

Laufende Projekt zum Herkunftsnachweis von Wein und Obst

Christian Philipp
HBLA für Wein- und Obstbau
Klosterneuburg

INHALT

- Stabilisotopendaten zum Herkunftsnachweis
- Laufende Projekte
- Zukunftsvisionen
- Conclusio und Take Home Message

STABILISOTOPENDATEN

- Die Verteilung der Isotopen in Biomolekülen sind von intrinsischen (Pflanzenart) und extrinsischen (Klima, Wetter, Herkunft) Faktoren abhängig.
- Das heißt in Biomolekülen wie Zucker, organischen Säuren und vor allem Gärungskomponenten wie Alkohol und Glycerin aber auch Wasser sind die Verhältnisse zum großen Teil abhängig von der Herkunft, dem Jahrgang und der Art der Verarbeitung

Biotische Fraktionseffekte
Photosynthese, Pflanzenart (C₃ oder C₄ Pflanzen), Physiologie

$^2\text{H} / ^1\text{H}$

$^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$

$^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$

Abiotische Fraktionseffekte

Herkunft, Klima, Mikro-Klima (Regenperioden vs. Trockenstress), Erntedatum, Technologie

MÖGLICHE PARAMETER IN WEIN

Verhältnis	Molekül	Methode	Einheit
$^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$	Ethanol	IRMS	‰ V-PDB
$^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$	Wasser	IRMS	‰ V-SMOW
$(\text{D}/\text{H})_{\text{I}}$	Ethanol (C ₁)	SNIF-NMR	ppm
$(\text{D}/\text{H})_{\text{II}}$	Ethanol (C ₂)	SNIF-NMR	ppm

ANALYSE STABILISOTOPENVERHÄLTNISSE

Analysenmethoden: teuer

Isotopenratio – MS (IR-MS) – 150.000 €
für $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$

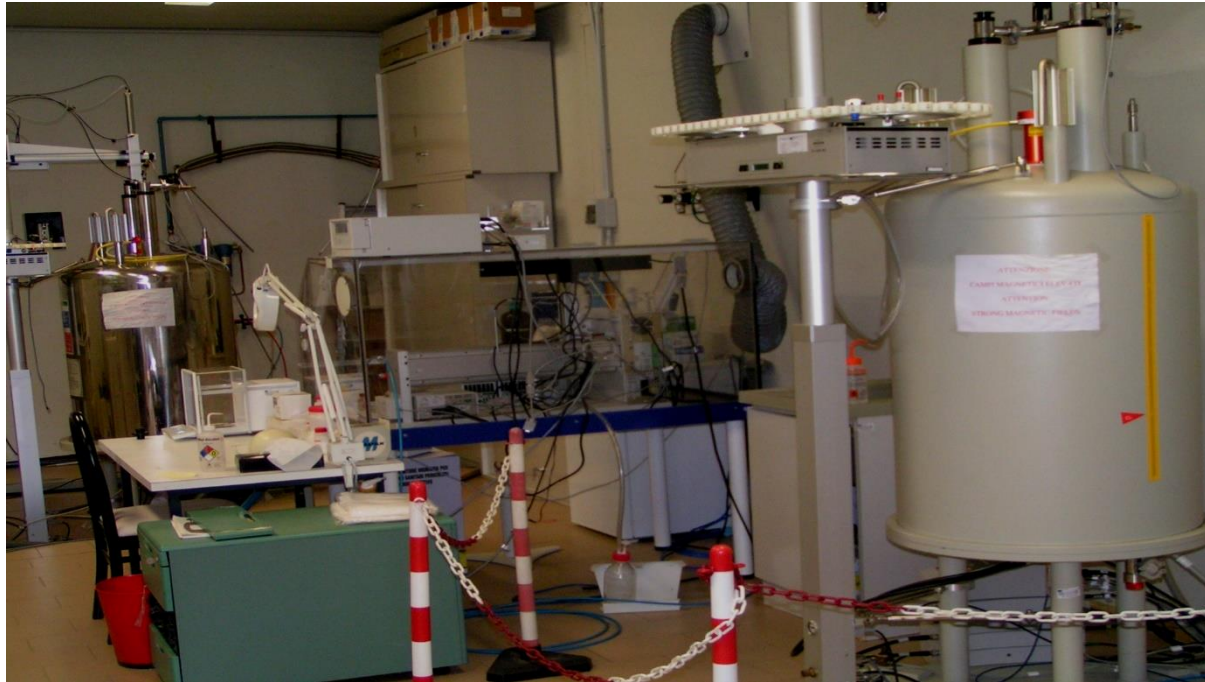


IR-MS (JRC)

(Exakte Auftrennung nach Atommassen, Trennschärfe 1/1000 Dalton)

ISOTOPENVERHÄLTNISSE

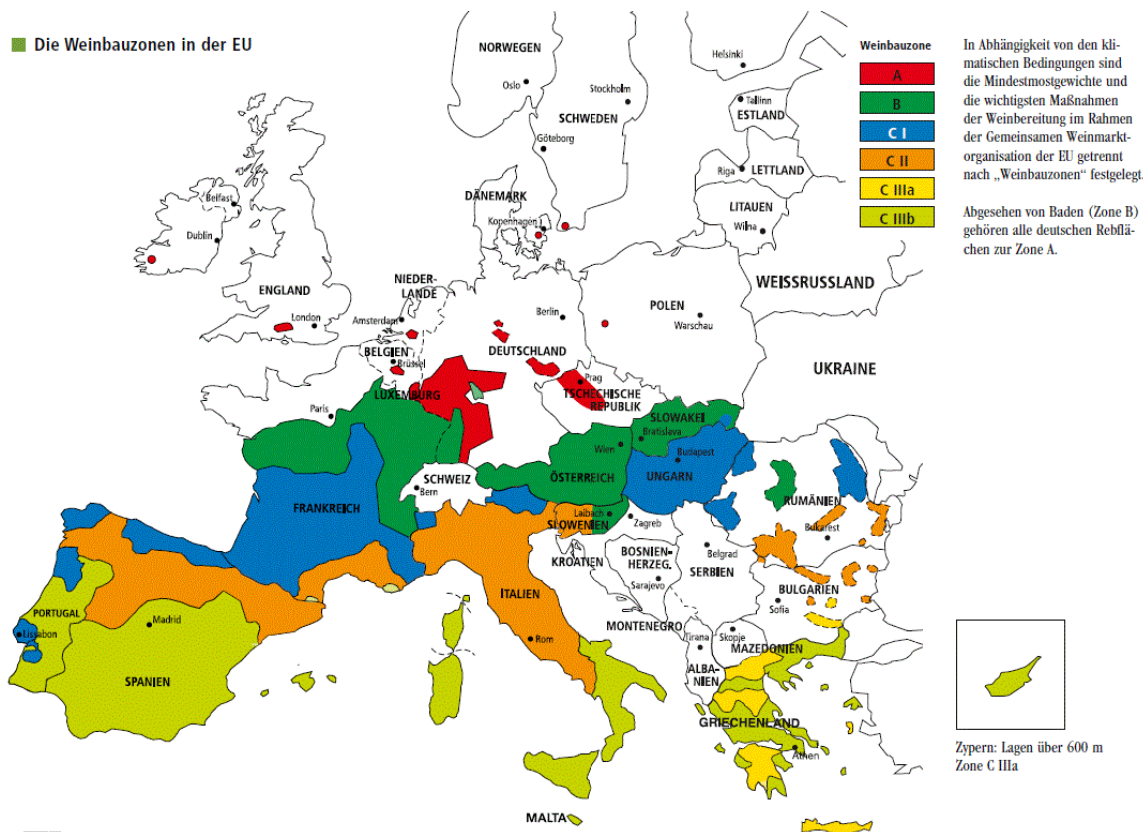
NMR (Magnetische Kernresonanz, nur für $^1\text{H}/^2\text{D}$) > 500.000 €



