

Del 1

Most-, cider- og vinanalyser før og nu – og hvorfor?

Af Carl-Henrik Brogren, henrik@vinosigns.dk

Der er mange spørgsmål at stille i relation til vinanalyser, men det vigtigste er vel nok, hvad man egentlig skal bruge målingerne til. I grundprincippet er der to fremgangsmåder til at lave kvalitetsvin på. Den tilfældige d.v.s. lave X antal forskellige vinificeringer på sin most og så håbe på, at en eller flere bliver til et godt produkt. Den anden fremgangsmåde er at måle på most, cider og vin undervejs i vinificerings-processen og hjælpe naturen lidt på vej ved – med ønologisk viden – at foretage justeringer i form af afsyring, syreaddition, forebyggelse mod oxidation, justering af alkoholindholdet ved chaptalisering, samt regulere restsødmien for at opnå et afbalanceret produkt.

Måler man diverse parametre på forskellige typer fermenterede produkter, viser det sig, at hver type produkt – af god kvalitet – i syre, sødme og alkoholindhold falder inden for ret snævre grænser, så det er faktisk ikke særligt vanskeligt at finde ud af, hvad man skal sigte hen imod. Derfra kan man så skabe sin egen

vinstil ved at skrue på disse parametre i retning mod højere surhed/friskhed, mere sødme, bitterhed etc.

Analyser kan være simple eller komplicerede, billige eller dyre, hurtige eller langsomme, så valget af analysemetoder handler både om økonomi, tid, og kompetencer, men også om temperament og krav til præcision og akkuratse. Der findes derfor most-, cider- og vinanalyser for enhver pengepung og ambitionsniveau.

Både most, cider og vin er en kompleks blanding af en række syre- og sukkerstoffer, med et minimalt indhold af proteiner, fedtstoffer samt mineraler. Denne kompleksitet giver nogle analytiske udfordringer, der – hvis man ønsker eksakte og korrekte værdier – kræver såkaldte biospecifikke metoder, hvor man med specifikke enzymer bestemmer de enkelte syrer – i form af de i frugten naturligt forekommende organiske syrer så som vinsyre (kun i druer), æblesyre, citronsyre, ravsyre, og de nydannede metabolitter

så som mælkesyre, eddikesyre, ethanol, methanol, acetaldehyd og sukkerstoffer, der udgør mere end 98% af tørstofindholdet og næsten udelukkende er glukose og fruktose, før metaboliseringen under fermenteringen omdanner sukkerstofferne til primært alkohol og CO₂; men også aldehyder, ketoner og nye syrer. Kort og godt kræver det biokemiske biospecifikke metoder for en bestemmelse af indholdet i most og vin af disse komponenter. F.eks. kan en simpel syretitrering ikke fortælle noget om de enkelte syrer i blandingen, men kun om syreindholdet generelt og kun approximativt, da organiske syrer har forskellig syrestyrke (pK-værdi).

Således spænder analysemulighederne over et større register af vidt forskellige metoder, fra rent fysiske målinger baseret på optiske spektre, som en Fourier transformeret infrarød spektrometrisk (FTIR) scanning, til en amperimetrisk ionstyrkemåling i det moderne ATAGO acidometer, over kromatografiske (ikke biospecifikke) metoder til mere biospe-



Fig. 1A FOSS Winescan FT-120 med/uden SO₂ analyser



Fig. 1B Anton Paar Lyza 5000 Wine Analyzer



Fig. 2A Bruker Alpha FTIR wine analyzer



Fig. 2B Foss OenoFoss FTIR wine analyzer

Table 1 – Oversigt af forskelligt ønologisk analyseudstyr, - dets måleprincip, karakteristika, pris, fordele og ulempe.

