

University of
Applied Science
Campus Geisenheim



Historische Entwicklung der Weinanalytik vom Mittelalter bis heute

***Analytik als Schutz gegen Fälschungen und hohe
Gesundheitsrisiken***

Helmut Dietrich, Karl Heinz Bauer

H.Dietrich@fa-gm.de

Die heutige Basis der Weinanalytik

Spektroskopie

Chromatographie

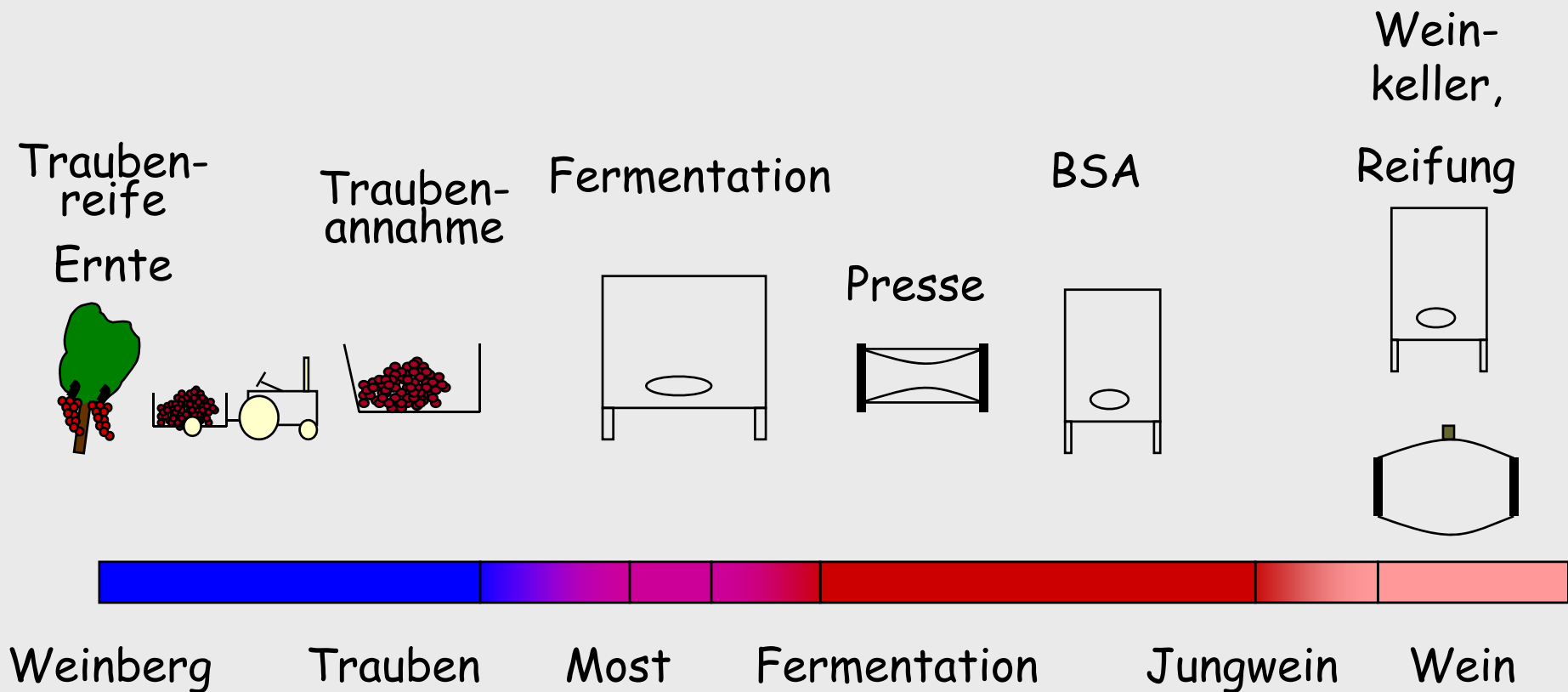
Instrumentelle
Analytik

Elektrochemie

Biochemische/
Molekularbiolo-
gische Methoden



