

Klassifizierung von Weinen mittels multivariater Datenanalyse anhand der SPME/CGC-Chromatogramme von Aromastoffen

von

D. DE LA CALLE GARCÍA, M. REICHENBÄCHER und K. DANZER

Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Jena, Deutschland

Zusammenfassung: Die Festphasenmikroextraktion (solid phase micro extraction, SPME) ist eine effektive Anreicherungs- und Extraktionsmethode für die Kapillargaschromatographie (capillary gas chromatography, CGC) der flüchtigen Weinhaltstoffe. Die aus den SPME/CGC-Chromatogrammen erhaltenen Aromagramme bilden den Datensatz für die statistische Auswertung. Mit Hilfe der Diskriminanzanalyse können sortenreine Riesling-, Müller-Thurgau- und Silvaner-Weine aus einem gegebenen Anbaugebiet auf der Basis von nur zwei Terpenen sicher klassifiziert werden. Eine korrekte Klassifizierung nach diesen Rebsorten bei Einbeziehung von handelsüblichen Weinen der Jahrgänge 1988 bis 1995 ist allein mit den Terpenprofilen unbefriedigend. Die Berücksichtigung anderer, aus der Literatur bekannten Aromastoffe ergibt für diese Weine eine hohe Klassifizierungsrate. Eine vergleichbar gute Differenzierung wird auch mit einem statistisch ausgewählten Variablensatz erreicht. Aus sortenreinen Weinen zubereitete Verschnitte konnten mit Cluster- und Faktorenanalyse sowie durch Beurteilung der SPME-CGC-Chromatogramme qualitativ erkannt und quantitativ bewertet werden.

Classification of wines by means of multivariate data analysis using the SPME/CGC-chromatograms of volatile aroma compounds

Summary: The solid phase microextraction (SPME) is an effective solvent-free sample preparation technique for the capillary gas chromatographic (CGC) analysis of volatile aroma compounds of wines. Using discriminant analysis based upon only two terpene compounds, it was possible to analytically discern between the varieties Riesling, Müller-Thurgau and Silvaner grown in the same region. The discrimination of these varieties was unsuccessful for wines of different vintages (1988-1995). In order to obtain a highly significant classification, it was necessary to consider further aroma components described in wine literature. The differentiation between these wines by a similar high classification rate was obtained using a set of variables selected by mathematical methods. Wines prepared from known grape varieties were qualitatively recognized by factor- and cluster-analyses as well as the relative peak intensities of the terpene compounds in the SPME-CGC chromatograms. The composition of wine blends was quantitatively determined.

Key words: SPME/CGC, grape variety, wine blend, multivariate data analysis.

Einleitung

Die instrumentell-analytische Unterscheidung von Weinen verschiedener Rebsorten anhand flüchtiger Aromastoffe ist vor allem von RAPP (1983) und RAPP *et al.* (1985, 1993) erfolgreich bearbeitet worden. So konnten mit Hilfe der Diskriminanzanalyse aus dem Gehalt von Monoterpenen (Monoterpenmuster) sortenreine Weine der bezüglich ihrer Aromakomponenten sehr ähnlichen Rebsorten Riesling, Silvaner und Müller-Thurgau desselben Jahrgangs signifikant getrennt werden. Bei Einbeziehung weiterer Verbindungen (vorzugsweise Alkohole) konnten mit 15 Komponenten Weine von Riesling und deren Neuzüchtungen aus verschiedenen Weinanbaugebieten und drei aufeinanderfolgenden Jahrgängen eindeutig klassifiziert werden.

In der vorliegenden Arbeit sollte untersucht werden, inwieweit mittels multivariater Datenanalyse der aus SPME/CGC erhaltenen Aromagramme (DE LA CALLE GARCÍA *et al.* 1996, 1997, 1998) verkaufsfertige, sortenreine Weine korrekt unterschieden sowie Weinverschnitte erkannt und quantifiziert werden können. Von besonderem Interesse war die rein stati-

stische Erkundung der für eine sichere Klassifizierung unbedingt erforderlichen Variablen (Aromastoffe) und der Vergleich der Ergebnisse mit den Variablensätzen, die aus der önologischen Literatur (RAPP und GÜNTERT 1998) subjektiv gewählt werden.

