkeit zwischen 2 und 50 mm zu variieren⁴⁾.

Zur Ermittlung der bestgeeigneten Weinkonzentration für die quantitative Ermittlung der Extinktionskurve wurden vorerst Hartley-Baly-Aufnahmen gemacht. Bei konstanter Expositionszeit von 10 Sekunden werden Spektren des unverdünnten Weines in Schichtdicken von 2, 3, 5, 8, 12, 20, 32, 50 mm auf einer Platte untereinander aufgenommen. Daraus lässt sich bestimmen, welche Verdünnung des Weines sich zur

⁴⁾ Inbezug auf Anordnung s. z. B. Etude de Photochimie *V. Henri*, Paris (1918).

quantitativen Bestimmung am besten eignet. Diese erfolgte nach der oben beschriebenen Methode von Victor Henri.

Wir gingen aus von den auf Verfälschung mit Holundersaft verdächtigen Weinen Herrliberger-Klevner, verglichen damit authentische Rotweine Klevner Typ und einen Weisswein derselben Gegend (Herrliberg), sowie Weissweine, die mit 1 bzw. 2% selbstgepresstem Holundersaft versetzt worden waren. Ferner wurden zum Vergleich herangezogen: ein «Haustrank», der nach Angabe des Herstellers besonders stark mit Holundersaft versetzt worden war und eine 1%ige Holundersaftlösung mit 1% Weinsäure, ausserdem eine Lösung von 1% Holundersaft in Brunnenwasser. In Fig. 1 sind die bezügl. Kurven dargestellt.



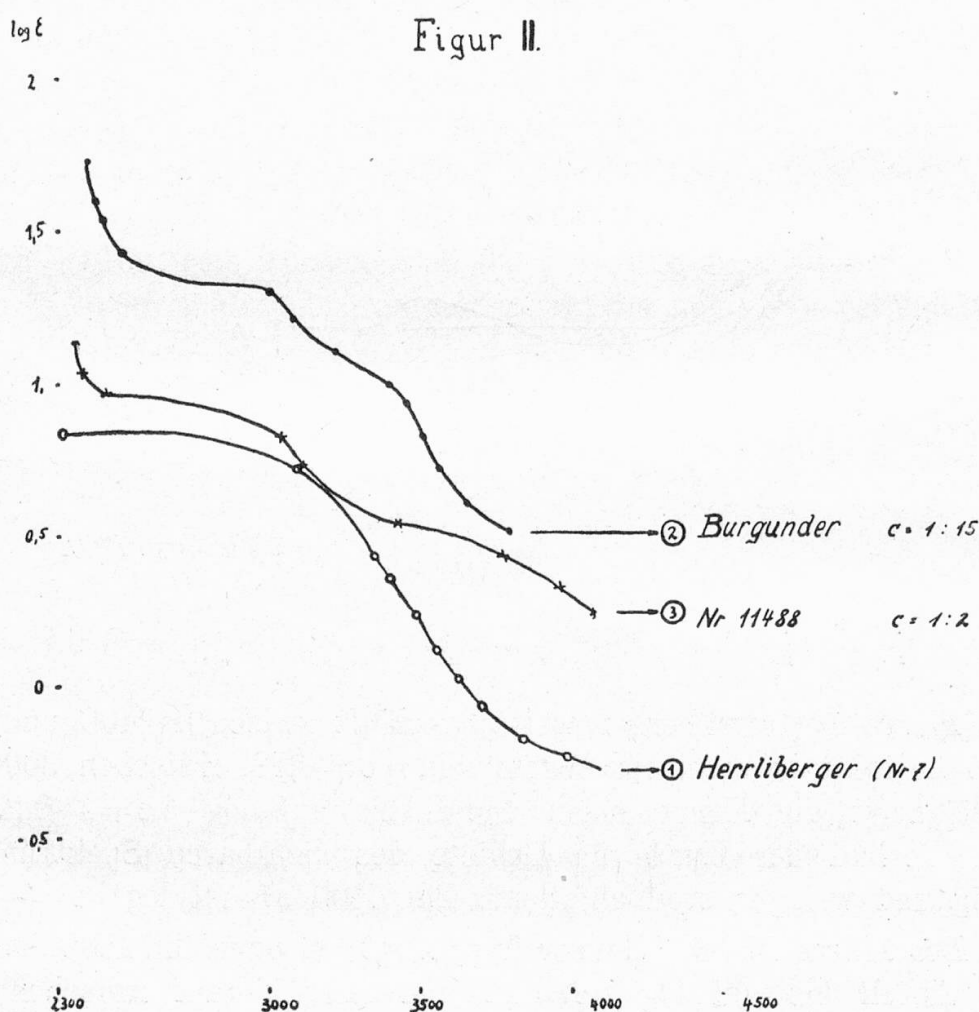
1. *Kurve 1* (Herrliberger weiss) verläuft zwischen 2400 und 3000 Å fast horizontal bei einem Werte von $\log \epsilon c = 0,83$. Zwischen 3000 und 4000 Å zeigt die Kurve einen Abfall bis auf $\log \epsilon c = -0,2$. Der weitere Verlauf der Kurve im Gebiete des sichtbaren Spektrums ist gradlinig und weniger steil abfallend. Bei 5600 Å ist $\log \epsilon c = -0,75$.