Kontrolle der Trauben bis zum Wein mit der FT-MIR



Weinanalytik heute

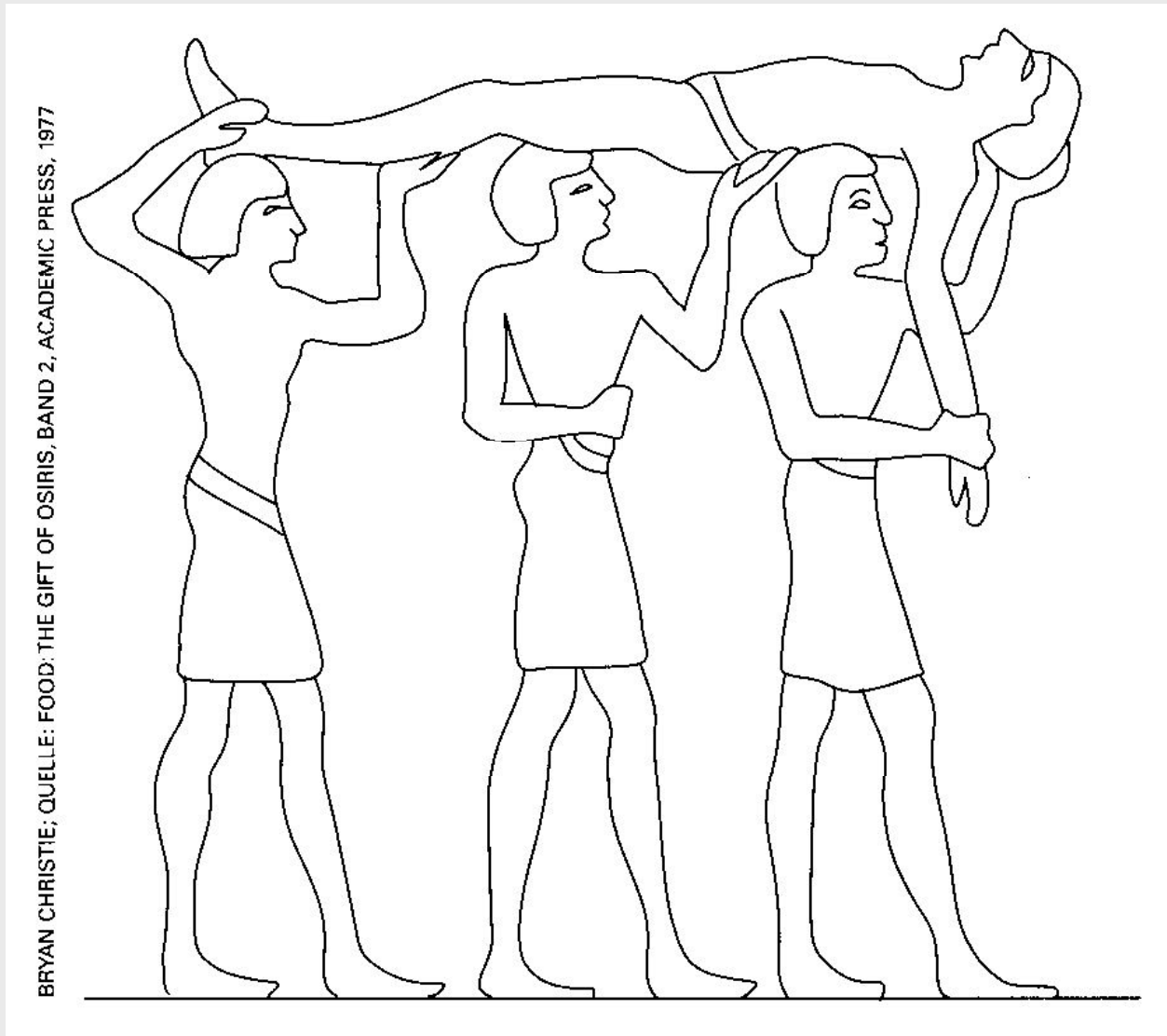
- Einsatz von Analysenautomaten
- Schnelle physikalische Methoden
- Simultanmessungen
- Ersatz von Summenparametern durch Einzelstoffanalytik (z.B. Aromastoffe, Mineralstoffe)
- Erstellung von typischen Weinprofilen, Echtheitsprüfung
- Schadstoff-/Fremdstoffanalytik
- Außerordentliche Nachweisempfindlichkeiten, Schnelligkeit und Richtigkeit

Doch wie hat alles angefangen ??