Material und Methoden

Weinproben: Es wurden 88 sortenreine und handelsübliche Weine der Rebsorten Riesling, Silvaner, Spätburgunder, Müller-Thurgau, Weißburgunder, Scheurebe, Kerner, Portugieser, Gewürztraminer, Grauer Burgunder, Traminer, Nobling, Bacchus, Auxerrois, Muskat-Ottonel, Muskateller und Ruländer (Jahrgänge 1988-96) untersucht. Sie stammten aus folgenden Anbaugebieten: Alzey und Oppenheim (Rheinhessen), Blankenhornsberg und Durbach (Baden), Geisenheim (Rheingau) und Freyburg/Unstrut. Weinverschnitte wurden aus sortenreinen Weinen des Instituts für Rebenzüchtung Geilweilerhof, Siebeldingen (Pfalz) zubereitet.

Anreicherung, Auftrennung, Identifizierung der Aromastoffe und Auswertung der Chromatogramme: Zu 10 ml Wein wurden 3 g NaCl und je 10 µl einer ethanolischen Lösung von 3-Dekanol (10 mg·l⁻¹) hinzugefügt; die Mischung wurde 5 min gerührt (Magnetrührer). Danach wurden 3 ml dieser Lösung in eine 5 ml Probenflasche pipettiert und das Gefäß mit einem Septum verschlossen. Die Anreicherung der Aromastoffe erfolgte mit der Dampfraum-Festphasenmikroextraktion, HS/SPME-Technik (PAWLISZYN 1997; DE LA CALLE GARCÍA *et al.* 1998). Dazu wurde eine 85 µm Polyacrylat-SPME-Faser in den Dampfraum des Probengefäßes 60 min bis zur Gleichgewichtseinstellung positioniert. Danach wurde die Faser in den Injektor des Gaschromatographen (Shimadzu QP 5000) eingeführt und dort 3 min zur Thermodesorption der Aromastoffe bei 220 °C belassen.

Gaschromatographie: 30 m DB-WAX-Säule (I. D. = 0,25 mm, d_f = 0,25 µm); Temperaturprogramm: 30 °C (5 min.) ♦ 200 °C (1 °C/min) ♦ 210 °C (20 °C/min); Split = 5:1. Die Peakidentifizierung der ausgewählten Aromastoffe (siehe Tab. 1) erfolgte über die relativen Retentionszeiten (DE LA CALLE GARCÍA *et al.* 1997), im Zweifelsfall in Kombination mit dem Massenspektrum der NIST-Spektrenbibliothek. Für die Ermittlung der Aromagramme wurde der Quotient aus der Peakfläche der jeweiligen Komponente und der des internen Standards gebildet.

Chemometrische Datenanalyse: Die chemometrische Datenanalyse (Diskriminanz-, Faktor- und Clusteranalyse) erfolgte mit der Software „Statistica 4.5“ (StatSoft, Inc., USA).

Ergebnisse und Diskussion

Klassifizierung nach Rebsorten: Mittels linearer Diskriminanzanalyse konnten RAPP und Mitarbeiter sortenreine Weine auch der nahe verwandten Rebsorten Riesling, Müller-Thurgau und Silvaner auf der Basis der Monoterpenprofile signifikant unterscheiden (RAPP und GÜNTERT 1985). Allein mit den Monoterpenen gelang dies jedoch nur bei Weinen desselben Jahrgangs. Die hohe Signifikanzkraft der Terpene für die Klassifizierung sortenreiner Weine der Rebsorten Riesling, Müller-Thurgau und Silvaner wird dadurch dokumentiert, dass für eine sichere Unterscheidung im Prinzip nur α-Terpineol (T7) und Neroloxid (T2) oder α-Terpineol (T7) und Linalool (T5) ausreichend sind, wie Abb. 1 für die Klassifizierung sortenreiner Weine der Jahrgänge 1992-95 aus der Landesanstalt für Rebenzüchtung Alzey zeigt.

Aufgrund der alterungsbedingten Veränderung der Monoterpenzusammensetzung (RAPP 1988) wird die Klassifizierung unter Einbeziehung von Weinen älterer Jahrgänge zunehmend unsicherer. Werden außerdem Weine aus verschiedenen Anbaugebieten sowie handelsübliche Weine berücksichtigt, so ist allein mit Terpenen eine befriedigende Klassifizierung nicht mehr möglich. In Tab. 2 a ist das Ergebnis der Klassifizierung einer Auswahl von 40 sortenreinen und handelsüblichen Weinen der Rebsorten Riesling, Silvaner und Müller-Thurgau der Jahrgänge 1988-1995 von Alzey, Blankenhornsberg, Durbach, Freyburg/Unstrut, Geisenheim und