NMR Messung der Schwingungen zwischen Atomkernen mit extrem starken Magnetfeldern (400-500 MHz)

-) Gegen Schwingungen abgeschirmter, temperierter Raum erforderlich.
-) Bedienung durch Experten erforderlich
-) Evtl. Kombination mit targeted und non targeted analyse möglich (Wine-Screener)

WAS KANN KONTROLLIERT WERDEN



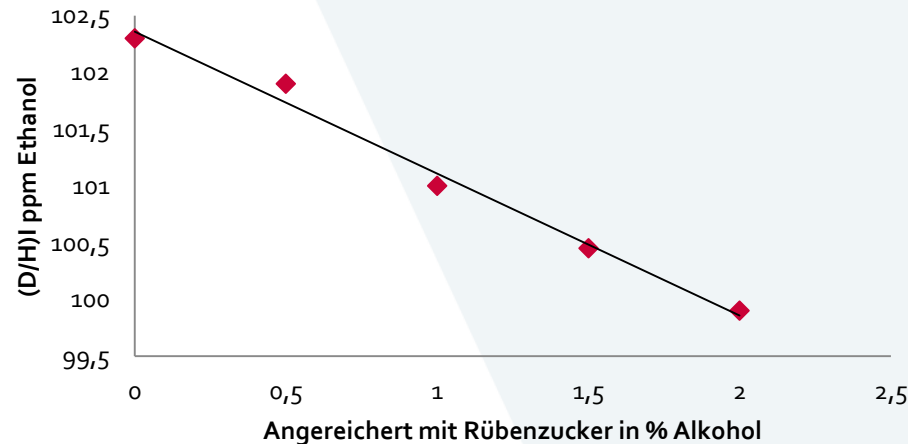
Es gibt im europäischen Weinrecht die Weinbauzonen – je nach klimatischen Bedingungen sind entweder Anreicherung mit Zucker, Entsäuerung und oder Säuerung erlaubt

WAS KANN KONTROLLIERT WERDEN – GUT ETABLIERT

→ UNERLAUBTE ANREICHERUNG

Zum Beispiel in Kabinett,
Süßwein ist die
Anreicherung nicht erlaubt

Anreicherung mit Rübenzucker



[Christoph 2018]

→ UNERLAUBTE WÄSSERUNG

WEITERE ANWENDUNGSFELDER

- Nachweis von künstlichem Glycerin
- Herkunft von CO₂ in Sekt (durch 2. alkoholische Gärung?)
- Nachweis von künstlicher Weinsäure

- Herkunftsnachweis
- Nachweis von Jahrgang

WEITERE ANWENDUNGSFELDER

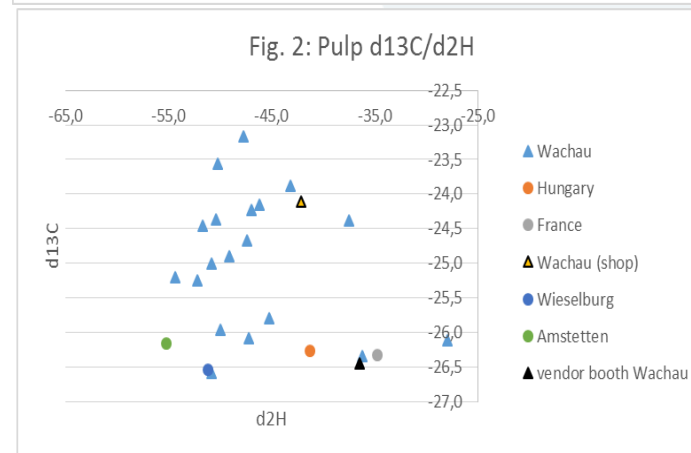
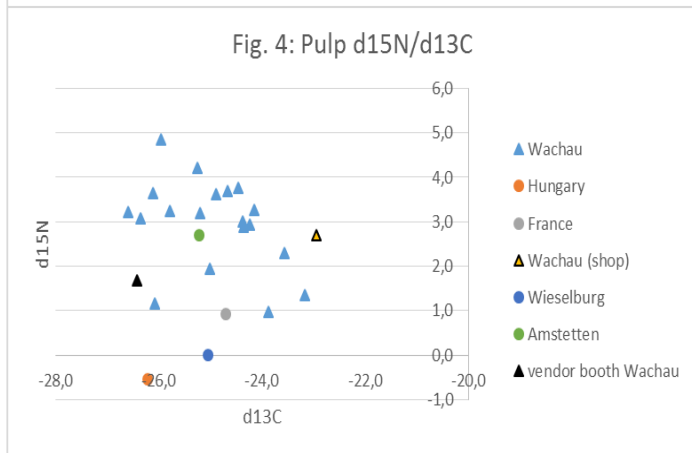
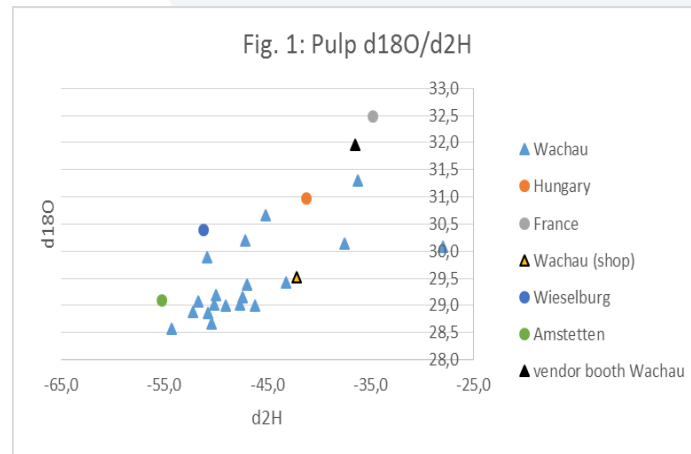
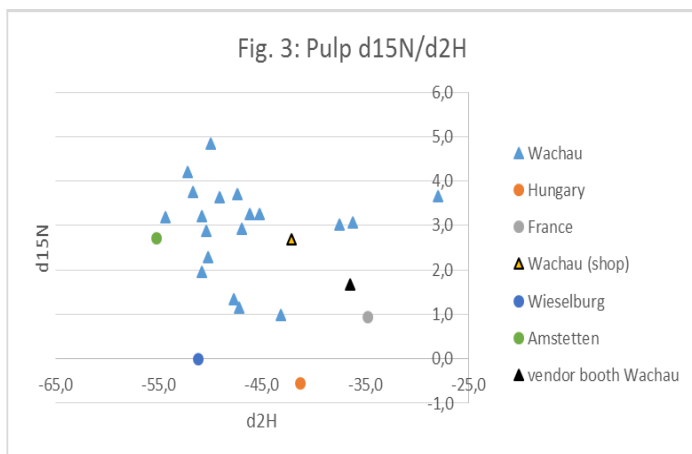
Jahr der Weinernte	$(D/H)_I$, $(D/H)_{II}$, R-Wert, $\delta^{18}O$ vom Wasser, $\delta^{13}C$ Alkohol
Geographischer Ursprung	$(D/H)_I$, $(D/H)_{II}$, R-Wert, $\delta^{18}O$ vom Wasser, $\delta^{13}C$ Alkohol
Unerlaubter Wasserzusatz	$\delta^{18}O$ vom Wasser, $(D/H)_{II}$ vom Alkohol
Unerlaubte Anreicherung	$(D/H)_I$, R-Wert, $\delta^{13}C$ Alkohol und Zucker
Unerlaubte Süßung mit Zucker (Rübenzucker, Rohrzucker, Mischungen)	$(D/H)_I$, $(D/H)_{II}$, R-Wert, $\delta^{13}C$ Alkohol und Zucker