Charakter des Weines in Altertum und Mittelalter

- Die Entwicklung der Hochkulturen ist eng mit Wein verbunden !
- Frei von gefährlichen Keimen, „Desinfektionsmittel“ für Wasser
- Wasser hat mehr Menschen umgebracht als Alkohol ! (Epidemien, Cholera, Typhus, etc.)
- Niedriger Alkoholgehalt des frühen Weines : bei Alkohol stand weder dessen Giftigkeit noch seine Wirkung als Droge im Vordergrund

Trunkenheit als bekannte Begleiterscheinung



2100 v.Chr.
Grab des Ketu

Wein und „Fälschung“: einige Hintergründe

- Wein war nicht lange haltbar
- Physikalische Stabilisierungen praktisch nicht bekannt
- Ziel: Verbesserung der Haltbarkeit durch „Zusätze“
- Viele Behandlungen und Zusätze erwiesen sich erst später als giftig
- Weinfälschungen waren an der Tagesordnung
- Fehlende Kontrollmöglichkeiten führten zu enormen Wildwuchs, der kaum einzudämmen war
- Wirtschaftsbetrug, redliche Hersteller waren die Dummen !

Geschichte der Weinpanscherei

- 1000 v.Chr. Aufschrift auf phönizischer Steinplatte:
„Du sollst den Wein Deines Nachbarn nicht verzaubern.“
- „Durch so viele giftige Zusätze wird der Wein gezwungen zu munden, und wir wundern uns dann, daß er schädlich ist“ (Plinius II. der Ältere 23-79 n.Chr.)

Geschichte der Weinpanscherei

- „Reinheitsgebot“ der Römer:
„Jeder Wein, der ohne Zusatz haltbar ist, ist der beste. Man soll ihm nichts beimischen, wodurch sein natürlicher Geschmack verändert werden könnte. Das Beste ist immer der naturbelassene Wein, sine condimento...“
L.Junius Moderatus Columella (geb. ca. 4 n.Chr.), *De re rustica*
- Verfall der „Weinsitten“ beim Untergang des Römischen Weltreiches: es begann das dunkle „Wein“-Mittelalter !

Geschichte der Weinpanscherei

- 795/812 Capitulare de Villis (Verordnung über die Krongüter und Reichshöfe) durch Karl den Großen.
Vinum, vinum coctum, ... cum omni diligentia...omnia cum summo nitore....
- 1120 Soester Stadtrecht: „Wer faulen Wein mit gutem Wein mischt, der hat, wenn er überführt wird, sein Leben verwirkt“.
- 1391 Freie Stadt Frankfurt erläßt eine Verordnung gegen Weinpanschen: es ist...“religionswidrig ...Wein anders zu machen, als Gott der Herr ihn habe wachsen lassen“
- 1487 verkündete Friedrich III. auf dem Reichstag zu Rothenburg o. d. T. seine „Weinordnung“ als „Constitution über Weinbereitung und Weinfälschung“.
- 1488 „Reichsweinrevisor“ für Franken, Schwaben und das Elsass

Geschichte der Weinpanscherei

- 1498 Reichstag zu Freiburg: „Ordnung und Satzung über Wein“ Maximilians I., erlassen auf dem Reichstag zu Freiburg. Verbot der zu starken Schwefelung
- 1532 Halsgerichtsordnung von Kaiser Karl V: Strafen für Lebensmittel-Fälscher
- 1696 Edikt Herzog Eberhard Ludwigs von Württemberg, das die Verwendung von Bleizusätzen im Wein bei Todesstrafe verbot
- Strafen: Geldstrafen, An-den-Pranger-Stellen, gepanschte Wein in den Fluß kippen, „Gottesurteile“, Gefängnisstrafen, Todesstrafen
- Um 1750 mehrere Edikte in verschiedenen Territorien zum Verbot des Bleizusatzes bei Androhung der Todesstrafe

"Und ob Wir gleich nicht in Erfahrung haben bringen können, daß die Verfälschung des Weines mit Spiesglas, Silberglött und anderen Mineralien gesehen wäre; so wollen Wir doch dasselbe hiermit dergestalt verboten haben, daß alle Diejenigen, welches solches verüben sollten, ohne alle Gnade mit dem Strange von dem Leben zu deren Tode gebracht werden sollen."

