

Zur Bestimmung und Beurteilung von Thiamin in Traubenmost und angegorenem Traubenmost (Sturm)

MICHAELA NETZER und FRANZ BANDION

Bundesamt und Forschungszentrum für Landwirtschaft
Institut für Nahrungsmittel
A-1226 Wien, Spargelfeldstraße 191

Zur quantitativen Bestimmung von Thiamin in Traubenmost und angegorenem Traubenmost wird ein hochdruckflüssigkeitschromatographisches Verfahren beschrieben. Durch Einfrieren der Proben bei ca. -22 °C ist Thiamin über mehr als zwei Wochen sicher zu stabilisieren. Authentische österreichische Traubenmoste des Jahrganges 1999 wiesen natürliche Thiamingehalte im Bereich $\leq 0,5$ mg/l auf. Die sich insbesondere in Verbindung mit einem Zusatz von Thiamin-Hydrochlorid zu Traubenmost ergebenden beurteilungsmäßigen Aspekte werden diskutiert. Das vorgestellte analytische Verfahren bietet auch die vergleichsweise wenig aufwändige Möglichkeit zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Thiamin in anderen Getränken und in Lebensmittel-Zusatzstoffen.

Determination and evaluation of thiamine in grape must and partly fermented grape must ("Sturm"). An HPLC method for the quantitative determination of thiamine in grape must and partly fermented grape must is described. Thiamine can be safely stabilized for more than two weeks by freezing the samples at a temperature of approx. -22 °C. In authentic Austrian grape musts of the vintage 1999 native thiamine contents of $\leq 0,5$ mg/l were determined. Assessing aspects, especially those concerning the addition of thiamine-hydrochloride to grape must, are discussed. The presented analytical method also offers a not too demanding possibility for the qualitative and quantitative determination of thiamin in other beverages and in food additives.

Détermination et appréciation de la teneur en thiamine du moût de raisin et du moût de raisin trouble pendant la fermentation ("Sturm"). Pour la détermination de la quantité de thiamine contenue dans le moût de raisin et dans le moût de raisin trouble pendant la fermentation ("Sturm"), il est décrit une méthode basée sur la chromatographie en phase liquide à haute pression. Il est possible d'assurer une stabilisation sûre de la thiamine au cours d'un délai de plus de deux semaines en gelant les échantillons à une température de -22°C environ. Les moûts de raisin autrichiens authentiques du millésime 1999 présentaient une teneur naturelle en thiamine inférieure ou égale à 0,5 mg/l. Les effets de l'addition de l'hydrochlorure de thiamine au moût de raisin font l'objet du présent article. La méthode d'analyse présentée offre également une possibilité de détermination qualitative et quantitative de la teneur en thiamine d'autres boissons et des additifs pour denrées alimentaires.

Zur natürlichen Anwesenheit von Thiamin in Früchten und zum Einsatz dieses Vitamins in der Getränketechnologie sowie zum Verhalten während der Fruchtsaftherstellung und der alkoholischen Gärung existiert derzeit bereits eine umfangreiche Literatur (BELITZ und GROSCH, 1992; DITTRICH, 1987; ESCHER und GUGGENUGGENBÜHL-GASSER 1992; SCHNEYDER, 1964; SCHOLTEN, 1995). Danach lässt sich der diesbezügliche Wissensstand wie folgt charakterisieren:

Thiamin kommt in vielen Früchten (darunter auch Weintrauben) nativ vor. Bei frisch gepresstem Traubenmost sind natürliche Gehalte an Thiamin im Bereich

$\leq 0,6$ mg/l zu erwarten, wobei Lesegut aus gefaulten Trauben eine deutliche Tendenz zu geringen Konzentrationen zeigt. Thiamin ist gegenüber Sauerstoff und Schwefliger Säure sowie bei Hitzeeinwirkung instabil und wird auch durch kellerwirtschaftliche Behandlungsmaßnahmen (insbesondere bei Schönung mit Bentonit und/oder Gelbem Blutlaugensalz) mehr oder weniger stark entfernt. Während der alkoholischen Gärung erfolgt vor allem über eine Aufnahme des Vitamins durch die Hefe ebenfalls eine deutliche Verminderung des nativen Thiamingehaltes. Danach kann der Thiamingehalt im Getränk infolge Hefeautolyse wieder leicht ansteigen.

Thiamin katalysiert bei der alkoholischen Gärung die Freisetzung von Kohlendioxid aus dem Gärungszwischenprodukt Pyruvat (Brenztraubensäure) bzw. dessen Abbau zu Acetaldehyd. Hefe kann Thiamin selbst synthetisieren und weist deshalb auch vergleichsweise hohe Gehalte an diesem Vitamin auf. Die Synthese läuft jedoch für den während der modernen Gärführung gegebenen Bedarf zu langsam ab. Falls die Hefe aus dem Most nicht genügend Thiamin aufnehmen kann, wird dieses von der Traube herrührende Defizit zum begrenzenden Faktor für die Intensität der alkoholischen Gärung. Eine derartige Mangelsituation ist u.a. mit der Gefahr von schleppenden bzw. unvollständigen Gärungen, Sekundärinfektionen („Essigstich“, „Milchsäurestich“), geringen Alkoholausbeuten, erhöhtem Bedarf an Schwefliger Säure („Schwefelfressern“) sowie der Entwicklung von Fehleraromen verbunden. Für die Abdeckung solcher Mängel werden daher seit längerer Zeit gezielte Zusätze von Thiamin in das jeweilige Gärsubstrat propagiert (BINDER, 1998; Hoffmann-La Roche 1958; LÜTHI, 1957). Thiamin wird als Thiamin-Hydrochlorid entweder direkt (z.B. in Tablettenform) oder in Kombination mit anderen gärfördernden Substanzen (insbesondere Ammoniumsalzen und Heferinden-Präparaten) zugesetzt. Solche Kombinationspräparate zielen u.a. auch auf den Ausgleich von pflanzenbaulich bedingten Mangelsituationen im Stickstoff- und im Mikronährstoffkomplex ab und bieten vor allem in Verbindung mit dem Einsatz von Reinzuchthefen entsprechende kellerwirtschaftliche Möglichkeiten zur Vorbeugung und/oder Sanierung von Gärstörungen (BINDER, 1998; DITTRICH, 1983; FOX, 2000; SCHANDELMAYER, 1999). Im Weinrecht der Europäischen Union ist daher „zur Förderung der Hefebildung“ u.a. für Traubenmost und angegorenen Traubenmost sowie bei der Herstellung von Schaumwein ein Zusatz von Thiamin-Hydrochlorid bis zu einem in Thiamin ausgedrückten Grenzwert von höchstens 0,6 mg/l vorgesehen (Europäische Union, 1987). Mit der am 1. August 2000 in Kraft tretenden neuen gemeinsamen Marktorganisation für Wein sind gleichsinnige Regelungen normiert, wobei diesbezügliche Grenzwerte jedoch noch festzulegen sind (Europäische Union, 1999). Zur Vergärung von faulem Lesegut werden solche Thiamin-Zusätze häufig empfohlen. Demgegenüber ist der Einsatz dieses Vitamins bei der Verarbeitung von gesundem Traubenmaterial zumindest umstritten, wobei Qualitätsminderungen durch übermäßige Aromaverluste im Wege von solcherart verursachten stürmischen Gärungen und die Möglichkeit des Auftretens eines als „Thiaminton“ fir-