2. *Die Kurve Nr. 3* (Klevner Typ) zeigt bei ungefähr 2500 Å einen steilen Abfall bis auf $\log \epsilon c = 1,2$ und fällt hierauf zwischen 2600 und 4200 Å auf $\log \epsilon c = 0,2$ herab. Bei 5100 Å zeigt diese Kurve ein Absorptionsmaximum ($\log \epsilon c = 0,36$).

3. *Die Kurve Nr. 7* (Herrliberger gefärbt) verläuft zwischen 2600 und 2900 Å fast horizontal ($\log \epsilon c = 0,88$) und fällt dann bis zu 3050 Å auf $\log \epsilon c = 0,6$ herab. Von 3400 Å an senkt sich die Kurve bis zu 4600 Å langsam auf den Wert von $\log \epsilon c = -0,17$. Der weitere Verlauf der Kurve im sichtbaren Spektrum ist weitgehend gradlinig und fast horizontal.

4. Die Kurve Nr. 6 (1% Holundersaft und 1% Weinsäure in dest. Wasser) zeigt kurzwelliger von 2550 ÅE einen steilen Abstieg, hierauf erreicht sie bei 2760 ÅE ein niedriges Maximum. Zwischen 3000 und 4150 ÅE ist die Kurve abfallend, um bei 5050 ÅE ein zweites Maximum zu erreichen.

5. Kurve Nr. 4 (Herrliberger mit 1% Holundersaft). Nach dem bis zu 2500 ÅE reichenden Abfall im kurzwelligen Ultraviolett zeigt diese Kurve einen s-förmigen Verlauf bis zu 4100 ÅE. Ihr $\log \epsilon c$ -Wert nimmt hierbei von 0,85 (bei 2900 ÅE) bis auf 0,05 (bei 4100 ÅE) ab. Der weitere Verlauf dieser Kurve bis zu 5050 ÅE-Einheiten ist gradlinig und nur sehr wenig gegen die Abszissenachse geneigt.



6. Die Kurve Nr. 5 (Herrliberg, weiss mit 2% Holundersaft) fällt kurzwelliger von 2800 ÅE steil ab, zeigt dann einen schwach s-förmig gekrümmten Verlauf bis zu 4400 ÅE. $\log \epsilon c$ sinkt zwischen 2800 und 4400 ÅE von 0,97 auf 0,18 herab. Langwelliger von 4400 ÅE verläuft diese Kurve gradlinig und fast horizontal.

7. Kurve Nr. 8 (Haustrank). Diese Kurve zeigt ein ausgeprägtes Maximum bei 2550 ÅE, welches mit dem Maximum der Holundersaftlösung

(Kurve Nr. 6) bei 2780 ÅE zusammenhängen dürfte. Es ist aber zu beachten, dass gewisse Weine, welche von *E. Kalberer*⁵⁾ spektographisch untersucht wurden, ein Maximum in dieser Gegend des Spektrums aufweisen. Zwischen 4000 und 5000 ÅE verläuft die Kurve vollkommen horizontal.

Beim Vergleich dieser Kurve ergibt sich folgendes:

Es fällt der gradlinige und nur wenig geneigte Verlauf der Kurven 7, 4, 5 und 8 im kurzwelligen Teil des sichtbaren Spektrums auf. Weiterhin ist hervorzuheben, dass die Neigung dieses gradlinigen Kurvenstückes gegen die Abszissenachse mit steigendem Holunderzusatz immer kleiner wird. Kurve 1 ist in diesem Spektralbereich ziemlich stark geneigt, hingegen zeigt die Kurve 8 der von uns hergestellten Mischung eines Weines mit 2% Holundersaft, die in der Versuchsreihe den maximalen Gehalt an Holundersaft aufweist, nur noch eine geringe Neigung gegen die Horizontale.

Der gradlinige Verlauf der hier diskutierten Kurven im Spektralgebiet, das langwelliger als 4250 ÅE liegt, lässt sich *zum Teil* so erklären, dass man ihn als Resultat der Ueberlagerung des zwischen 4250 und 5050 ÅE abfallenden Astes der Kurve 1 über dem zwischen 4250 und 5050 ÅE ansteigenden Ast der Kurve 6 auffasst.

Auf Grund der dargelegten Analogie im Verlaufe der Kurven Nr. 4, 5, 8 und 7 kann man den Schluss ziehen, dass die Kurve 7 einem Wein zugehört, der durch Zusatz von Holundersaft künstlich gefärbt wurde.

Um sich zu überzeugen, ob günstige Bedingungen für die spektroskopische Untersuchung vorliegen, genügt oft eine einfache Untersuchung im kurzwelligeren Teil des Spektrums.

Wir bringen, um dies zu demonstrieren, in Fig. 2 die 3 Kurven von einem Herrliberger weiss (Nr. 1), Burgunder (Nr. 2) und einem auf Verfälschung mit Holundersaft verdächtigen Herrliberger (Nr. 3) zur Darstellung.

Es ist gleich zu ersehen, dass der Verlauf der Kurve Nr. 3 im Ultraviolett sich ungefähr mit dem Verlauf der Kurve Nr. 1 deckt. Langwelliger, von ungefähr 3300 ÅE verläuft die Kurve Nr. 3 viel höher und viel weniger steil als Kurve 1, was auf Zusatz eines nur im sichtbaren Spektrum (nicht im Ultraviolett) stark absorbierenden Stoffes zu schliessen gestattet.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, dass es auf spektrophotometrischem Wege möglich ist, einen Zusatz von Holundersaft zu Wein nachzuweisen.

⁵⁾ Loc. cit.