Apparat/Kit	Producent	Måleprincip	Analytter (se Tabel 2)	Anskaffels-pris i kr.	Analyse-pris i kr.	Analyse-tid	Automatisk	Præcision/Akkuratesse	Let/Svær anvendelse	Bio-specifik
Winescan	Foss, Danmark	FTIR Spektrometri	Parallel Multianalytisk Kemometri	Fra 500.000	15.000/år kalibrering	Hurtig	Automatisk, Semiautomatisk	Høj/Lav	Let	Nej
OenoFoss	Foss, Danmark	FTIR Spektrometri	Parallel Multianalytisk Kemometri	Fra 150.000	10.000/år kalibrering	Hurtig	Semiautomatisk	Høj/Lav	Let	Nej
Lyza 5000 Wine analyzer	Anton-Paars, Østrig	FTIR Spektrometri	Parallel Multianalytisk Chemometri	Fra 260.000	15.000/år kalibrering	Hurtig	Automatisk	Høj/Lav	Let	Nej
Alcolyzer	Anton-Paars, Østrig	FTIR Spektrometri	Ethanol	60.000	5.000/år kalibrering	Hurtig	Semiautomatisk	Høj/Lav	Let	Nej
DMA 35 Densitometer	Anton-Paars, Østrig	Kapillar Refraktometri	Densitet	20.000	0	Hurtig	Manuelt	Høj/Middel	Let	Nej
SNAP 40 Refraktometer	Anton-Paars, Østrig	Kapillar Refraktometri	Alkohol	25.000	0	Hurtig	Manuelt	Høj/Middel	Let	Nej
Alpha Alpha II	Bruker, Holland	FTIR Spektrometri	Parallel Multianalytisk Kemometri	Fra 210.000	15.000/år kalibrering		Semiautomatisk	Høj/Middel	Let	
BioWine 300 BioWine 500 BioWine 700	BioLan, Spanien	Elektrisk Biosensor	Læblesyre L-mælkesyre Glucoronsyre Glucose/ Fruktose Frit sulfid (seafood)	Fra 40.000	15-25	Middel	Automatisk	Middel/Høj	Let	Ja
Senzytec2	Tectronik, Italien	Elektrisk Biosensor	Ethanol Læblesyre m.fl.	15.000	10-20	Middel	Manuelt	Middel/høj	Middel	Ja
Y15 Y25 Y350 BA400	Biosystems, Spanien	Enzymatisk Spektrometri	Sekventiel Spektrometri Multianalytisk	Fra 110.000	5-20	Langsom	Manuelt	Høj/Høj	Let	Ja
CDR-Winelab CDR-Winelab Jr.	CDR FoodLab, Italien	Enzymatisk Spektrometri LED	Parallel/sekvens Spektrometri Multianalytisk	Fra 17500	10	Langsom Multiplex	Manuelt	Høj Multiplex	Middel	Ja
Misano Monaco	Randox, Nordirland	Enzymatisk Spektrometri	Sekventiel Spektrometri Multianalytisk	Fra 40000	5-15	Langsom	Semiautomatisk-Manuelt	Høj/Høj	Svær	Ja
Enolyzer	Unitech Scientific, Californien, USA	Enzymatisk Spektrometri	Sekventiel Spektrometri Multianalytisk	Fra 15.000	10	Langsom	Manuelt	Høj/Høj	Svær	Ja
ChemWell	Vintessential, Australien	Enzymatisk Spektrometri	Sekventiel Spektrometri Multianalytisk	Fra 75.000	20	Langsom	Semiautomatisk	Høj/Høj	Svær	Ja
MegaQuant	Medazyme USA	Enzymatisk Spektrometri	Sekventiel Spektrometri Multianalytisk	Fra 50.000	10	Langsom	Manuelt	Høj/Høj	Svær	Ja
Scanner	EnviroligX, USA	Immunostick	Botrytis	5.000	100	Hurtig	Manuelt	Middel	Let	Ja
Vineo Brett	BioRad, USA	PCR	Brettomyces	10.000	200	Langsom	Manuelt	Høj	Svær	Ja
Hydrometer	Chefast, USA	Oechlemeter	Densitet	200	0		Manuelt	Lav	Let	Nej
Manuelt Refraktometer	Flere fabrikater	Refraktometri	Refraktometri	400	0	Hurtigt	Manuelt	Middel	Let	Nej
Digitalt Brix/Acid-meter	ATAGO, Japan	Refraktometer Acidometer	Brix Totalsyre	Fra 2.500	0	Hurtig	Manuelt Digitalt	Høj	Let	Nej
HI-84502-02 HI-84500-02	Hanna Instruments, USA	Kemisk titrering	Totalsyre Frit/Total sulfid Alkohol ?? pH	Fra 8.000	50	Langsom	Semiautomatisk titrering	Middel	Middel	Nej
SC-100 SC-200 SC-300	Vinmetrica, USA	Amperimetrisk kemisk titrering	Totalsyre Frit/Total sulfid pH	Fra 3.500	100	Langsomt	Manuel titrering	Middel	Middel	Nej
AciQuick SulfiQuick	Dr. Nilles, Tyskland	Potentiometrisk kemisk titrering	Totalsyre Fri sulfid (SO ₂)	0	>20	Langsomt	Manuel	Lav	Let	Nej
Acidometer	Vinoferm, Belgien	Indikatorbaseret kemisk titrering	Totalsyre Fri sulfid (SO ₂)	250	>30	Langsom	Manuel	Lav	Let	Nej
Ebuillometer	LDS, Frankrig	Kogepunkt-bestemmelse	Alkohol	5.000	0	Langsom	Manuel	Middel	Middel	Nej
Reflexoquant RQFlex 20	Merck-Millipore, Tyskland	LED-baseret Reflectometri	Multianalytisk Reflektometri	6.800	>30	Hurtig	Manuel	Lav	Let	Ja/Nej
Desto	Brouwland, Belgien	Destillation Desitometri		3.000		Langsom	Manuel	Middel	Svær	Nej
D.EVO	LDS, Frankrig og Behr, Tyskland	Destillation Densitometri Refraktometri	Alkohol	40.000		Middel	Semiautomatisk	Høj	Middel	Nej
ACCU-Quick-test	Accuvin, USA	Enzymatisk colorimetri Indikator Colorimetri	Totalsyre Frit sulfid Restsukker Læblesyre L-mælkesyre D-mælkesyre pH	0	Fra 20	Meget hurtig	Manuel	Lav Lav Lav Lav Lav Lav	Meget let	Nej Nej Nej Ja Ja Ja Nej
pH-Meter bordmodel 3-punkt kaliber	Mettler-Toledo	pH-elektrode	pH	2000	200/år kalibrering	Hurtig	Manuel	Høj Akk: +/-0.01	Let	Nej
pH-Meter håndholdt 3-punkts kaliber	Dr. Meter	pH-electrode	pH	500	200/år kalibrering	In-Place Hurtig	Manuel	Høj +/-0.01 Middel +/-0.02 Lav +/-0.05	Let	Nej
pH-Meter håndholdt 2-punkts kaliber	Diverse fabrikater	pH-elektrode	pH	250	200/år kalibrering	In-Place Hurtig	Manuel		Let	Nej
TILT	TILT, USA	Desitometri	Densitet	1250	0	On-line	On-line måling Bluetooth	Høj	Let	Nej
Winescanner p.t. kun rødvin, hvidvin kommer	MyOeno, Frankrig	LED-baseret spektrometri	Syrlighed Alkoholstyrke Tanniner	750	0	In-Place Hurtig	Manuel Bluetooth	Lav ??	Let	Nej