mierenden Weinfehlers angewendet werden (SCHOLTEN, 1995). Trotz dieser insbesondere technologisch bedingten und auch weinrechtlich normierten mengenmäßigen Begrenzungen einer Applikation von Thiamin existieren in für die Oenologie maßgeblichen Methodensammlungen keine Analysenverfahren zur Erfassung dieses Vitamins (Europäische Union, 1990b; O.I.V., 1990). Für die Sicherung der Weinqualität und die Durchsetzung der Weinrechtsbestimmungen ist daher auch eine analytische Bestimmung von Thiamin vor allem in Traubenmost und angegorenem Traubenmost notwendig.

Mit der vorliegenden Arbeit wird eine einschlägige Prüfstrategie vorgestellt, die mit der Einrichtung eines Getränkelaboratoriums ausführbar ist und nicht die Ressourcen einer auf Vitaminbestimmungen spezialisierten Prüfstelle erfordert. Dazu wurde aus der Vielzahl der methodischen Möglichkeiten (KNEIFEL, 1991; MURKOVIC et al. 1997) die Applikation eines hochdruckflüssigkeitschromatographischen Verfahrens (STUART, 1998) für die Prüfung von Thiamin in der gegenständlichen Probenmatrix entsprechend modifiziert. Für die Untersuchung wurden Trauben des Jahrganges 1999 im eigenen Bereich hinsichtlich des Gesundheitszustandes bzw. des Fäulnisbefalles visuell bonitiert, danach authentische Traubenmoste im 15 bzw. 40 kg-Maßstab hergestellt und diese für die Stabilisierung von Thiamin bis zur Untersuchung tiefgefroren. (Bei Lesegut aus Rotweinrebsorten wurden die Proben sofort nach dem Einmaischen als Seihmost entnommen). Desgleichen wurden mehr als zwei Jahre tiefgefroren gelagerte authentische Traubenmoste des Jahrganges 1997 hinsichtlich des Gehaltes an Thiamin geprüft.

Material und Methoden

Chemikalien und Lösungen

Reinsubstanzen

Thiamin-Hydrochlorid ≥ 99 % (z.B. Fa. Fluka Cat.No. 95160)

Methanol gradient grade für die Flüssigkeitschromatographie (z.B. Fa. Merck Art.Nr. 1.06007.2500)

Natriumdihydrogenphosphat reinst (z.B. Fa. Riedel-de Haën Cat.Nr. 04270)

Phosphorsäure 85 % p.a. (z.B. Fa. Merck Art.Nr. 573)
Reinstwasser, hergestellt z.B. mit Milli-Q Plus Reagent Grade Water Purification System, Fa. Millipore, gespeist mit durch Umkehrosmose und nachgeschaltetem

Ionenaustauscher gereinigtem Wasser (Firmenspezifikation: Widerstand 18,2 Megohm.cm, < 10 ppb TOC und Partikelfreiheit > 0,22 µm)

Lösungen

Thiamin-Hydrochlorid-Stammlösung (1000 mg Thiamin-Hydrochlorid pro Liter Reinstwasser):
100 mg Thiamin-Hydrochlorid werden in Reinstwasser gelöst und zu 100 ml aufgefüllt. *)

Thiamin-Hydrochlorid-Standardlösung (100 mg Thiamin-Hydrochlorid pro Liter Reinstwasser):
Aliquote Teile der Thiamin-Hydrochlorid-Stammlösung werden mit Reinstwasser im Verhältnis 1:10 (v/v) verdünnt. **)

Mobile Phasen für die Hochdruckflüssigkeitschromatographie

Lösung 1: 0,25 M Natriumdihydrogenphosphatlösung:
29,995 g Natriumdihydrogenphosphat werden in Reinstwasser gelöst, zu 1000 ml aufgefüllt und mit Phosphorsäure auf pH-Wert 3,5 eingestellt.

Laufmittel A: 5 % Methanol / 95 % Lösung 1 (v/v) ***)

Laufmittel B: 60 % Methanol / 40 % Lösung 1 (v/v) ***)

Laufmittel C: Reinstwasser ***)

*) Die Lösung wird bei +8 C unter Lichtausschluss aufbewahrt und ist mindestens einen Monat haltbar.

**) Die Lösung ist täglich frisch zu bereiten.

***) Die Laufmittel werden während der Analyse ständig mit Helium begast (falls nicht vom Gerätehersteller spezielle Vorschriften existieren, wird für 2,5 l Laufmittelvorrat ein Gasstrom von 20 ml Helium pro Minute empfohlen).

Bedingungen für die hochdruckflüssigkeitschromatographischen (HPLC) Untersuchungen

HPLC-System

Gradientensystem, automatische Probenaufnahme mit Temperatursteuerung, Photodiodenarray-Detektor und Auswertestation (z.B. Fa. Waters HPLC Gradientenpumpe 616 für den quaternären Betrieb und Controller 600 S, Autosampler 717, Photodiodenarray-Detektor PDA 996 und Systemsteuerung Millennium³² Version 3.05.01)

Säulen

HPLC-Vorsäule: Drop in Carts BetaBasic C18, 10 x 4 mm (5 µm), Fa. Keystone Scientific, Inc. Part Number: 844015-715-P

HPLC-Trennsäule: Aquasil C18, 250 x 3 mm (5 µm), Fa. Keystone Scientific, Inc. Part Number: 255-775-3

Geräteparameter

Temperaturen:

Autosampler-Probenraum: 10 °C

Säulenofen: stabile Raumtemperatur (ca. 20 °C)

Flussrate: 0,6 ml/min

Gradienteneinstellung:

Zeit (min)	% A	% B	% C	Kurve ^{a)}
0	0	0	100	Injektion
15,00	15	15	70	1
35,00	0	0	100	1
45,00	0	0	100	nächste Injektion

^{a)} Gradientenkurvenprofil: 1 sofortige Änderung der Gradientenbedingungen

Injektionsvolumen: 10 µl

Für die Probe werden direkt jeweils zwei aufeinander folgende Injektionen bzw. zwei Chromatogramme über den gesamten Wellenlängenbereich aufgenommen. Zur Absicherung der Ergebnisse wird eine spektrenmäßige Reinheitsprüfung des eventuell festzustellenden Thiamin-Peaks vorgenommen. Daran anschließend erfolgt je eine Injektion bzw. die Aufnahme je eines Chromatogrammes der mit Standard addierten Probenansätze in steigender Thiaminkonzentration (siehe dazu auch Tab. 1).