Verschiedene Ziele bei der Analyse von Stabilisotopenverhältnissen [Christoph et al., 2015]

Zukunftsfragestellung auch für Obst: wie Wachauer-Marille zum Beispiel

WACHAUER MARILLE - PILOTSTUDIE

HORACEK et al. 2017



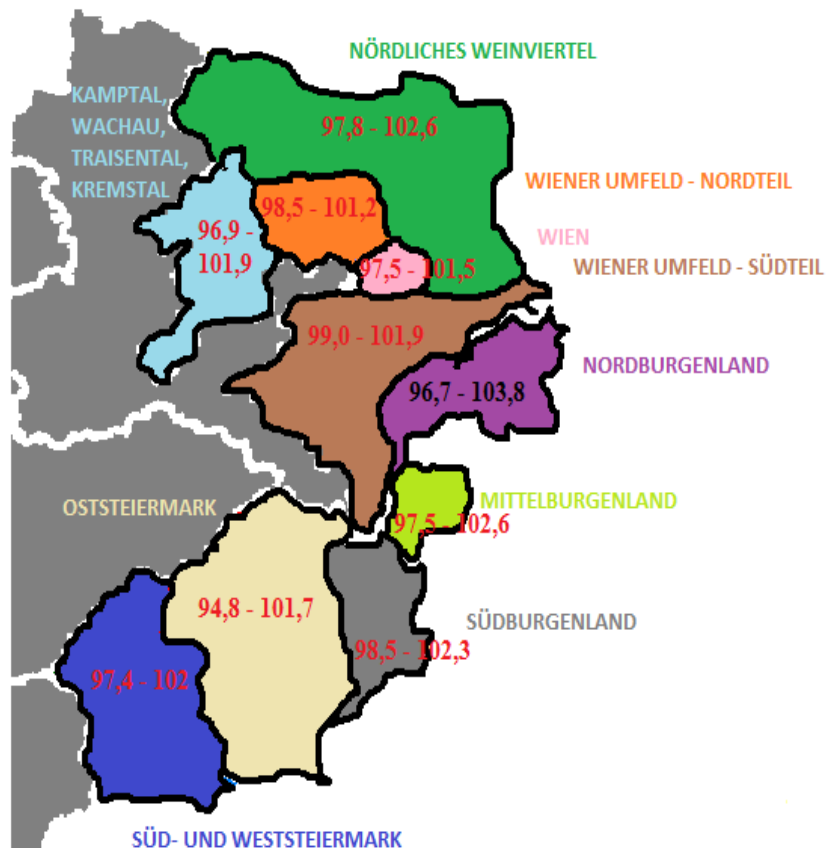
MATERIAL UND METHODEN

MITTEILUNGEN KLOSTERNEUBURG 68 (2018): 120-140

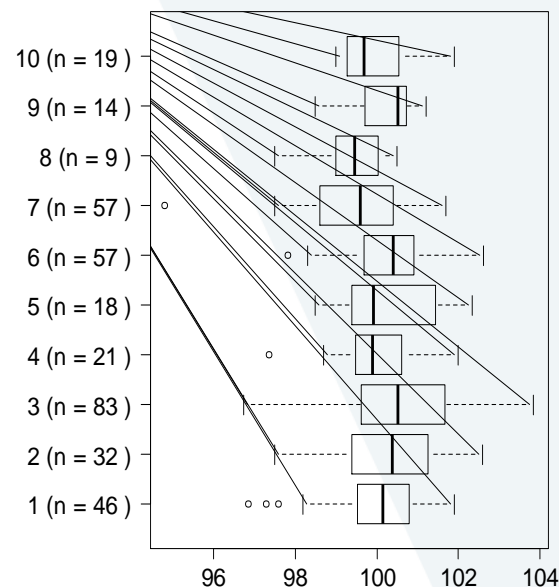
PHILIPP et al.