Gegeben Carlsruhe den 27. November 1752

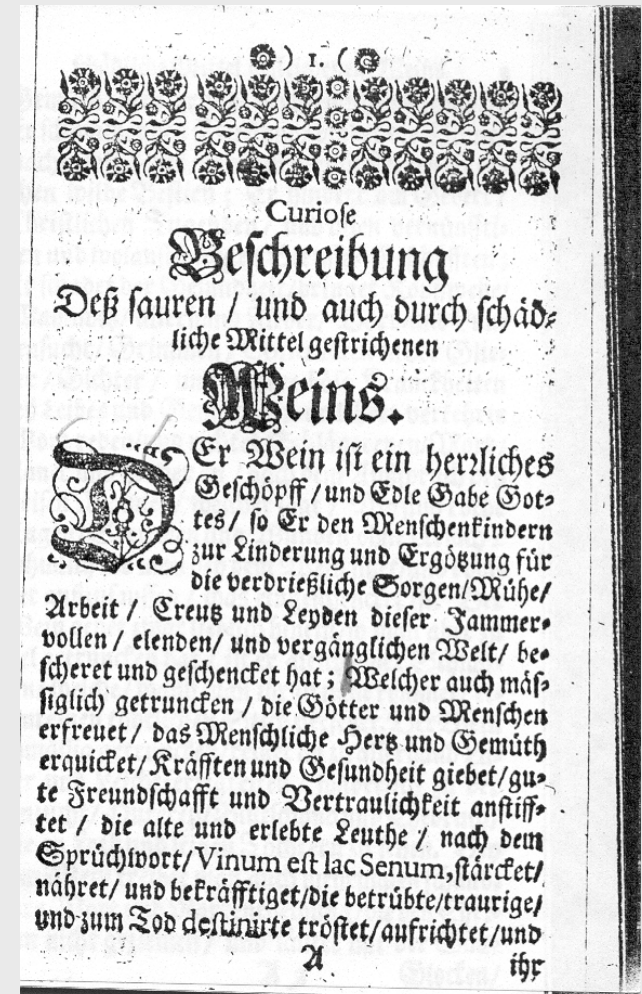
Carl Friedrich, Marggrab zu Baden

Wein und Blei, die unheilvolle Verbindung

- Fatale Praxis, bis Römerzeit zurückverfolgbar
- „Colica Pictonum“: Kolik der Einwohner des Poitou. 16.-18. Jhr. Epidemien in Frankreich, Italien, Spanien, Böhmen, Mähren, Schweden, Holland, England, Schlesien, Schweiz, Deutschland, Österreich
- Hinweise und Symptombeschreibungen von Paul von Aegina 6. Jhr. N.Chr., Avicenna (um 980-1037), Paracelsus (1493-1541)
- Schleichende Vergiftung, Koliken, Bauchgrimmen, Fieber, Schädigung des ZNS, („Hüttenkatze“ bei Bergarbeitern durch Bleistaub, Tod)

Wein und Blei, die unheilvolle Verbindung

- Ende des 17. Jhr. Wissenschaftliche Ursachenforschung durch Eberhard Gockel (1636-1703 in Ulm):
 „Über das Süßen von saurem Wein mit Bleiweiß und den großen Schaden für die, die ihn trinken“, (1697)
- Untersuchung klebriger Sedimente im Wein



Bleistoffe zum Süßen saurer Weine:

- Bleioxid oder Bleiglätte (lithargyrium), PbO als rotgelbe Goldglätte (chrystitis), hellgelbe Silberglätte (argyritis) und bleigraue Bleiglätte (molybditis) sowie Mennige (sandyx oder minium) Pb_3O_4 ($PbO \times Pb_2O_3$), eine Art gebranntes Bleiweiß in Form einer Mergel-Mennige-Mischung, basisches Bleicarbonat $Pb(OH)_2 \times PbCO_3$ (mit weniger Süßkraft, falls es mit Kreide verfälscht wurde).
- Zuletzt lernte man die Eigenschaft von "Bleizucker" Bleiacetat $Pb(CH_3COO)_2 \times 3H_2O$ kennen.
- Da aber ein mit Silberglätt behandelter Wein nur 3 bis 4 Monate süß blieb, entwickelte man eine Liquore (Silberglätt gelöst in Weinessig), den man auf Vorrat herstellte und unmittelbar bei Bedarf verwendete. Ein Glas Wein ist dann mit den gewünschten Süße in einer viertel Stunde trinkfertig eingestellt.

Pb-Konzentrationen: ~ 0,2 g/L – 1 g/L

Wein gestrichen mit Silberglett

"Daß aber solcher mit dem Silberglett/ und dem daraus
verfertigten liquore gestrichner und verfälschter Wein der
Gesundheit sehr nachteilig/ auch dem Magen/ Gedärm/
den Nerven/ der Lungen/ dem Geblüt/ und denen
äusserlichen Gliedern allerhand grosse
beschwerliche und höchstgefährliche Krankheiten
heftige Schmerzen deß Gedärms beharrliche
Verschliessung des Leibes ausstossen des Magens
..... Lähme der Glieder und andere dergleichen sehr
böse und erschröckliche Zustände verursache und
erwecke."

Wie gelangt das Blei in den Wein?

- Also nicht primär über Weingefäße ! Römerweine hatten max. 1-2 mg/L Blei, die Römer hatten auch weniger Blei in den Knochen als Menschen in der Neuzeit!
- Sondern über bewusste Zusätze als „Konservierungsmittel“ und Geschmacksverbesserer
- Römer verwendeten Sirup durch Eindicken von Most in Bleikesseln: **sapa, (defrutum, caroenum)**: angenehme Farbe, riecht gut und schmeckt süß
- Zugabe zu Wein führt zu Gehalten von 20 mg/L Blei und mehr
- Schlechte Zeiten forcierten die Weinfälschungen
- „In den großen Zentren des Weinhandels klagte man, die einst berühmten Neckarweine hätten so viele Tote auf dem Gewissen, daß die Nachbarstaaten ihren Verkauf verboten. Der Verkauf württembergischer Weine nach Bayern kam nahezu vollständig zum Erliegen; er wurde erst 1732 wiederaufgenommen“ (Zitat J.Eisinger 1997)

Aber: Blei war nicht alles!

Von Verfälschung des Weins, den Mitteln sie zu entdecken,
und wie man die beygemischten Substanzen bestimmt
erfahren kann.

Von D. Hebenstreit. Jahr: 1813

Dem Weine werden häufig fremde Substanzen verschiedener Art geſtieſentlich bey-
gemischt, um theure Weine nachzulüſteln, ſaure und unangenehm ſchmeckende zu
verbessern, oder solche die leicht umschlagen, haltbarer zu machen.

Bley

Quecksilbersublimat, Arsenik

"Damit sollen die Holländer verschiedene, besonders
französische Weine, welche sie nach entfernten
Gegenden heißer Himmelsstriche schickten,
verfälschen, damit sich dieselben besser halten."

Die Engländer benutzten dagegen bevorzugt Bleyzucker, um Weine
für den Transport nach Indien zu stabilisieren.