Detektionswellenlänge für Thiamin-Hydrochlorid:

245 nm

Spectrum Range: 195 nm - 600 nm

Datenrate für die Spektren: 2,0 Spektren pro Sekunde über den gesamten Datenaufnahmebereich

Dauer der Datenaufnahme: 30 Minuten ab der Injektion (Abb. 1, 2)

Untersuchung der Proben

Klare Proben werden direkt zur Prüfung eingesetzt.

Trübe Proben werden vor der Untersuchung durch Zentrifugation (bei etwa 3500 g während 15 Minuten) weitgehend geklärt, danach direkt ohne weitere Pro-

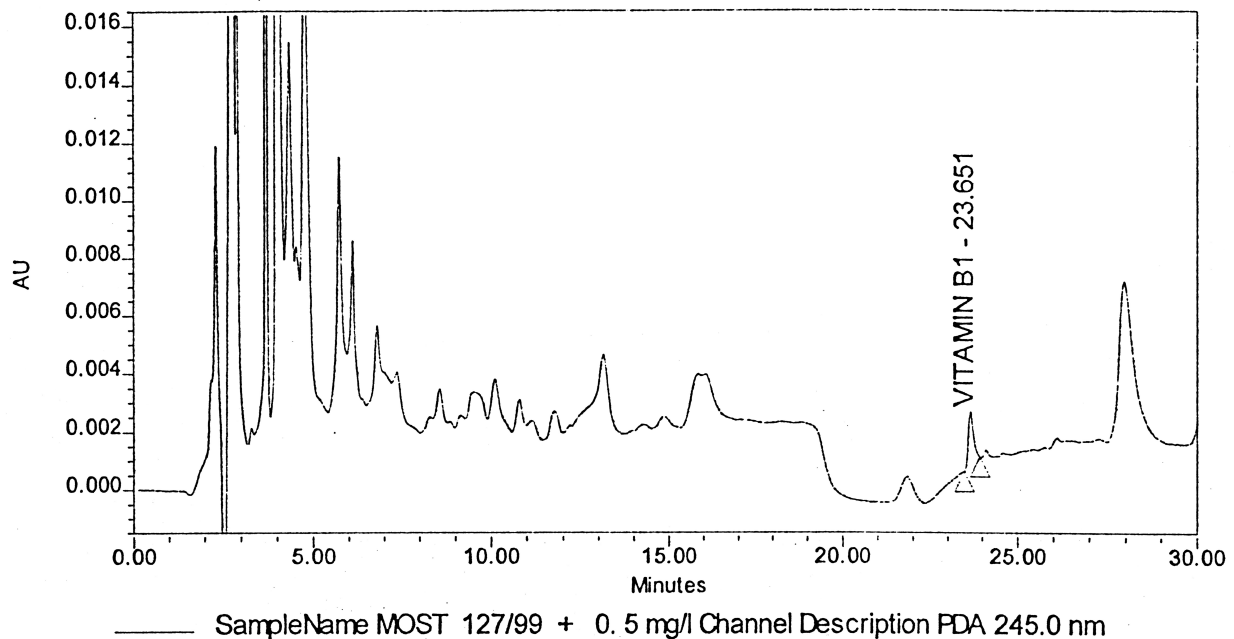


Abb1: Chromatogramm eines mit 0,5 mg Thiamin-Hydrochlorid/l dotierten weißen Traubenmostes auf der Wellenlänge 245 nm

benvorbehandlung in mit PTFE-Septa verschließbare Autosampler-Fläschchen (z.B. Fa. Waters Nr. WAT 072710, WAT 072711 und Septum z.B. Fa. Waters Nr. WAT 73005) gebracht und sofort in den auf 10 °C gekühlten Probenraum des automatischen Probengebers gestellt. Für die Addition werden je 10 ml (zentrifugierte) Probe mit 50 µl bzw. 100 µl der Thiamin-Hydrochlorid-Standardlösung (entsprechend einer Aufstockung von 0,5 mg bzw. 1,0 mg Thiamin-Hydrochlorid je Liter Probe) versetzt. Ergibt sich im Zuge der Bestimmung eine Konzentration von mehr als 1,0 mg Thiamin je Liter Probe, ist die Untersuchung zu wiederholen, wobei sich die neuerlichen Dotierungen an Thiamin möglichst in der gleichen mengenmäßigen Größenordnung bewegen, wie sie in der Probe vorliegen. Dies gilt in gleicher Weise für jene Proben, wo von Haus aus höhere Gehalte an Thiamin zu erwarten sind.

Für den Fall einer nicht möglichen sofortigen Untersuchungsausführung werden die Proben in tiefgefrorenem Zustand (bei ca. -22 °C) zwischengelagert und vor der Analyse im Wasserbad bei höchstens 30 °C aufgetaut. Auf diese Weise lässt sich eine Stabilisierung des Thiamingehaltes der Proben über einen Zeitraum von mindestens zwei Wochen sicherstellen. Für derartige Kon-

servierungen hat sich die Aufbewahrung der Proben in verschließbaren, sterilisierten sowie zentrifugierbaren 50 ml-Kunststoffröhrchen (z.B. stehende Polypropylen-Röhrchen der Fa. Bibby-Sterilin Ltd. Nr. 36050 NPG) als besonders geeignet erwiesen, worin die Proben nach dem Auftauen ohne weitere Verbringung direkt zu klären sind.