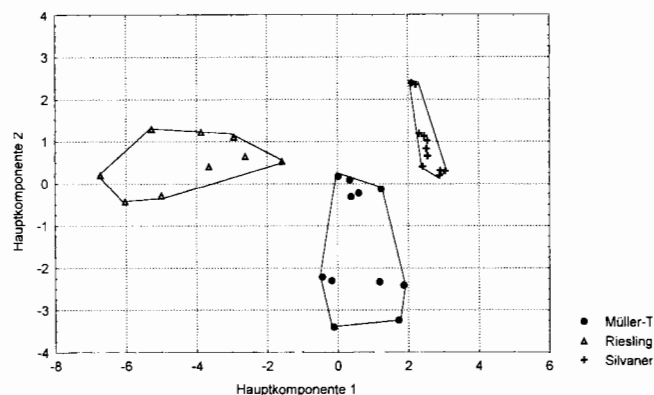


Abb. 1: Klassifizierung von Weinen der Sorten Riesling, Silvaner und Müller-Thurgau mit den Terpenen T2 und T7 (siehe Tab. 1).

Classification of Riesling, Silvaner, and Müller-Thurgau wines using the terpenoids T2 and T7 (see Tab. 1).

Oppenheim mittels Diskriminanzanalyse auf der Basis der Terpene T1 bis T11 (siehe Tab. 1) dargestellt. Während die Klassifizierung der Müller-Thurgau-Weine nur zu 50 % richtig ist, werden Weine der Rebsorte Silvaner zu 97,1 % richtig klassifiziert. Insgesamt sind 77,3 % der Weine den Rebsorten richtig zugeordnet, bzw. es kann nach der Kreuzvalidierung eine korrekte Vorhersage (VH) für 73,7 % der Weine getroffen werden.

Für den enger begrenzten Jahrgangsbereich 1992-1995 beträgt die korrekte Klassifizierung 80 % bzw. VH ist 77,1 %. Je jünger der Wein, desto sicherer kann anhand der Terpenprofile eine Klassifizierung nach der Rebsorte vorgenommen werden. So wird mittels Diskriminanzanalyse für die Jahrgänge 1993-95 eine korrekte Klassifizierung von 83,9 % (VH = 72,2 %) erreicht, und berücksichtigt man nur zwei Jahrgänge (1994 und 1995), so erhöht sich die Reklassifizierung (RK) auf 98,0 % (VH = 88,0 %).

Mit den Terpenmustern allein wird bei Weinen, die älter als drei Jahre sind, keine befriedigende Trennung erzielt. Es wurden daher önologisch bekannte Variable (RAPP 1988) in die "Lernphase" einbezogen, z.B. Aromastoffe, die vom Reifegrad der Trauben, vom Klima, von der Alterung des Weines oder von der Technologie abhängen. So hat die Technologie der Most- bzw. Weinerzeugung einen Einfluss z.B. auf die Bildung der Substanzen Benzylalkohol (A13), Phenylethylalkohol (A14) und Hexansäure (S5). Der Reifegrad der Trauben bei der Lese wird mit 1-Hexanol (A5) korrigiert, und die Alterung durch Flaschenlagerung wird mit 2-Furancarboxyaldehyd (O1) und Bernsteinäthylester (E10) berücksichtigt.

Die Ergebnisse der Diskriminanzanalyse aller 40 Weine mit den Terpenen T1 - T11 und den önologisch ausgewählten Substanzen O1, S5, A5, A13, A14 und E10 sind in Tab. 2 b zusammengefasst. Die graphische Darstellung in Abb. 2 zeigt bereits im zweidimensionalen Diskriminanzraum eine sehr gute Sortenunterscheidung (RK = 99,2 % und VH = 91,2 %). Mit Ausnahme einer einzigen Probe werden die 40 Weine der Rebsorten Müller-Thurgau, Riesling und Silvaner korrekt zugeordnet.