Schlussfolgerung:

- **Weinanalytik war reine Notwehr !**
- Schutz vor Tod und Gesundheitsschäden
- Appelle, Verordnungen und Strafen nützen nichts, wenn die Kontrolle und v.a. der Nachweis fehlt
- Das Problem Blei, aber auch andere „Anschmierereien“ (Quecksilbersalze, Arsenik u.a.) forcierten die Weinanalytik
- Klagen über die Ignoranz der Obrigkeit, die Warnungen nicht ernst nahmen

Historische Entwicklung der Weinanalytik

- Über Jahrtausende war der Mensch das einzige „Analyseninstrument“: Beobachten, was passiert
- Einfache Tests im Altertum: Verfärbungen etc.
- Erst im Mittelalter (etwa ab dem 17.-18. Jhr.) entwickelte sich eine seriöse Analyse von Weinbestandteilen
- Kenntnisse über Physik und Chemie explodierten im 18./**19.**Jhr.!
- **Qualitativer Nachweis von Elementen (Anorganik)**
- **Untersuchung organischer Bestandteile nicht möglich (erst 19.Jhr.)**
- Weinanalytik war zu Beginn reine Schadstoffanalytik (Nachweis der An- und Abwesenheit gefährlicher Stoffe)

Blei-Nachweis 1697

Eberhardo Gockelio:

"Daß aber der Wein mit erstgedachter schädlichen Materi verfälschet und gestrichen werden sene / solches wird auf folgende Weise probiret. Man nehme erstgedachten Weins ein kleines Gläßlein voll / von 3. oder 4. Unzen / i.e. 6. oder 8. Loth / und giesse darunter 10. bis 12. Tropfen von den Oleo Vitrioli recttificatissimo, oder von dem auf das allersubtileste recttificierten Vitriol-Oel / so wird und bleibt der Wein / wann derselbe mit obgedachten liquore adulteriret und gestrichen ist / ganz trüb und weiß / wie eine Buttermilch ; Ist er aber mit dieser Materi nicht gestrichen / so bleibt der Wein schön und klar."



Feldlabor

Schon 1680 wurde von Johann Joachim Becher ein tragbares Laboratorium beschrieben. Das bekannteste jedoch ist das des Apothekers und Chemikers J.F.A. Götting (1755-1809).

Die darin enthaltenen Reagentia zur Weinuntersuchung sind auch bei D. Hebenstreit (1813) beschrieben.

„Probir-Cabinet“ zum Experimentierbaukasten

Nachweisreaktionen in Weingläsern und J. F. A. Göttings „Probir-Cabinet“ von 1795, nachgebaut an der Technischen Universität Clausthal.



Foto: Georg Schwedt

Kultur & Technik 2/1992 43

Weitere bekannte Blei-Nachweise

- Mit Salzsäure (HCl): PbCl_2 (weißer Niederschlag)
- Mit Chromsäure (Na_2CrO_4): PbCrO_4 (gelber Niederschlag)
- Mit Blutlauge ($\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$): $\text{Pb}_2(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ (weißer Niederschlag)

Reaktionen mit Schwefelwasserstoff:

1707 M.J. Weißmann (Liquor Wurtembergicus)

(alkalisch): PbS (schwarz) – aber auch $\text{FeS}/\text{Fe}_2\text{S}_3$ (schwarz)

1786 A.J. Fourcroy (Französische Probe)

(neutral): PbS (schwarz) – aber auch $\text{FeS}/\text{Fe}_2\text{S}_3$ (schwarz)

1788 S.J.Chr. Hahnemann (Liquor vini probatorius)

(sauer): PbS (schwarz) – **kein** $\text{FeS}/\text{Fe}_2\text{S}_3$ (schwarz)

Bekannte Reaktionen mit Schwefelwasserstoff

"Ist in einer Flüssigkeit Arsenik aufgelöst enthalten, so wird dieses" - nach Zugabe von einigen tropfen flüchtiger Schwefelleber – „durch eine gelbe, oder nachdem viel Arsenik vorhanden ist, rothe Farbe und Erscheinung eines eben so gefärbten Niederschlags entdeckt.