Bestimmung von Thiamin

Die quantitative Bestimmung wird über die absolute Peakfläche von Thiamin in der Probe und in dem mit Thiamin dotierten Probenansatz nach folgender Be-

$$C = \frac{F_0 \times C_D \times 0,8918967^{b)}}{F_1 - F_0}$$

rechnung vorgenommen:

C = Thiamingehalt der Probe (mg/l)

C_D = Zusatz von Thiamin-Hydrochlorid (mg je Liter Probe)

F₀ = Peakfläche der Probe

F₁ = Peakfläche der mit Thiamin-Hydrochlorid dotierten Probe

b) = Umrechnungsfaktor von Thiamin-Hydrochlorid auf Thiamin

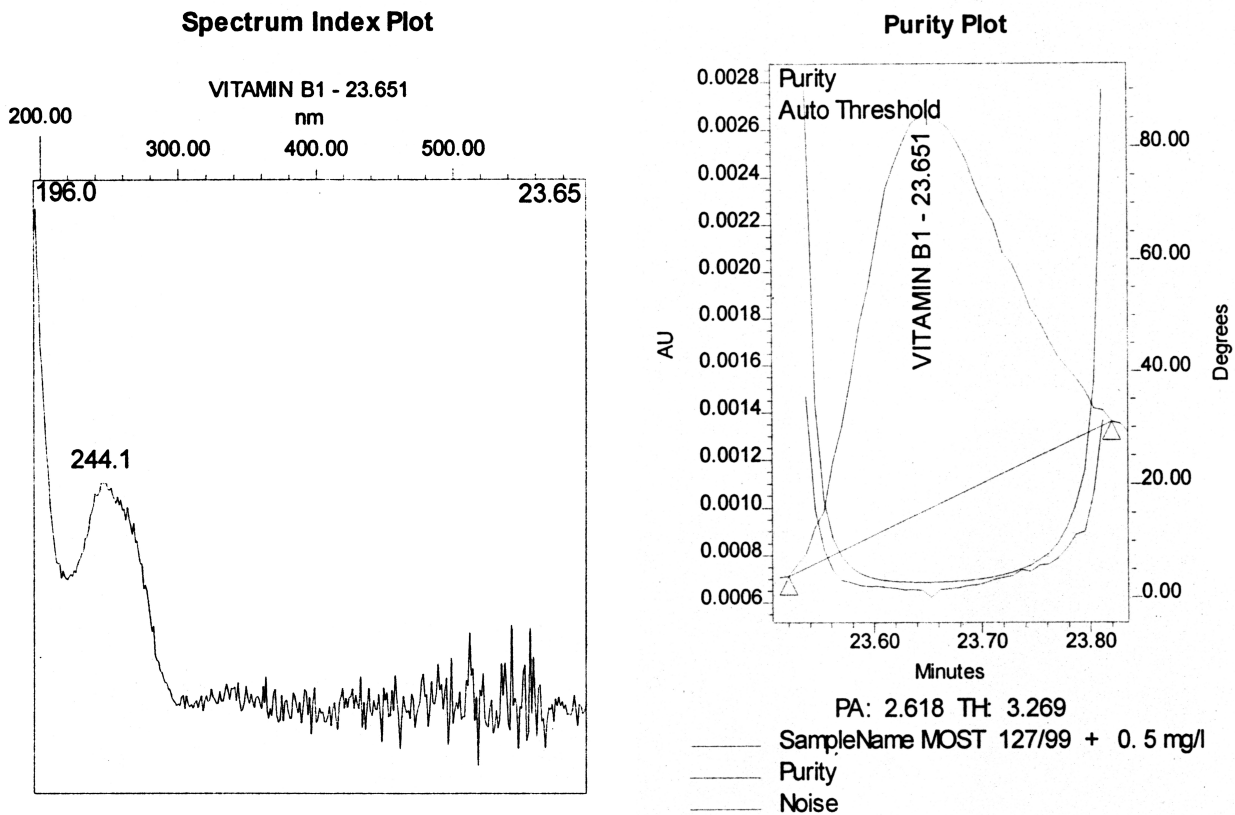


Abb. 2: Ergebnis der spektrometrischen Reinheitsprüfung des Thiamin-Peaks aus Abbildung 1

Bei der Berechnung ist die mit der Dosierung von Thiamin-Hydrochlorid-Standardlösung verbundene volumsmäßige Veränderung nicht berücksichtigt bzw. wegen Geringfügigkeit vernachlässigt (zur Methodencharakteristik siehe Tab. 1).

Vor allem im Fall der Annäherung an Grenzwertregelungen und/oder von produktionsspezifischen Rezepturabweichungen wird die Wiederholung der Untersuchung der Probe samt einem 3-Punkt-Standardadditionsverfahren vorgeschlagen, wobei sich die Steigerung der Analytgehalte am Ergebnis der Erstuntersuchung zu orientieren hat. Die Nachweis- und Bestimmungsgrenze ist je nach Probenmatrix unterschiedlich und liegt mit Sicherheit durchwegs im Bereich $< 0,1$ mg Thiamin pro Liter Probe. Der Thiamingehalt wird in Milligramm je Liter mit einer Dezimale angegeben.

Ergebnisse und Diskussion

Mit dem vorgestellten Verfahren lässt sich Thiamin in Traubenmost und angereichertem Traubenmost ver-

gleichsweise einfach und sicher erfassen. Die chromatographische Prüfung wird durch den Einfluss der Probenmatrix geprägt bzw. massiv erschwert. In umfangreichen Versuchsreihen konnte schließlich eine entsprechende Säulenspezifikation und ein Gradienten-Profil gefunden werden, womit die ausreichende Abtrennung von störenden Mostinhaltsstoffen und danach eine hinreichend empfindliche und selektive Erfassung von Thiamin zu realisieren ist. Dabei wird die Elutionsgeschwindigkeit von Thiamin im Wesentlichen durch den Anteil des beschriebenen Puffers in der mobilen Phase bestimmt. Die vorgestellte Gradientencharakteristik wäre im Wege einer Vermischung von Laufmittel A und B auch mit einem 2-Kanal-System zu erstellen. Zur Ermöglichung einer variablen Konfiguration der mobilen Phase bzw. zur Sicherstellung einer ausreichenden Abtrennung von Thiamin im Falle von speziellen Störungen durch die jeweilige Probenmatrix wurde jedoch ein 3-Kanal-System vorgesehen. Damit lässt sich das Verfahren ohne große Modifikationen auch für andere Prüfzwecke einsetzen (z.B. Erfassung

Tabelle 1:

Beispiel eines Prüfergebnisses von Traubenmost (Quantifizierung mittels Peakflächenintegration und 2-Punkt-Standardaddition auf der Wellenlänge 245 nm)

Probe 127/99		Fläche Most DIREKT	Fläche Most + 0,5 mg/l Thiamin-Hydrochlorid	Fläche Most + 1,0 mg/l
			Mittelwert	
1. Injektion	6351		20220	35325
2. Injektion	6157			
			6254	
	Berechnung über Addition von	Flächendifferenz	Thiamin-Hydro- chlorid in der Probe (mg/l)	Thiamin in der Probe (mg/l)
	0,5 mg Thiamin-Hydrochlorid/l Probe 13966	0,2239	0,200
	1,0 mg Thiamin-Hydrochlorid/l Probe 29071	0,2151	0,192
Ergebnis: 0,2 mg Thiamin/l Probe				

von Thiamin in Fruchtsäften sowie in einschlägig dotierten Gärhilfsmitteln, Vitaminpräparaten und vitaminisierten Getränken). Im Wege der Kühlung des Autosampler-Probenraums auf 10 °C wird bis zur Untersuchung eine Veränderung des Thiamingehaltes durch eventuelle Angärung der Proben im Zuge einer größeren Probenserie vermieden. Mit dem Einsatz der angeführten Vorsäule lassen sich vor allem die bei der Untersuchung von Mosten aus zuckerreichem und/oder gefaultem Lesegut gegebenen chromatographischen Trennprobleme ausreichend bewältigen.