Fig. 3A Biosystems Y15 wine-analyzer robot

Fig. 3B Megazyme MegaQuant colorimeter

cifikke enzymatiske spektrofotometriske metoder, samt quick-test og biosensorer for æblesyre- og mælkesyre-monitorering under en malolaktisk gæring.

Alt andet lige vil de biokemiske biospecifikke metoder overgå de kemisk-fysiske målinger i specificitet og akkuratess. Ulempen er så, at de biospecifikke metoder er mere besværlige og tidskrævende i

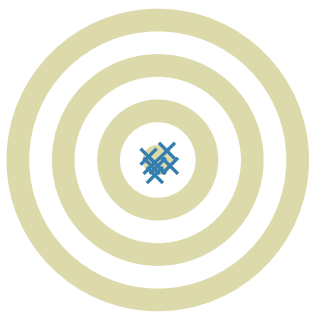
forhold til de ofte automatiserede optiske spektral-analyser. Hvis man ønsker simpelthen hurtighed, bør man vælge de fysiske metoder, mens hvis man ønsker nøjagtige og specifikke målinger, f.eks. de enkelte syrer bestemt, bør valget være de biospecifikke enzymatiske metoder. Kigger man ind i apparaturparken i større ønologiske laboratorier, ser man derfor også en blanding af både det enzymatiske

præcisionsudstyr, og de fysisk-kemiske hurtigere metoder baseret på optiske spektrale scanninger kombineret med kemometriske dataanalyser.