STABILISOTOPENDATEN AUTHENTISCHER ÖSTERREICHISCHER WEINE: EVALUIERUNG DES POTENTIALS FÜR DEN HERKUNFTS- UND JAHRGANGSNACHWEIS

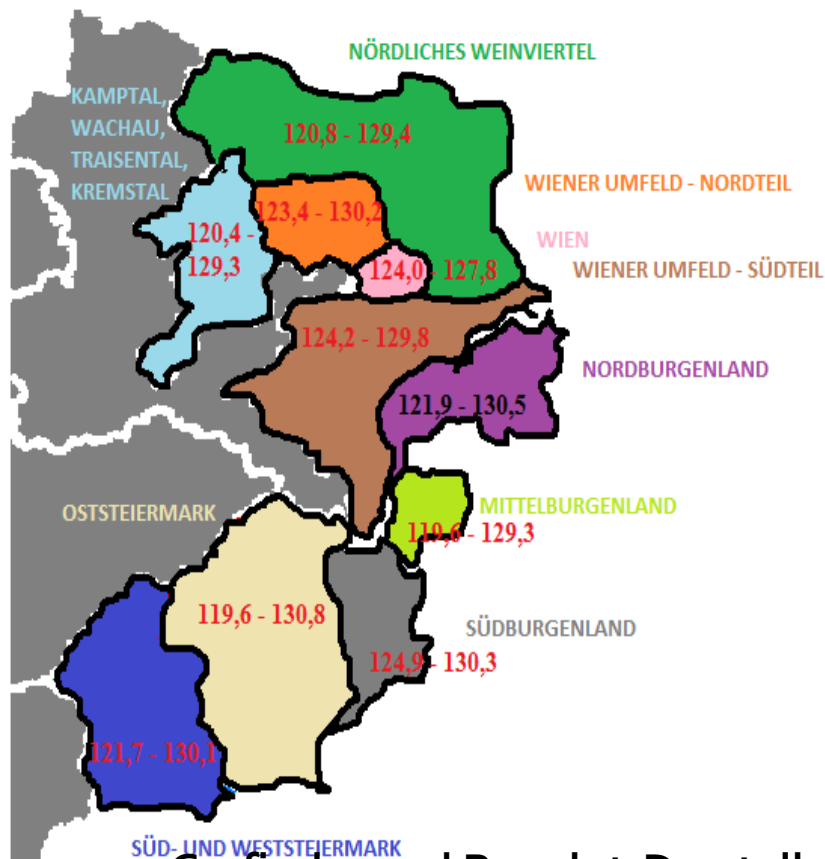
CHRISTIAN PHILIPP¹, MICHA HORACEK², STEFAN NAUER¹, HEINZ REITNER³, ALFRED ROSNER⁴,
CHRISTIAN JABOREK⁵, CLAUDE GUILLOU⁶, ELSA PATZL-FISCHERLEITNER¹ UND REINHARD EDER¹



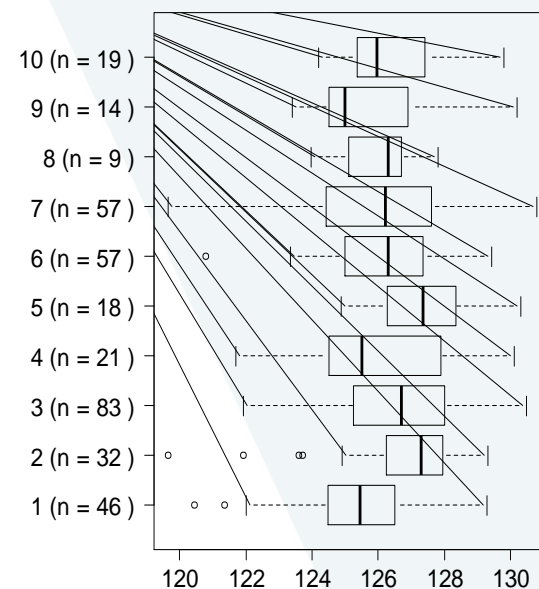
(D/H)₁
[ppm]



Grafische und Boxplot-Darstellung der regionalen Verteilung von (D/H)₁
 1 Kamptal/Wachau/Traisental/Kremstal; 2 Mittelburgenland, 3 Nordburgenland,
 4 Oststeiermark, 5 Südburgenland, 6 Weinviertel, 7 West- und Südsteiermark,
 8 Wien, 9 Wiener Umland – Nordteil, 10 Wiener Umland Südteil

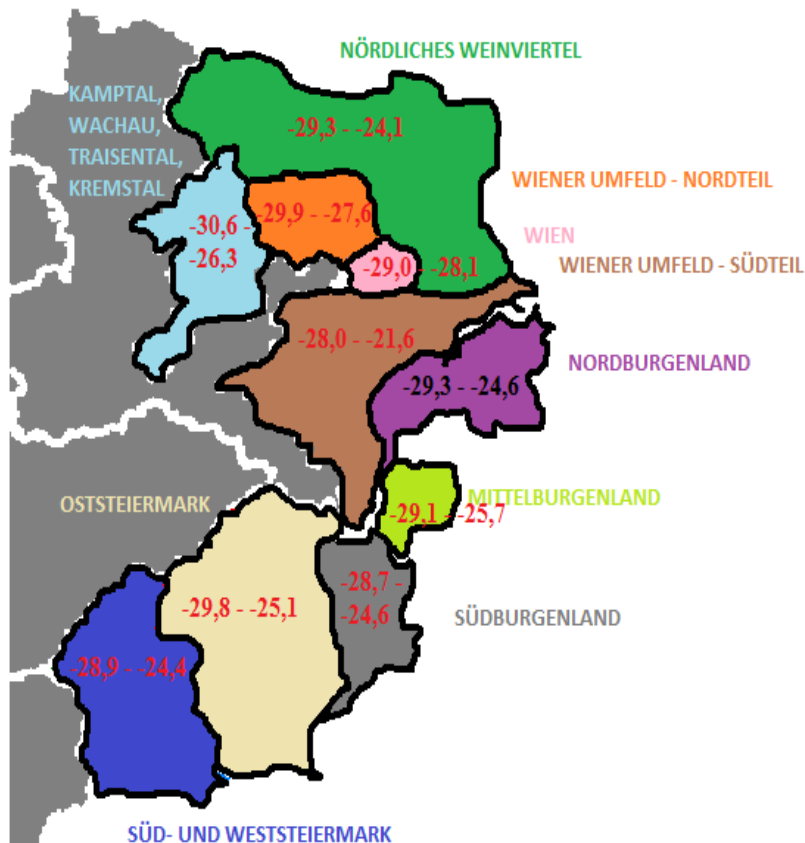


$(D/H)_{II}$
 [ppm]