Im Hinblick auf die eingangs angeführte Instabilität von Thiamin sind für die Probenentnahme entsprechende logistische Maßnahmen vorzusehen, die im Wege einer Temperaturabsenkung auf eine Verhinderung einer (weiteren) Gärung der Moste abzielen. Dazu erweist sich die Abfüllung der Proben in die beschriebenen 50 ml-Kunststoffröhrchen und ein sofortiger Transport zur Untersuchung in ausreichend mit Kühlpatronen bestückten und isolierten Behältern als geeignet. Im Falle einer Verzögerung der Probenübermittlung sind die Moste durch Einfrieren (z.B. mit Hilfe von im Haushalt gebräuchlichen Kühlgeräten) zu

stabilisieren.

Wegen der nicht zu vernachlässigenden Einflüsse der jeweiligen Probenmatrix ist die quantitative Erfassung im Wege eines direkten Aufstockungsverfahrens als notwendig zu erachten. Des weiteren muss zur Vermeidung von falsch positiven Befunden eine spektrometrische Reinheitsprüfung des Thiamin-Peaks als unerlässlich festgehalten werden.

Die in Tabelle 2 zusammengestellten Untersuchungsergebnisse von authentischen österreichischen Traubenmosten des Jahrganges 1999 weisen native Thiamingehalte im Bereich $\leq 0,5$ mg/l aus, wobei durchaus erwartungsgemäß für Moste aus hochgradigem und edelfaulen Lesegut eine Tendenz zu geringeren Thiaminkonzentrationen zu registrieren ist. Die in Tabelle 3 ersichtlichen Untersuchungsergebnisse von mehr als zwei Jahren tiefgefroren gelagerten authentischen österreichischen Traubenmosten des Jahrganges 1997 zeigen gegenüber jenen des Jahrganges 1999 keine besonderen Auffälligkeiten, was einerseits eine bemerkenswerte Stabilität von Thiamin in tiefgefrorenen Mosten, und andererseits vergleichsweise geringe pflanzenphysiologische und jahrgangsmäßig bedingte Einflüsse der

Tabelle 2:
Thiamingehalte von authentischen, österreichischen Traubenmosten des Jahrganges 1999

NR.	Sorte	Herkunft	Lese- datum	ursprüngliches Mostgewicht °KMW	Lesegutbe- schaffenheit	Thiamin mg/l
1	Blauer Portugieser	Unternalb	30.09.	12,1		0,3
2	Grüner Veltliner	Loidesthal	5.10.	12,8		0,1
3	Grüner Veltliner	Obermarkersdorf	12.10.	13,4		0,4
4	Blauer Portugieser	Hohenwarth	30.09.	13,4		0,2
5	Müller-Thurgau	Spielfeld	22.09.	13,4		0,1
6	Welschriesling	Großhöflein	6.10.	13,6	ca. 10 % Fäulnis	n.n.
7	Müller-Thurgau	Ehrenhausen	22.09.	13,6		0,2
8	Welschriesling	Fresing	20.10.	13,6		0,2
9	Grüner Veltliner	Hadres	5.10.	14,0		0,1
10	Müller-Thurgau	Hohenwarth	29.09.	14,0		0,1
11	Zweigelt	Pichla/Tieschen	30.09.	14,0	Peronospora	0,2
12	Grüner Veltliner	Grub	5.10.	14,2	gefault	0,2
13	Grüner Veltliner	Matzen	5.10.	14,4		0,1
14	Grüner Veltliner	Gr. Schweinbarth	5.10.	14,4		0,3
15	Welschriesling	Eisenstadt	18.10.	14,4	ca. 15% Fäulnis	0,2
16	Scheurebe	Arnfels	29.09.	14,4		0,1
17	Weißburgunder	Arnfels	29.09.	14,4	Peronospora	0,1
18	Welschriesling	St.Ulrich	12.10.	14,6		0,3
19	Grüner Veltliner	St. Margarethen	30.09.	14,6		0,1
20	Grüner Veltliner	Hauskirchen	6.10.	14,8		0,1
21	Welschriesling	Rechnitz	9.10.	14,8	ca. 10% Fäulnis	n.n.
22	Welschriesling	Kitzeck	13.10.	14,8	Peronospora, Ha- gelschaden	0,2
23	Welschriesling	Hürth	13.10.	14,8		0,2
24	Müller-Thurgau	Pillichsdorf	27.09.	14,8		0,2
25	Sauvignon blanc	Arnfels	6.10.	15,0	Peronospora	0,1
26	Muskateller	Sernauberg	6.10.	15,2	Hagelschaden	0,2
27	Muskateller	Kranach	6.10.	15,2		0,1
28	Welschriesling	Poysdorf	16.10.	15,2		0,2
29	Müller-Thurgau	Haugsdorf	27.09.	15,2		0,1
30	Grüner Veltliner	Obernalb	1.10.	15,4		0,2
31	Zweigelt	Haugsdorf	6.10.	15,4		0,2
32	Welschriesling	Mannersdorf	13.10.	15,4		0,1
33	Welschriesling	Wolkersdorf	17.10.	15,4	etwas Fäulnis	0,1
34	Grüner Veltliner	Radlbrunn	25.10.	15,4		0,1

Tabelle 2 (Fortsetzung):

Thiamingehalte von authentischen, österreichischen Traubenmosten des Jahrganges 1999