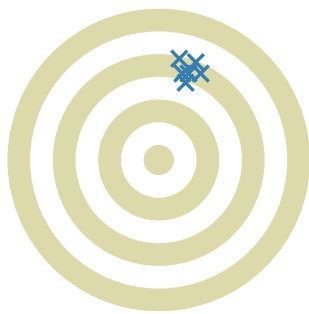
Udover de ret udbredte og populære multiparameter FTIR-analyser anvender ønologiske analyselaboratorier også NMR (Nuclear Magnetic Resonance), samt en lang række kromatografiske metoder

Tabel 2 – Vinanalyseudstyr fra forskellige leverandører viser en omfattende analyse portefølje.

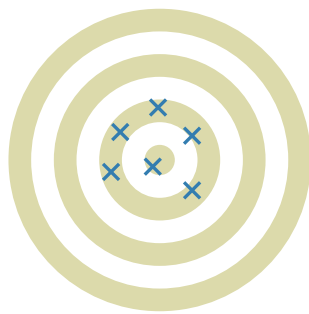
	FOSS Winescan	FOSS Oenofoss	Anton Paar Lyza 5000	Bruker Alpha II	Biosystems	CDR WineLab	Megazyme	Unitech Scientific	Vintessentials	Randox	Biolan 300/500/700	Tectronic Senzytec2	Merck-Millipore Refertoquant	Accuvin	Dr. Nilles	Hanna/Vinmetrica Titration
Alkohol/Ethanol	X	X	X	X		X	X			X		X	(X)			(X)
Methanol	X		(X)	(X)												
pH	X	X	X	X		X							X			X
Densitet	X	X	X	X												
Brix	X	X	X	X												
Glucose	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	(X)	X			
Fruktose	X	X	X	X		X	X	X	X	X						
Glukose/ Fruktose	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	(X)	X	X		
Sucrose				X		(X)	X	X	X							
Glycerol	X		X	X	X	X	X	X	X	X						
Total syre (TA)	X	X	X	X		X								X	X	X
Vinsyre	X	X	X	X	X		X	X	X	X						
L-Æblesyre	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
D-Æblesyre							X									
Citronsyre	X			X			X		X	X						
Ravsyre																
Glucuronsyre	X	X			X	X	X	X	X		X					
L-Mælkesyre	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	(X)	X	X		
D-Mælkesyre					X		X				X	(X)		X		
Uorganisk kvælstof Ammonia	X	X		X		X	X	X	X	X						
Organisk kvælstof Amino	X	X	X		X	X	X	X	X	X						
L-Arginin							X									
Urinstof							X									
Kalium	X							X		X			X			
Magnesium										X			X			
Calcium								X		X			X			
Jern								X		X			X			
Kobber					X	X		X		X						
Total sulfit*	X				X	X	X	X		X			X			X
Frit Sulfit*	X				X	X	X	X	X	X	(X)			X	X	X
Eddikesyre (VA)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X						
Sorbinsyre	X															
L-Sorbitol							X									
Formaldehyd													X			
Acetaldehyd					X	X	X	X								
Ascorbinsyre							X	X								
Hydroxymethyl-furfural													X			
Nitrat													X			
Nitrit													X			
Phosphat													X			
Farve	X	X			X	X				X						
Anthocyaniner						X		X								
Cathechiner						X										
Polyphenoler	X				X	X		X								
CO ₂	X															
Malolaktisk test						X										



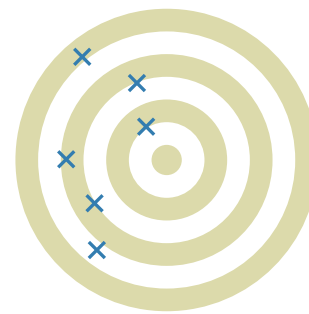
Høj akkurate
Høj præcision



Lav akkurate
Høj præcision



Høj akkurate
Lav præcision



Lav akkurate
Lav præcision

HPLC (High-Performance Liquid Chromatography), GC (Gas Chromatography), TLC (Thin-Layer Chromatography) samt elektroforetiske metoder så om CE (Capillary Electrophoresis), ITP (IsoTachoPhoresis), IEF (IsoElectric Focusing) og ofte i kombination med massespektrometri (MS). Store ønologiske vinanalyselaboratorier ligner derfor mere og mere de moderne klinisk-kemiske hospitalslaboratorier med analyseroboter og mere eller mindre automatisk udstyr til rådighed.