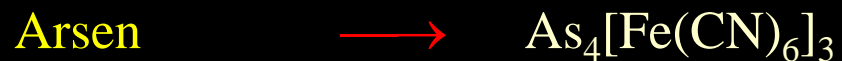
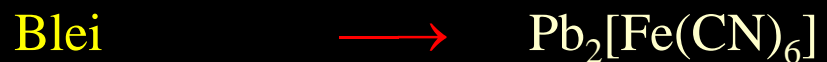
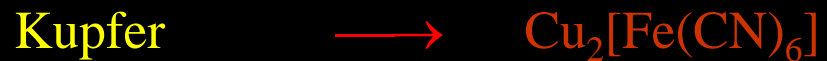
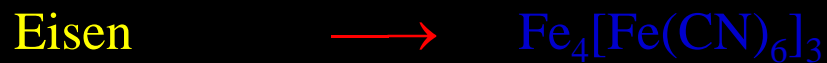
Das in einer Flüssigkeit aufgelöste befindliche Spießglanzmetall (Sb) wird dadurch mit einer Orangefarbe zu Goldschwefel niedergeschlagen. Außerdem aber erscheintdurch diese Schwefelleber mit Flüssigkeiten, welche Eisen und Kupfer aufgelöst enthalten, eine schwarze Farbe."

Aus Göttings Anleitung zum Probir-Cabinet:

H.H. Flüchtige Schwefelleber (S. 204)

Reaktionen mit Blutlauge

"Die Blutlauge (Kaliumhexacyanoferrat(II), $K_4[Fe(CN)_6]$) hat die Eigenschaft, fast alle Metalle aus den Flüssigkeiten, worin sie aufgelöst sind, in Gestalt verschiedentlich gefärbter Bodensätze niederzuschlagen (D. Hebenstreit (1813)):"



Geburtsstunde
der
"Möslinger –
Schönung „

Blauschönung

Seit 1923 erlaubt

Quantensprung Mitte/Ende 19. Jhr.

- Das Jahrhundert der Physik, Chemie und (Mikro)Biologie
- Einführung der quantitativen Analyse
- Möglichkeit der Bestimmung organischer Verbindungen (Extraktstoffe, Zucker, Säuren)
- Einzelne Mineralstoffe
- Kenntnisse in der Beurteilung der Analysenwerte: Authentizität, ist es ein Naturwein oder nicht?
- Weinanalytik nicht nur als Schadstoffanalytik (Blei und Co.)
- Hilfe zur Erstellung von Reinheitskriterien für Weinbehandlungsmittel
- Weinanalytik als Hilfe für Oenologen

Weinanalytik Ende des 19. Jhr.

- Einteilung in flüchtige (z.B. Alkohol, flüchtige Säure, Ester) und nichtflüchtige Bestandteile (Extraktstoffe)
- Alkohol: Destillation, Dichtemessung
- Flüchtige Säuren: Wasserdampfdestillation, Titration der Säure mit Lauge
- Gesamtsäure: Titration mit Kalilauge
- Extrakt: Eindampfen, Rückstand wägen
- Glycerin
- Weinstein
- Zucker
- Gerbstoffe
- Eiweißkörper
- Mineralstoffe

DIE WEINE
DES
HERZOGLICH NASSAUISCHEN
CABINETSKELLERS

EINE WISSENSCHAFTLICHE STUDIE

VON

HOFRATH DR. CONRAD SCHMITT

DIREKTOR DES SCHMITT'SCHEN LABORATORIUMS (UNTERSUCHUNGS-ANSTALT, CHEMISCHE
VERSUCHSSTATION UND HYGIENISCHES INSTITUT) ZU WIESBADEN.



BERLIN.
VERLAG VON PAUL PAREY.
Verlagsbandlung für Landwirtschaft, Gartenbau und Forstwesen.
SW., 10 Hedemannstrasse.
1893.