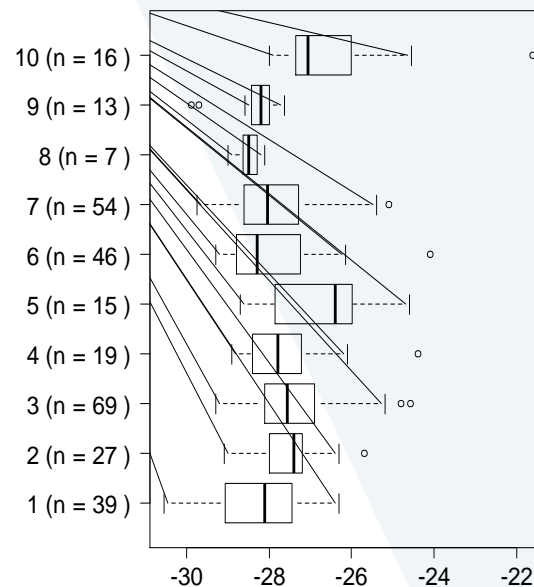


Grafische und Boxplot-Darstellung der regionalen Verteilung von $(D/H)_{II}$

- 1 Kamptal/Wachau/Traisental/Kremstal; 2 Mittelburgenland, 3 Nordburgenland,
 4 Oststeiermark, 5 Südburgenland, 6 Weinviertel, 7 West- und Südsteiermark,
 8 Wien, 9 Wiener Umland – Nordteil, 10 Wiener Umland Südteil

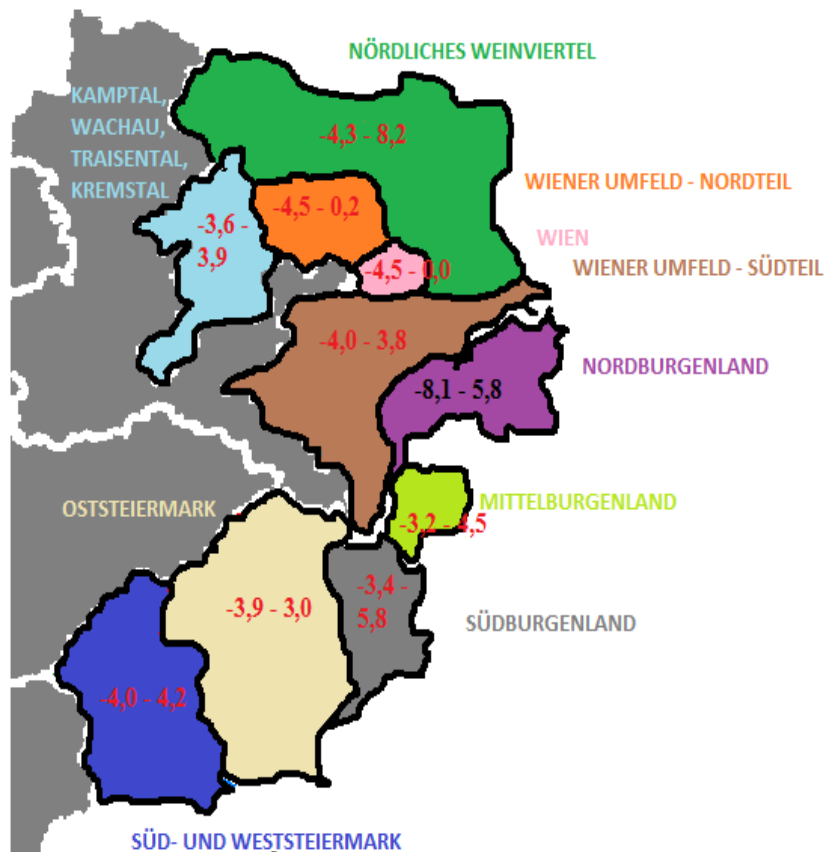


$\delta^{13}\text{C}$
[V-PDB]

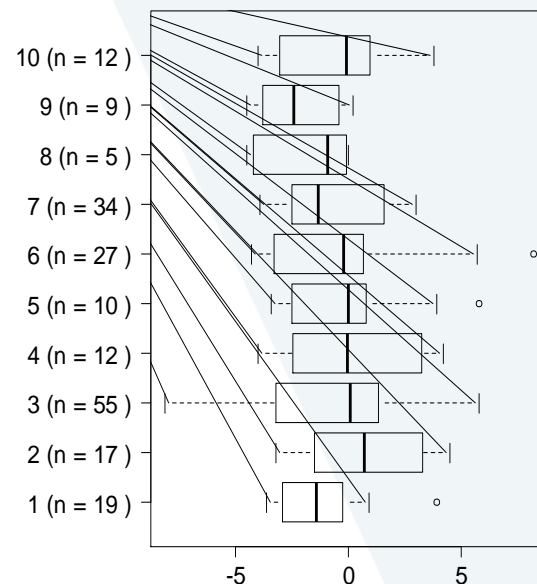


Grafische und Boxplot-Darstellung der regionalen Verteilung von $\delta^{13}\text{C}$

- 1 Kamptal/Wachau/Traisental/Kremstal; 2 Mittelburgenland, 3 Nordburgenland,
4 Oststeiermark, 5 Südburgenland, 6 Weinviertel, 7 West- und Südsteiermark,
8 Wien, 9 Wiener Umland – Nordteil, 10 Wiener Umland Südteil



$\delta^{18}\text{O}$
[V-SMOW]



Grafische und Boxplot-Darstellung der regionalen Verteilung von $\delta^{18}\text{O}$