NR.	Sorte	Herkunft	Lese- datum	ursprüngliches Mostgewicht °KMW	Lesegutbe- schaffenheit	Thiamin mg/l
35	Scheurebe	Heimschuh	30.09.	15,4		0,2
36	Blauer Portugieser	Haugsdorf	6.10.	15,6		0,3
37	Muskat-Ottonel	Illmitz	19.09.	15,6	ca. 10% Fäulnis	0,1
38	Weißburgunder	Heimschuh	28.09.	15,6	Peronospora	0,1
39	Zweigelt	Eichberg	6.10.	15,8		0,2
40	Frühroter Veltliner	Großriedenthal	3.10.	16,0		0,1
41	Zweigelt	Kitzeck	6.10.	16,0		0,2
42	Grüner Veltliner	Walterskirchen	7.10.	16,0		0,2
43	Zweigelt	Zagersdorf	11.10.	16,0		0,2
44	Blaufränkisch	Zemendorf	14.10.	16,0		0,2
45	Blaufränkisch	Eisenstadt	18.10.	16,0		0,1
46	Welschriesling	Heimschuh	20.10.	16,0		0,3
47	Müller-Thurgau	Remschnigg	22.09.	16,0	Peronospora	0,2
48	Blauer Portugieser	Schrattenberg	22.09.	16,0	leichter Hagel- schaden	0,3
49	Müller-Thurgau	Höbersbrunn	25.09.	16,0		0,1
50	Blauer Portugieser	Unternalb	29.09.	16,0		0,3
51	Welschriesling	Poysdorf	19.10.	16,1		0,2
52	Grüner Veltliner	Untermarkersdorf	20.10.	16,1		0,2
53	Blaufränkisch	Großhöflein	6.10.	16,3		0,2
54	Cabernet Sauvignon	Deutschkreutz	25.10.	16,3	im August leichter Hagelschaden ca. 15%	0,1
55	Chardonnay	Schloßberg	13.10.	16,5	Peronospora	0,3
56	Blauer Wildbacher	Krass	20.10.	16,5		0,3
57	Blauer Wildbacher	Deutschlandsberg	20.10.	16,5		0,2
58	Müller-Thurgau	Mönchhof	22.09.	16,5	ca. 50% Fäulnis	0,2
59	Roter Veltliner	Neudegg	3.10.	16,7		0,3
60	Zweigelt	Wien, Stammersdorf	5.10.	16,7		0,3
61	Scheurebe	Klöch	6.10.	16,7		0,1
62	Grüner Veltliner	St.Ulrich	6.10.	16,7		0,3
63	Grüner Veltliner	Obersulz	6.10.	16,7		0,2
64	St. Laurent	Tattendorf	6.10.	16,7	ca. 5 % Fäulnis	0,2
65	Zweigelt	Straden	6.10.	16,7		0,2
66	Blaufränkisch	Pöttelsdorf	14.10.	16,7		0,3

Tabelle 2 (Fortsetzung):

Thiamingehalte von authentischen, österreichischen Traubenmosten des Jahrganges 1999

NR.	Sorte	Herkunft	Lese- datum	ursprüngliches Mostgewicht °KMW	Lesegutbe- schaffenheit	Thiamin mg/l
67	Merlot	Eisenstadt	18.10.	16,7		0,2
68	Cabernet Sauvignon	Deutschkreutz	19.10.	16,7	im Mai und Juni leichter Hagel- schaden	0,2
69	Blauer Portugieser	Jetzelsdorf	30.09.	16,7		0,1
70	Chardonnay	Klöch	13.10.	17,1		0,2
71	Cabernet Sauvignon	Schützen am Geb.	18.10.	17,1		0,2
72	Grüner Veltliner	Seefeld-Kadolz	20.10.	17,1		0,1
73	Blauer Portugieser	Tattendorf	27.09.	17,1	ca. 10 % Fäulnis	0,3
74	Riesling	Obermarkersdorf	27.10.	17,1		0,1
75	Grüner Veltliner	Bockfließ	9.10.	17,3		0,5
76	Blauburger	Retz	11.10.	17,3		0,2
77	Riesling	Wien/Sievering	14.10.	17,3		0,1
78	Cabernet Sauvignon	Eisenstadt	18.10.	17,3		0,2
79	Grüner Veltliner	Röschitz	20.10.	17,3		n.n.
80	Müller-Thurgau	Halbturn	23.09.	17,3	ca. 25% Fäulnis	0,2
81	Muskat-Ottonel	Andau	25.09.	17,3	ca. 10% Fäulnis	0,3
82	Weißburgunder	Baden	5.10.	17,5	ca. 30 % Fäulnis	0,1
83	Weißburgunder	Klöch	6.10.	17,5		0,1
84	Sauvignon blanc	Kitzeck	7.10.	17,5		0,3
85	Roter Veltliner	Hohenwarth	14.10.	17,5		0,3
86	Cabernet Sauvignon	Poysdorf	18.10.	17,5		0,5
87	Müller-Thurgau	Hohenruppersdorf	23.09.	17,5	etwas verrieselt	0,3
88	Grüner Veltliner	Seefeld-Kadolz	20.10.	17,7		0,1
89	Welschriesling	Obermarkersdorf	27.10.	17,7		0,2
90	Blauer Portugieser	Schrattenthal	5.10.	17,9		n.n.
91	Merlot	Deutsch Schützen	17.10.	17,9		0,2
92	Merlot	Tattendorf	20.10.	17,9		0,2
93	Blaufränkisch	Neckenmarkt	7.10.	18,0		0,2
94	Blauburger	Seefeld-Kadolz	19.10.	18,0		0,1
95	Zweigelt	Fels	24.10.	18,0		0,1
96	Grüner Veltliner	Spitz	26.10.	18,0		0,2
97	Grüner Veltliner	Unterloiben	26.10.	18,0		0,2
98	Weißburgunder	Grub	5.10.	18,2	gefault	0,2
99	Grüner Veltliner	Wien/Grinzing	6.10.	18,2		0,2

Tabelle 2 (Fortsetzung):

Thiamingehalte von authentischen, österreichischen Traubenmosten des Jahrganges 1999