Analyselbegreber og -terminologi

Når man taler om analytisk arbejde, er der en række parametre man bør kende til, begreber der kan have lidt forskellige betegnelser dækkende over samme egenskaber.

En analyses *præcision* betegner hvor ensartede resultaterne bliver ved gentage bestemmelse på samme prøve. Præcisionen på en analyse øges derfor, jo flere analyse-gentagelser man laver, og man taler derfor om både ægte og uægte dobbeltbestemmelse, samt triple-bestemmelser etc. En analyses præcision angives oftest som en relativ usikkerhedsprocent, en CV% (coefficient of variation). Normalt vil en angiven CV% værdi være fra ægte dobbeltbestemmelser. En uægte dobbeltbestemmelse er en gentagen måling på en prøve udtaget/oparbejdet 1 gang, mens en ægte dobbeltbestemmelse er en analyse gentaget på prøver udtaget individuelt/separat. Der findes mange forskellige former for CV% værdier – man taler og om dag til dag variation og person til person variation.

En analyses *specificitet* udtrykker graden af interferens på analysen fra andre komponenter i prøven. Det kan f.eks. ved en vinsyre måling være interferens fra andre organiske syrer i blandingen. Jo rigtigere værdi for en bestemt analyt, jo højere specificitet. Ved biospecificitet forstås en bestemmelse, der ved hjælp af biokemisk specifikke metoder f.eks. enzymatiske, katalytiske, receptoriske metoder helt specifikt **kun** bestemmer den ønskede komponent uden interferens fra andre stoffer.

En analyses *akkurate* (*korrekthed*) udtrykker hvor tæt på den sande værdi for indholdet af en bestemt analyt i en kompleks blanding, den målte værdi udtrykker. En dårlig akkurate er således en metode, der fejlagtigt kun bestemmer f.eks. 90% af den sande værdi, eller fejlagtigt bestemmer en ikke sand men for høj eller lav værdi, i forhold til en given standard. I forbindelse med en bestemt standardmængde (en såkaldt intern standard) tilsat en prøve taler man også om genfindingsprocenten (*recovery%*).

Endelig taler man om en bestemt analysemetodes *robusthed*, hvilket vil sige om metoden giver overensstemmende resultater udført af forskellige personer og på forskellige tidspunkter og steder. Derfor udføres rutinemæssigt interkalibreringer.

Ved *akkrediterede* metoder forstås analysemetoder godkendt af akkrediteringsmyndighederne ved årlige audits, og sådanne analyser er sjældne her i Norden grundet den begrænsede efterspørgsel, men findes hos de større ønologiske laboratorier i udlandet. I mange tilfælde kræver fødevarermyndighederne dog ikke akkrediterede analysedata.

De forskellige analysemetoder vist i Tabel 1 og Tabel 2 har derfor alle forskellige værdier for præcision, specificitet, akkurate, robusthed, etc. Nogle metoder er meget specifikke, men ikke præcise, andre meget præcise men ikke specifikke og akkurate, andre igen robuste men ikke præcise (se figuren som illustration). De fysisk-kemiske optiske FTIR-metoder er nok præcise, d.v.s. bestemmer næsten den samme værdi hver gang analysen gentages, men ikke nødvendigvis særligt specifikke og akkurate, mens de enzymatiske metoder er kendetegnet ved høj specificitet (rigtighed) og akkurate (nøjagtighed), men ikke nødvendigvis en høj præcision, hvorfor en dobbeltbestemmelse kan være vigtig for at opnå en pålidelig bestemmelse.

Bestemmelse for indhold af diverse komponenter i most, cider og vin behøver nok ikke at være meget præcise, men de skulle jo gerne være nogenlunde troværdige og derfor nøjagtige og pålidelige og derfor også gerne have en høj grad af akkurate. Analysemetoder kalibreres ofte på forskellig måde, enten for dag til dags variation (intra-kalibrering), eller for laboratorie til laboratorie variation (interkalibrering). Det gøres for at vurdere metodernes pålidelighed. Kort og godt en analyse er ikke pr. definition sand, men kan sagtens være mere eller mindre forkert (have bias). Man bør derfor ved valg af analyseudstyr vurdere vigtigheden af, hvor præcis og nøjagtig en bestemmelse man ønsker.