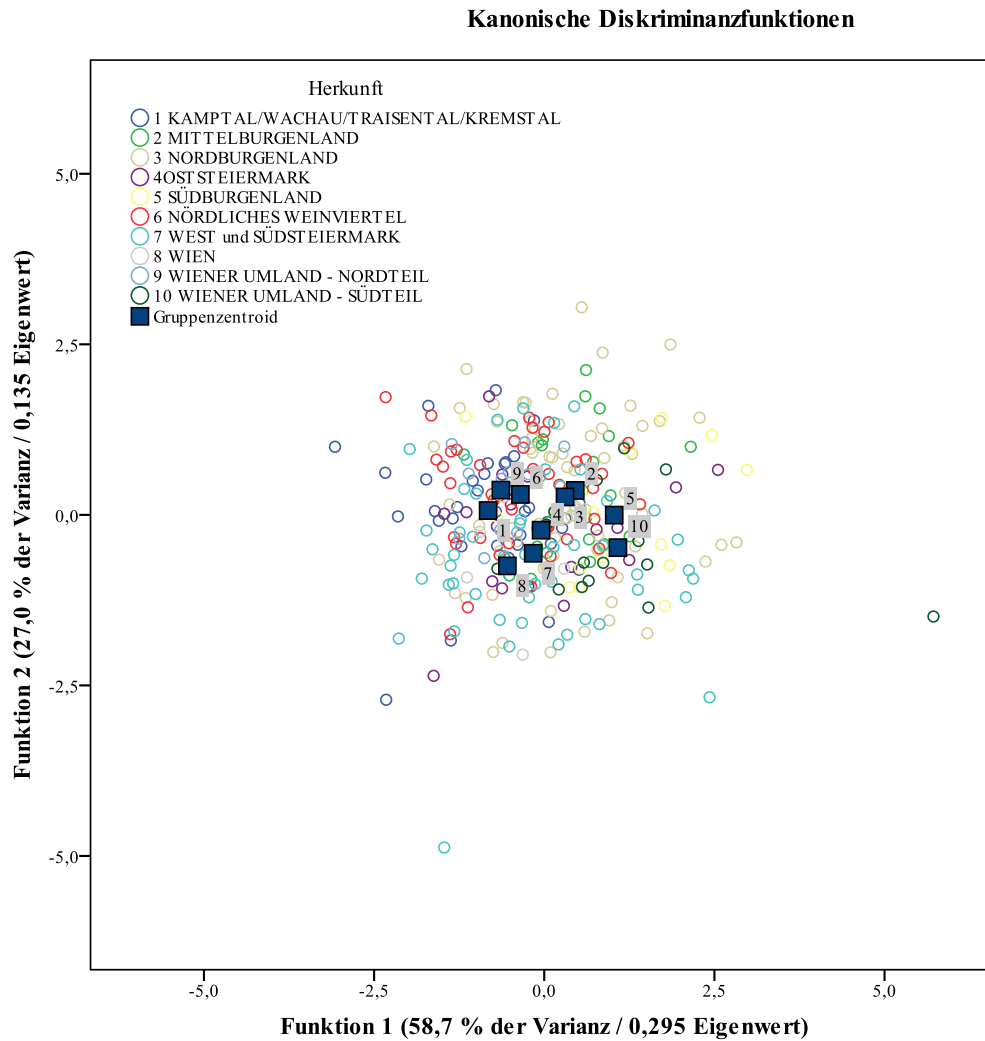
- 1 Kamptal/Wachau/Traisental/Kremstal; 2 Mittelburgenland, 3 Nordburgenland, 4 Oststeiermark, 5 Südburgenland, 6 Weinviertel, 7 West- und Südsteiermark, 8 Wien, 9 Wiener Umland – Nordteil, 10 Wiener Umland Südteil

VERGLEICH MIT LITERATUR

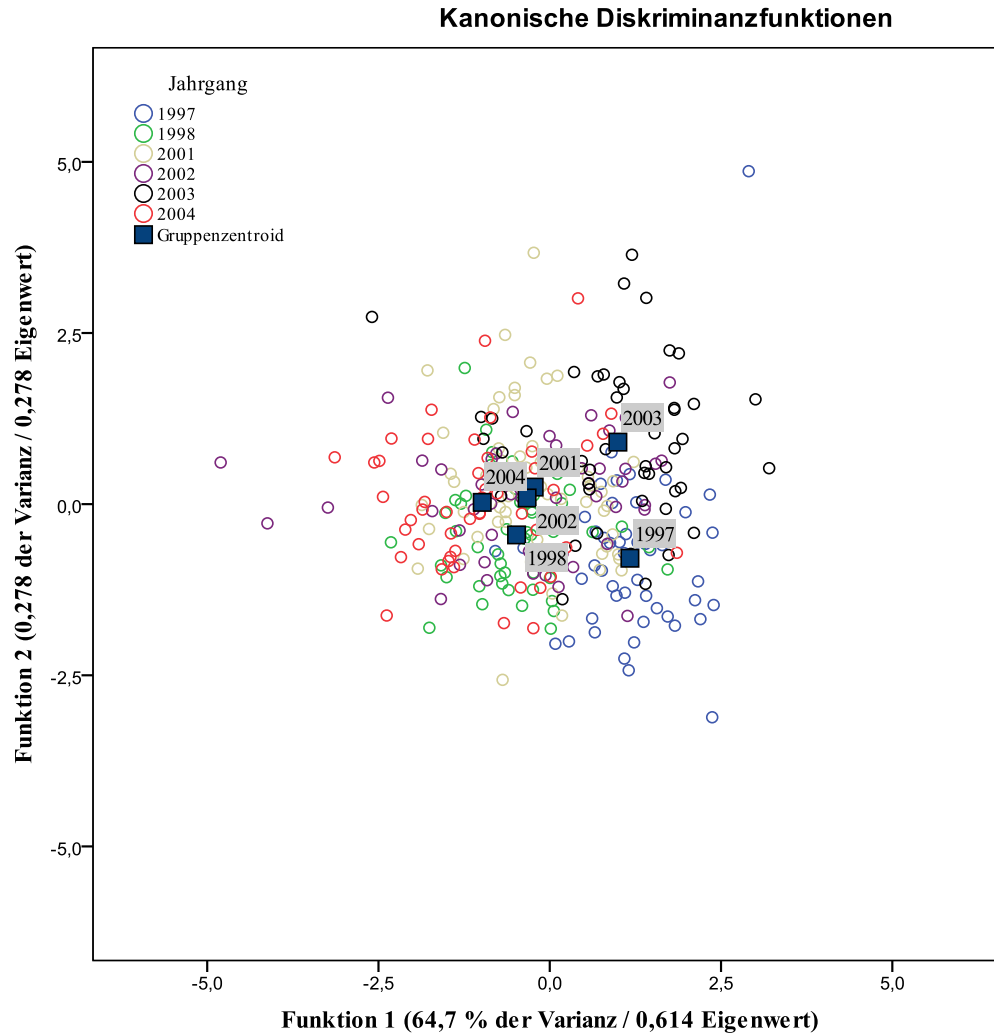
Relevante Stabilisotopenverhältnisse von Alkohol und Wasser in Weinen aus Europa [Christoph et al., 2015]

*1 1992 – 2001 [Christoph, 2003] *2 1997 – 2001
[Christoph, 2003] *3 2002 aus Boxplot-
Darstellung [Capron et al., 2007] *4 [Christoph
et al., 2003 und 2015]