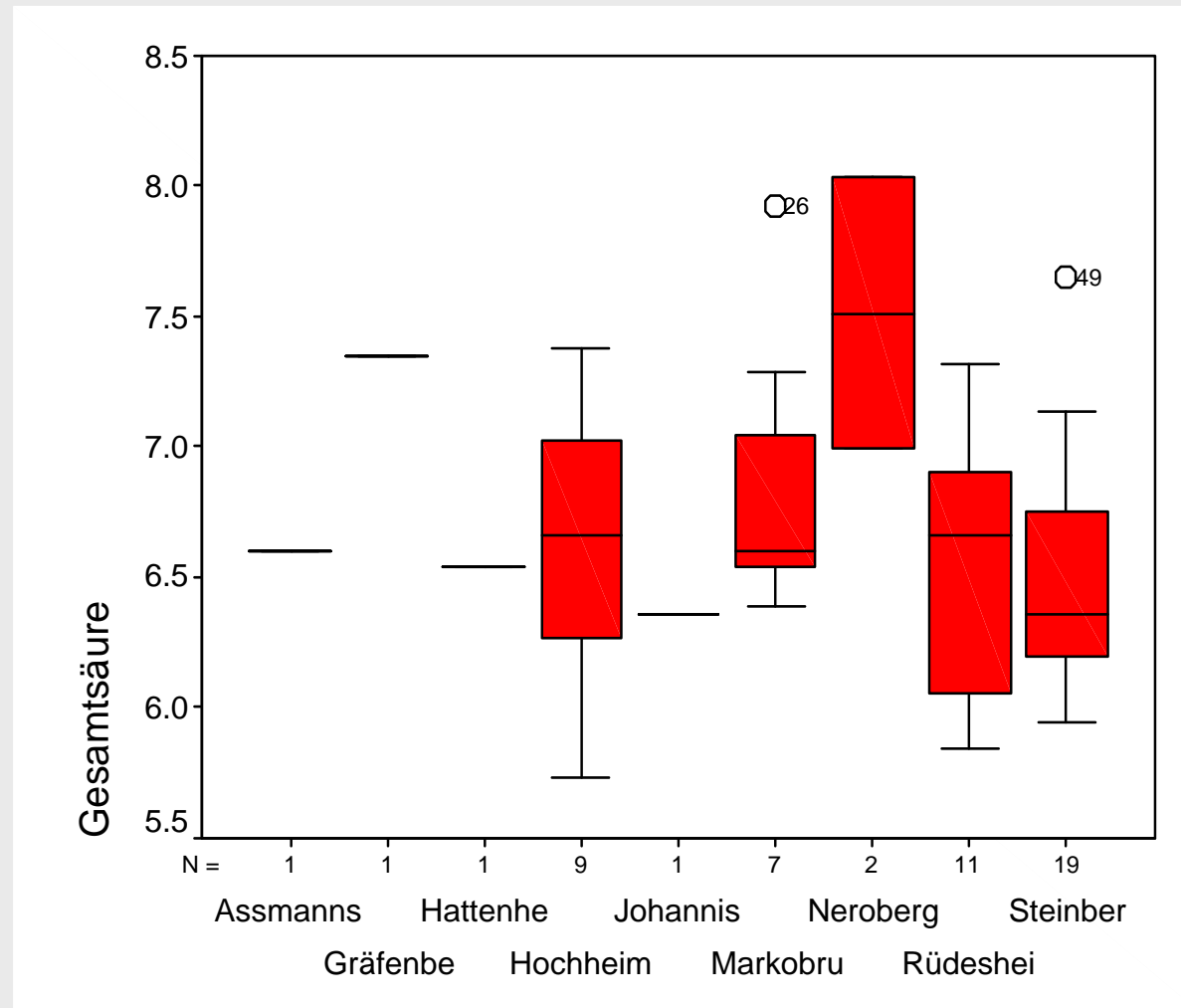
52 Rieslinge des Rheingau:

Hochheimer
Gräfenberger
Johannisberger
Markobrunner
Neroberger
Rüdesheimer
Steinberger
Assmannshäuser

Jahrgänge 1706-1880

Analysenzeitraum 1888-1892

Die Weine des Herzoglich Nassauischen Cabinetkellers



„Die weit verbreitete Ansicht, sehr alte Weine müssten unbedingt sauer und schlecht schmecken, ist grundfalsch“ (Schmitt, 1892).

Fazit

- Weinanalytik war zu Beginn reine Notwehr
- Weinanalytik half bei der Beschreibung der Naturweine und war ein Schutz gegen Fälschungen
- Sie diente in der Folge der Verbesserung der Weinqualität
- Wein ist heute eines der reinsten Getränke