NR.	Sorte	Herkunft	Lese- datum	ursprüngliches Mostgewicht °KMW	Lesegutbeschaf- fenheit	Thiamin mg/l
100	Merlot	Gols	11.10.	18,2		0,2
101	Grüner Veltliner	Retz	27.10.	18,2		0,2
102	Welschriesling	Höll	10.10.	18,4		n.n.
103	Traminer	Schloßberg	13.10.	18,4	Peronospora	0,3
104	Riesling	Eisenstadt	18.10.	18,6		0,1
105	Blaufränkisch	Deutsch Schützen	18.10.	18,6		0,2
106	Cabernet franc	Rohrendorf	24.10.	18,6		0,2
107	Blauer Burgunder	Purbach	7.10.	18,8	ca. 15% Fäulnis	0,3
108	Blauer Zweigelt	Herrnbaumgarten	21.10.	18,8	Hagelschaden	0,2
109	Riesling	Herrnbaumgarten	19.10.	19,0	Hagelschaden	0,2
110	Scheurebe	Apetlon	23.10.	19,0	ca. 30 % Fäulnis	0,1
111	Riesling	Weißkirchen	26.10.	19,0		0,1
112	Zweigelt	Jetzelsdorf	11.10.	19,5		0,1
113	Riesling	Wien/Nußdorf	12.10.	19,5		0,1
114	Traminer	Klöch	13.10.	19,5		0,3
115	Neuburger	Pfaffstätten	5.10.	19,7	ca. 15 % Fäulnis	0,3
116	Blauer Burgunder	Herrnbaumgarten	15.10.	19,7	Hagelschaden	0,1
117	Weißburgunder	Weiden/See	26.10.	19,7		n.n.
118	Grüner Veltliner	Drasenhofen	18.10.	20,0		0,2
119	Weißburgunder	Gols	10.10.	20,1		0,2
120	Merlot	Herrnbaumgarten	21.10.	20,1	Hagelschaden	0,2
121	Muskat-Ottonel	Illmitz	23.10.	20,1	ca. 30 % Fäulnis	n.n.
122	Chardonnay	Ketzelsdorf	18.10.	20,2		0,4
123	Blauer Zweigelt	Herrnbaumgarten	21.10.	20,3	Hagelschaden	n.n.
124	Chardonnay	Wien, Stammersdorf	11.10.	20,4		0,3
125	Grauer Burgunder	Retz	12.11.	20,8		0,2
126	Traminer	Retz	20.10.	21,7		0,3
127	Scheurebe	Illmitz	23.10.	22,3	ca. 20 % Fäulnis	n.n.
128	Chardonnay	Illmitz	7.10.	22,6		n.n.
129	Chardonnay	Mönchhof	25.10.	23,4	ca. 15% Fäulnis	n.n.
130	Weißburgunder	Rust	7.10.	23,7		n.n.
131	Welschriesling	Weiden/See	23.10.	23,9	ca. 30 % Fäulnis	0,1
132	Weißburgunder	Halbturn	23.10.	24,1	ca. 70 % Fäulnis	0,1
133	Chardonnay	Illmitz	25.10.	24,1	ca. 50 % Fäulnis	n.n.

Tabelle 2 (Fortsetzung):

Thiamingehalte von authentischen, österreichischen Traubenmosten des Jahrganges 1999

NR.	Sorte	Herkunft	Lese- datum	ursprüngliches Mostgewicht °KMW	Lesegutbe- schaffenheit	Thiamin mg/l
134	Blauer Burgunder	Podersdorf	2.10.	24,6	ca. 40 % Fäulnis	0,2
135	Neuburger	Gols	26.10.	25,2	ca. 25% Fäulnis	n.n.
136	Weißburgunder	Illmitz	10.10.	25,5		n.n.
137	Blauburger	Illmitz	7.10.	25,7		0,1
138	Neuburger	Mörbisch	19.10.	25,7	ca. 40% Fäulnis	0,2
139	Traminer	Illmitz	23.10.	26,7	ca. 70 % Fäulnis	0,1
140	Grauer Burgunder	Rust	7.10.	26,9		n.n.
141	Weißburgunder	Illmitz	25.10.	26,9	ca. 70 % Fäulnis	n.n.
142	Neuburger	Weiden/See	23.10.	27,1	ca. 90% Fäulnis	n.n.
143	Welschriesling	Apetlon	23.10.	28,5	ca. 50 % Fäulnis	n.n.
144	Müller-Thurgau	Rust	7.10.	29,2	ca. 30 % Fäulnis	0,2
145	Bouvier	Illmitz	23.10.	31,0		n.n.
146	Grauer Burgunder + Welschriesling	Halbturn	23.10.	30,2	ca. 90% Fäulnis	n.n.
147	Bouvier	Gols	10.10.	30,5		0,2
148	Grauer Burgunder	Podersdorf	23.10.	30,7	ca. 70% Fäulnis	0,1
149	Müller-Thurgau	Weiden/See	25.10.	31,2	ca. 90% Fäulnis	n.n.
150	Bouvier	Apetlon	10.10.	31,9		0,2
n.n. nicht nachweisbar (0,1 mg Thiamin/l)						

Weinrebe auf den nativen Thiamingehalt in Traubenmost unterlegen lässt.

Auf Grund von orientierenden Versuchen ist für Behandlungen von Most mit handelsüblichem Natrium-Calcium-Mischbentonit bei der Dosierung von 200 Gramm je Hektoliter mit einer weitgehenden Entfernung des von der Traube herrührenden nativen Thiamins zu rechnen. Auch in der Oenologie vielfach propagierte Zusätze von 100 Gramm Bentonit je Hektoliter Traubenmost können bereits eine drastische Absenkung des Thiamingehaltes bzw. eine entsprechende Mangelsituation für die bei der alkoholischen Gärung maßgebliche Mikroorganismenflora verursachen. Solche kellerwirtschaftlichen Maßnahmen erfordern daher auch eine entsprechende Beachtung dieser Problematik, zumal unseres Erachtens generelle und quasi „vorbeugende“ Applikationen von Thiamin-Hydrochlorid nicht nur aus Imagegründen bzw. wegen einer Bewah-

rung der Natürlichkeit von Wein abgelehnt werden müssen. Mit dem im Weinrecht der Europäischen Union bisher vorgesehenen Zusatz von Thiamin-Hydrochlorid bis zu einem in Thiamin ausgedrückten Grenzwert von höchstens 0,6 mg/l (Europäische Union, 1987) lässt sich jedenfalls der Ausgleich eines natürlichen Mangels an diesem Vitamin im Traubenmost abdecken, weshalb auch für die neue EU-Marktorganisation (Europäische Union, 1999) eine Beibehaltung dieser Grenzwertregelung empfohlen werden darf. Mit dem vorgestellten analytischen Verfahren kann eine Überwachung des sachgerechteren Einsatzes von Thiamin-Hydrochlorid realisiert werden, wobei Konzentrationen von mehr als 1,4 Milligramm Thiamin pro Liter Traubenmost unter Berücksichtigung der von der Traube herrührenden nativen Vitamingehalte, der vorgesehenen Zusatzmöglichkeit und der analytischen Streuung der Messergebnisse jedenfalls als überhöht

Tabelle 3:

Thiamingehalte von mehr als zwei Jahre tiefgefroren (bei -22 °C) gelagerten authentischen, österreichischen Traubenmosten des Jahrganges 1997