Denne artikel er bl.a. skrevet for at slå et slag for de allerede udviklede og eksisterende hurtigmetoder, som f.eks. Accuvin Quick-test og Merck-Millipore, et lille reflektometer med teststrimler, thi det er udstyr inden for rammerne af selv en hobbyavlens økonomiske formåen. Store dyre FTIR-apparater og analyseroboter hører nok industrien til, men målet bør være, at danske vingårde og vinproducenter, når de er store nok, benytter sig af centrale specialiserede ønologisk analyselaboratorier, som vi ser det i de store vinproducerende lande.

Hurtigmetoderne mangler tit noget i præcision, men overgås ikke af noget andet analytisk udbud i enkelhed og hurtighed.

Derfor er quick-test helt uden sammenligning det bedste valg for små hobbyavlere og mindre producenter, der ikke har brug for den høje præcision og akkurate fra de store apparaturkrævende analysemetoder. En "cost-benefit" analyse giver straks det budskab, at med mindre du er en større kommerciel vingård eller et etableret større ønologisk analyselaboratorium, så er valget af disse quick-test og mindre kostbart udstyr tilstrækkeligt.

Forståelsen for brugen af analyser vil komme som erfaringen med vinproduk-



Fig. 4A CDR-FoodLab WineLab spectrofotometer

tion vokser, og kravet til højere kvalitet vil stige med årene der kommer. Skal Danmark for alvor slå sig fast på det internationale vinmarked, handler det blandt andet om en konstant god kvalitet, og den kommer ikke uden hjælp fra analysearbejdet. Hvis dansk vin f.eks. skal brande sig på friskhed og renhed, så er vi jo nødt til at vide, hvilke analytiske parametre der kvalitetskontrollerer det, f.eks. syreprofilen (pH og vinsyre/æblesyre balancen) og hygiejne-test (VA og D-mælkesyre).

Hvad bringer fremtiden af analyseudvikling til skandinavisk vinmageri?

Ser man ud over Europas største vinlande, Italien, Frankrig, Spanien og Tyskland, så finder man alle steder i vindi-

striker et veludviklet netværk af ønologiske analyselaboratorier. Selv en mindre by som Epernay midt i Frankrigs Champagne-distrikt har 2 ret store centrallaboratorier til at servicere champagneproducenterne med most- og vinanalyser. På "Institut Oenologique de Champagne" og hos konkurrenten "OenoFrance Sofralab" laves tusindvis af analyser årligt. Ligesom presningen af druerne i Champagne-området er specialarbejde, overlades næsten alt analysearbejde til disse centrallaboratorier, der med deres kostbare mere eller mindre automatiske udstyr og analyseroboter leverer analysesvar fra dag til dag og fra time til time.

I fremtiden vil vi derfor i stigende grad se biosensorer og kemiske on-line senso-



Fig. 4B Radox Misano spectrofotometer

rer for densitet, CO₂ og alkohol direkte koblet ind i fermenterings-processerne. Flere non-invasive målinger bliver mulige, eksempelvis er en CO₂ trykmåling indvendigt i en Champagneflaske eller en O₂-måling inde i en vinflaske allerede muligt. De analytiske muligheder skifter derfor karakter fra gammeldags titrering til moderne biosensor on-line monitoring.

Del 2 af denne artikel bringes i næste nummer af Vinpressen.

En referenceliste til apparaturet omtalt i denne artikel kan findes på vinavl.dk/vinpressen/bilag/



En god vin fortjener en kvalitetsflaske

Irresistible 2nd Skin
Vægt: 620 g.

Vino Santo
Vægt: 1.203 g.

Vin Grand Cru
Vægt: 685 g.

Pompadour
Vægt: 940 g.

GLAS NORDIC A/S
-45 31243331 | mail@glasnordic.com
www.glasnordic.com

Butik Vinmark
Regissevej 3 · 5871 Frørup · Tlf. 40 63 14 30 · info@butikvinmark.dk
butikvinmark.dk

Enomatic
VACUM FLASKE FYLDER

Ege fade
Fransk Eg/
Ungarsk Eg

Kr. 14.600,-
Easy capper
Lukkemaskine til skruelåg

FLASKER
nye samt genbrug

Glædelig jul samt godt nyt vinår

Alt i kapsler

HUSK
Bestil vinplanter i god tid til den kommende sæson 2020

Professionelt udstyr til din vinmark og vineri
TANKE · PRESSE · AFSTILKER · FLASKER MED MERE
Se mere på butikvinmark.dk