	(D/H) _I [ppm]	(D/H) _{II} [ppm]	δ ¹³ C ‰ V-PDB	δ ¹⁸ O ‰ V_SMOW
Zentraleuropa *4	97 bis 103	121 bis 127	-30 bis -27	-4 bis 3
Deutschland (Franken)*1	98,5 bis 104	120 bis 127	-29,4 bis -26,3	-3,8 bis 0,4
Deutschland (Bodensee)*2	99,5 bis 100,2	120,5 bis 124,5	-29,6 bis -28,8	-5,6 bis - 2,9
Ungarn *3	≈ 98 bis 102,5	≈ 124 bis 130,2		≈ -3 bis 4,5
Tschechien *3	≈ 98,5 bis 103	≈ 122 bis 128,5		≈ -4 bis 1
Rumänien *3	≈ 96,5 bis 103,5	≈ 121 bis 131,5		≈ -4 bis 6
Südeuropa *4	99 bis 105	125 bis 132	-27 bis -24	-1 bis 6



Diskriminanz nach
Herkunft



Diskriminanz nach
Jahrgang

INTERPRETATION

- Aufgrund dieser teilweise großen Jahrgangsunterschiede macht es wenig Sinn Datensätze über mehrere Jahre zu betrachten.
- Die Datenbank muss jährlich gefüllt werden
- Fast 1500 Proben / Jahr – europaweit
- Frankreich und Italien mit 400 Proben am meisten
- Mikrovinifizierungen 15-30 kg Trauben
- Harmonisierte Datenbank
- Für einzelne Jahrgänge und bei entsprechenden Referenzmaterial ist die Kontrolle über Stabilisotopen sehr wohl auch in Bezug auf die Herkunft möglich

INTERPRETATION


- Die Isotopenverhältnisse sind sehr stark von önologischen Verfahren (va. aber auch vom Erntezeitpunkt und Witterungsverhältnissen vor der Ernte) abhängig → daher schlechte Verwendbarkeit der Datenbank für kommerzielle Proben → unzureichende Aussagen
- Herkunftsnachweis nur bei großen regionalen Unterschieden (wie Süd- und Nordausdehnung (z.B.: Südtalien zu Norditalien) gesichert möglich)
- Datenaustausch mit anderen Herkunftsländern trotz gemeinsamen Projekt und Auftrag zur Harmonisierung bis jetzt kaum möglich (Deutsche Position vs. Französisch/Spanisch/Italienischer Position)

NOTWENDIGKEITEN

- Weiterentwicklung der Datenbank hinsichtlich Verwendbarkeit der Daten
- Erforschung der Spezialsituation in Österreich (Alpen, Donau, etc.)
- Weitere Harmonisierung des Verfahrens (Herstellung der authentischen Proben und zum Teil weitere Harmonisierung der Analysemethoden (v.a. NMR basierender Methoden), Harmonisierung der statistischen Tools)
- EVALUIERUNG NEUER VERFAHREN UND METHODEN FÜR DEN HERKUNFTSNACHWEIS

ALTERNATIVE METHODEN MÜSSEN GESUCHT WERDEN

- 2 laufende Projekte in Koopertion mit internationalen Instituten



MICROBIAL DIVERSITY IN GRAPE MUSTS FROM AUSTRIAN AND SOUTH AFRICAN GRAPE VARIETIES AND REGIONS

Bahareh Bagheri¹, Christian Philipp², Micha Horacek³, Florian F. Bauer¹ and Mathabatha E. Setati¹

1. Department of Viticulture and Oenology, Institute for Wine Biotechnology, Stellenbosch University, Stellenbosch, South Africa
2. Höhere Bundeslehranstalt und Bundesamt für Wein- und Obstbau, Wienerstraße 74, 3400 Klosterneuburg, Austria
3. Department of Lithospheric Research, University Vienna, Althanstr. 14, 1090 Vienna, Austria

Baghari et al. 2018



Project „Border-Wine“

Joint project of Austria, Czech Republic, Slovakia and Serbia

Micha Horacek, HBLFA Francisco-Josephinum, Austria

Marketa Hola, CEITEC, Masary University, Czech Republik

Blanka Tobolkova, Národné poľnohospodárske a potravinárske centrum, Slovakia

Kamil Kolar, CAFIA, Czech Republik

Tomas Vaculovic, CEITEC, Masaryk University, Czech Republik

Christian Philipp, HBLA u. BA Klosterneuburg, Austria

Phillip Eder, HBLA u. BA Klosterneuburg, Austria

Maja Lojovic, SP LABORATORIJA a.d., Serbia

Biljana Marosanovic, SP LABORATORIJA a.d., Serbia

Ondrej Mikeš, CAFIA, Czech Republik

Martin Polovka, Národné poľnohospodárske a potravinárske centrum, Slovakia

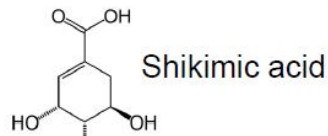
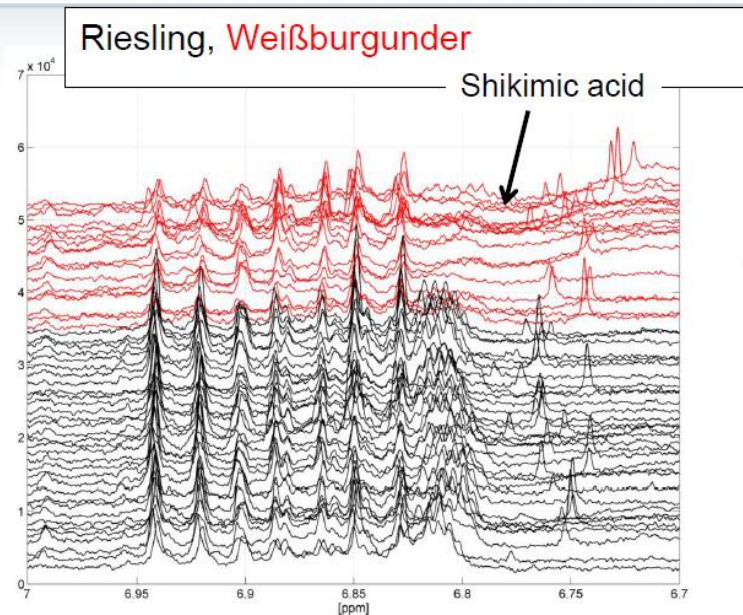
Horacek et al. 2018

WO KOMMEN DIE TRAUBEN FÜR DAS GRENZLAND- PROJEKT HER



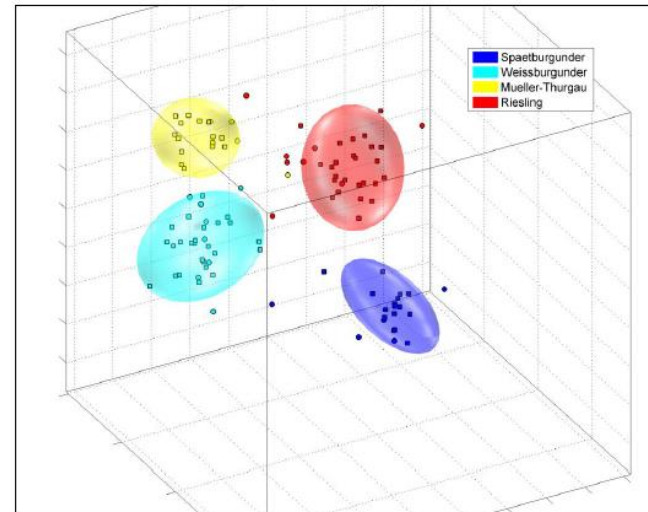
ZUKUNFTSPROJEKTE ECHTHEIT: AUTHENTIZITÄT

NMR Analyse: Wine Screener



In cooperation with CVUA Karlsruhe

NMR findet Gemeinsamkeiten bzw.
Unterschiede wo welche bestehen.