NR.	Sorte	Herkunft	Lese- datum	ursprüngliches Mostgewicht °KMW	Lesegutbe- schaffenheit	Thiamin mg/l
1	Welschriesling	Jois	6.10.	15,8		0,2
2	Grüner Veltliner	Deutschkreutz	6.10.	15,8		0,1
3	Blauer Portugieser	Schrattenthal	6.10.	16,5	ca. 5% Fäulnis	0,2
4	Grüner Veltliner	Zellerndorf	10.10.	16,7	ca. 5% Fäulnis	0,2
5	Grüner Veltliner	Groß-Schweinbarth	7.10.	16,7		0,3
6	Zweigelt	Obernalb	5.10.	17,3		0,3
7	Sauvignon blanc	Schloßberg	8.10.	17,9		0,3
8	Grüner Veltliner	Niederrußbach	8.10.	18,2	ca. 5% Fäulnis	0,2
9	Chardonnay	Wien, Stammersdorf	5.10.	18,2		0,3
10	Cabernet Sauvignon	Gols	6.10.	18,2		0,2
11	Weißburgunder	Rust	8.10.	20,1	ca. 15% Fäulnis	0,2

und dem Prinzip einer „rationalen Kellerwirtschaft“ bzw. von „quantum satis“ widersprechend zu beurteilen sind. Für sachgerechte einschlägige Warenprüfungen ist jedoch auch eine Berücksichtigung der jeweiligen Herstellungsbedingungen bzw. von damit möglichen Verlusten an Thiamin (insbesondere bei Behandlung der Moste mit Bentonit, bei einer Maische- und/oder Mostschwefelung, Belüftung, Mikrooxidation, Zentrifugation und Flotation sowie bei einer beginnenden Gärung) erforderlich, weshalb in bestimmten Fällen auch geringere Thiaminkonzentrationen als überhöht angesehen werden können. Im Hinblick auf die für die menschliche Ernährung bezüglich Thiamin mit 1,4 Milligramm empfohlene Tagesdosis (Europäische Union, 1990a) sowie der ohne negative Auswirkungen weit darüber hinausgehenden Aufnahmemenge von 50 Milligramm Thiamin (WAGNER et al., 1999) müssen Überschreitungen des vorgeschlagenen Höchstwertes in erster Linie als technologisch durchaus vermeidbar, aber wenn überhaupt als für die menschliche Gesundheit wenig abträglich qualifiziert werden. Die vorgeschlagene Grenzwertregelung berücksichtigt daher im Wesentlichen die einschlägigen weintechnologischen Erfordernisse und kann somit keine Begründung für allfällige nährwertbezogene Angaben liefern. Demgegenüber bietet das vorgestellte analytische Verfahren die vergleichsweise wenig aufwändige Möglichkeit zur

qualitativen und quantitativen Bestimmung von Thiamin in anderen Getränken und Lebensmittel-Zusatzstoffen sowie deren einschlägiger und deklarationsmäßig relevanter Charakterisierung im Vitamin B₁-Status.

Literatur

- BELTZ, H.D. und GROSCH, W. Lehrbuch der Lebensmittelchemie. 4. Aufl. - Berlin: Springer, 1992
- BINDER, G. 1998. Reinzuchtheife im praktischen Einsatz. Dt. Weinmagazin (6/17): 24-35
- DELFINI, C., CASTINO, M. und CIOLFI, G. 1980. L'aggiunta di tiamina ai mosti per ridurre i chetoacidi ed accrescere l'efficacia del SO₂ nei vini. Riv. Vitic. Enol. 33: 572-589
- DITTRICH, H.H. 1983. Der Einfluss von Thiamin und Ammonium-Salzen auf die Wein-Qualität. Dt. Weinbau 38(25): 1366-1372
- DITTRICH, H.H. Mikrobiologie des Weines. 2. Aufl. Stuttgart: Ulmer, 1987
- ESCHER, F. und GUGGENBÜHL-GASSER, B. 1992. Stabilität von Vitaminen bei der Verarbeitung von Lebensmitteln. Mitt. Geb. Lebensm. Hyg. Unters. 83: 254-269
- Europäische Union. 1990a. Anhang zur Nährwertkennzeichnungsrichtlinie 90/496/EWG
- Europäische Union. 1990b. Verordnung (EWG) Nr. 2676/90 i.d.g.F.
- Europäische Union. 1987, Anhang VI, Abs. 1 lit. f. und Abs. 3 lit. tb der Verordnung (EWG) Nr. 822/87 i.d.g.F.
- Europäische Union. 1999, Anhang IV, Abs. 1 lit. f. und Abs. 3 lit. tb der Verordnung (EG) Nr. 1493/1999

- FOX, R. 2000. Bodenpflege und Stickstoff (N)-Düngung zur Sicherung der Weinqualität. Dt. Weinmagazin (8): 14-20
- Hoffmann-La Roche co., ag. firmenschrift nr. 1958/479/26975 zu „roviform“. basel, 1958
- KNEIFEL, W. 1991. Vitaminanalyse in Lebensmitteln. Labor Aktuell (3): 14-18
- LUTHI, H. 1957. Über die Zweckmäßigkeit der Anwendung des neuen Gärzalzes „ROVIFERM“ für die alkoholische Gärung. Schweiz. Z. Obst- und Weinbau 66: 496-500
- MURKOVIC, M., DRAXL, S. und PFANNHAUSER, W. 1997. Vitamin B₁ in österreichischem Getreide. Ernährung 21: 263-265
- O.I.V. 1990. Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des moûts. Paris: O.I.V., 1990 i.d.g.F.
- SCHANDELMAYER, B. 1999. Wiederbelebungsversuche - Gärstörungen. Dt. Weinmagazin (21): 9.
- SCHNEYDER, J. 1964. Einfluss der verschiedenen Verarbeitungsverfahren und Lagerungsbedingungen auf die Entwicklung des Vitamingehaltes haltbar gemachter Traubensäfte. Mitt. Klosterneuburg A 14: 282-298
- SCHOLTEN, G. 1995. Thiamin auch bei gesundem Lesegut? Dt. Weinbau (20): 24-26
- STUART, J. Water Soluble Vitamins. In: KEYSTONE Scientific Inc. International-HPLC Catalog and Application Compendium Nr. 1/1998: 22.
- WAGNER, K.H., BLAUENSTEINER, D. und ELMADFA, I. 1999. Anreicherung von Lebensmitteln mit Nährstoffen Situation in Österreich. Ernährung 23: 352-356
- WÜRDIG, G. und WOLLER, R. Chemie des Weines. Stuttgart: Ulmer, 1989

Manuskript eingelangt am 9. August 2000