Eder et al. 2018

ECHTHEIT: AUTHENTIZITÄT

NMR Analyse: Wine Screener



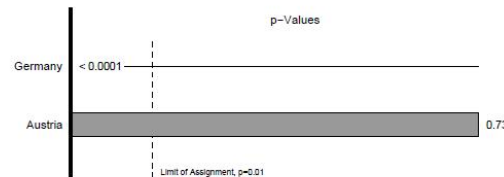
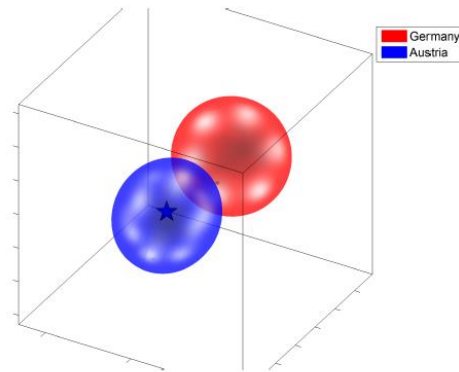
Eigene Erfahrungen HBLAuBA: Untersuchung von 52 Proben die die VINEA WACHAU zur Verfügung gestellt hat (ECHT!?)

Classification Analysis

Model: Riesling Origin (Germany/Austria)

(Analysis-ID: WI-1)

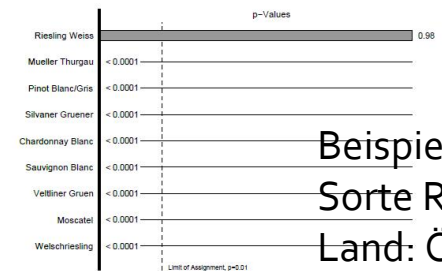
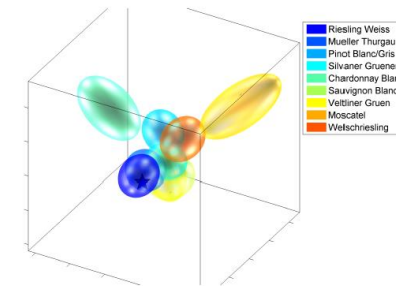
Result: Declared origin *Austria* is consistent with classification result.



Model: White Wine Variety (Germany/Austria)

(Analysis-ID: WI-1110-01/0700)

Result: Declared variety *Riesling Weiss* is consistent with classification result.



Beispiel:
Sorte Riesling ok
Land: Österreich ok

Analysis Report Wine-Profiling™

Sample ID: AT14_0001

Additional Sample Information

Variety: Riesling Weiss
Country: Austria
Type of Wine: white
Measuring Date: 22-Feb-2014 04:08:08
Reporting Date: 06-Nov-2015 14:33:51, Version 3.0.1, 10 pages
Approval: approved by Birk Schuetz on 06-Nov-2015 14:27:00

Results Summary

Type of Analysis	Analysis ID	Result	Status
Classification Analysis			
Riesling Origin (Germany/Austria)	WI-1111-01/0701	In-Model	●
White Wine Variety (Germany/Austria)	WI-1110-01/0700	In-Model	●
Targeted Analysis			
Quantification	WI-Q/0583	-	○
Comparison with NMR Reference Database	WI-QC/0707	-	●
Untargeted Verification Analysis			
Univariate Verification	WI-2001-02/705	In-Model	●
Multivariate Verification	WI-2001-02/705	In-Model	●
Wine Content Analysis	WI-4001-01/706	In-Model	●

ANALYSE der HERKUNFT

Privatwirtschaftliche Ansätze

Herkunfthkontrolle durch IR-MS durch Labor

bei Äpfel zum Beispiel



ANALYSE der HERKUNFT

Privatwirtschaftliche Ansätze

Herkunfthskontrolle in der Steiermark

Metabol-Analyse mit LC-MSⁿ (Labor Dr. Wagner, Stmk)

Sensorische Kontrolle: praktisch unmöglich



PROJEKT

**AUTHENTIFIZIERUNG STEIRISCHER WEIN
MITTELS FOOD PROFILING
(CHEMOMETRISCHES FINGERPRINTING)**

Strategie

**für die Entwicklung einer neuer Qualitätsdefinition
für steirischen Wein**

TAKE HOME MESSAGE

- Stabilisotopendaten werden in Österreich jährlich ermittelt
- Die Kontrolle dieser Stabilisotopen in Weinen müsste intensiviert werden (KOSTENFRAGE!!!!)
- Die Kontrolle und Analyse sollte mE eine öffentliche Aufgabe bleiben – privatwirtschaftliche Ansätze können nicht die Lösung für die Kontrolle sein!!!
- Nutzbarkeit für Herkunft nur dann möglich, wenn ausreichend Referenzproben vorhanden sind
- Es gibt laufende Projekte nicht nur in Klosterneuburg und viele neue Ideen → zunehmende Internationalisierung der Problemlösung
- Statistische Herausforderung der Beweisführung
- Protonen NMR (Stichwort Brucker) als vielversprechendste Methodik der Zukunft

EIN DANK GEBÜRT

- Allen Studentinnen und Studenten, die mitgeholfen haben und mithelfen, dass derartige Projekte möglich sind
- Bei allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen der HBLA und BA, die dabei sind
- Bei den Projektpartnern in Österreich (BLT Wieselburg, Dr. Horacek, BOKU Wien und natürlich bei Maria und Heinz von der GeoB)
- Bei den internationalen Projektpartnern
- Bei der Weinbauschule Silberberg, beim Weingut Scheiblhofer und beim Weingut Kickenweitz für die Bereitstellung der Trauben

VIELEN DANK FÜR IHRE AUFMERKSAMKEIT