Mittels Plackett-Burman-Plan (PBP) wurden die in Tab. 1 zusammengestellten Aromastoffe statistisch auf ihre Diskriminanzfähigkeit untersucht. Das Ergebnis ist der Tab. 3 zu entnehmen. Danach sind von diesen 56 quantitativ ausge-

Tabelle 1

Bezeichnung der für die chemometrische Datenanalyse verwendeten Variablen
Aroma components with abbreviations used for the chemometrical data analysis

Bezeichnung	Substanz	Bezeichnung	Substanz
T1	trans-Linalooloxid	A4	3-Methyl-1-pentanol
T2	Neroloxid	A5	1-Hexanol
T3	cis-Linalooloxid	A6	3-Hexen-1-ol (cis)
T4	Nerol	A7	3-Hexen-1-ol (trans)
T5	Linalool	A8	Heptanol
T6	Hotrienol	A9	2-Ethyl-1-hexanol
T7	α -Terpineol	A10	2,3-Butandiol (threo)
T8	Terpendiol I	A11	1-Oktanol
T9	Citronellol	A12	2,3-Butandiol (erythro)
T10	Geraniol	A13	Benzylalkohol
T11	2-Ethenyltetrahydro-2H-pyran	A14	Phenylethylalkohol
S1	Essigsäure	A15	Phenol
S2	Ameisensäure	A16	Glycerin
S3	Propansäure	A17	2-Hexen-1-ol
S4	Buttersäure	E1	Ameisensäureethylester
S5	Hexansäure	E2	Butansäureethylester
S6	2-Ethylhexansäure	E3	2-Methylbutansäureethylester
S7	Oktansäure	E4	3-Methylbutansäureethylester
S8	Dekansäure	E5	Hexansäureethylester
S9	Dodekansäure	E6	Essigsäurehexylester
S10	2-Hexensäure	E7	Milchsäureethylester
O1	2-Furancarboxaldehyd	E8	Oktansäureethylester
O2	Butyrolacton	E9	Dekansäureethylester
O3	N-Butylacetamid	E10	Bernsteinsäurediethylester
O4	5-Ethyl-dihydro-2(3H)-furanon	E11	Phenyllessigsäureethylester
O5	5-Hydroxy-2-furancarboxaldehyd	E12	Essigsäure 2-phenylethylester
A1	2-Methyl-1-propanol	E13	Butansäure 3-hexenylester
A2	n-Butanol	E14	Äpfelsäurediethylester
A3	4-Methyl-1-pentanol	E15	Bernsteinsäurehexylethylester

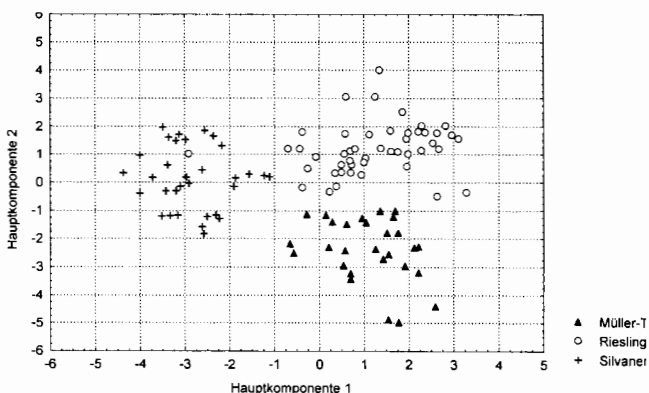


Abb. 2: Diskriminanzanalyse von Weinen der Rebsorten Riesling, Silvaner und Müller-Thurgau aller untersuchten Anbaugebiete und Jahrgänge mit den Terpenen T1-T11 sowie den Substanzen O1, S5, A5, A13, A14 und E10 (siehe Tab. 1).

Discriminant analysis of Riesling, Silvaner and Müller-Thurgau wines from all growing regions and vintages using the terpenoids T1-T11, and the substances O1, S5, A5, A13, A14, and E10 (see Tab. 1).

werteten Aromastoffen 15 Variable zur Klassifizierung der Rebsorten Riesling, Müller-Thurgau und Silvaner ausreichend. Diese Variablen (Aromastoffe) sind nicht önologisch, sondern rein statistisch ausgewählt worden. Folgende 7 Verbindungen sind für beide Vorgehensweisen gleichermaßen relevant: T2, T5, T6, T7, T8, A14 und E10. Da Oktansäure (S7) eine sehr starke Korrelation mit Hexansäure (S5) zeigt, sind beide Variablen in den Datensätzen austauschbar. Mit 13 statistisch ausgewählten Variablen wird für die 40 Weine eine korrekte Klassifizierung von 98,3 % (VH = 95,6 %) erhalten. Somit werden mit einem solchen Variablensatz die Weine ebenso sicher klassifiziert wie mit den önologisch ausgewählten Variablen, wie folgende Gegenüberstellung zeigt:

Klassifizierung mit statistisch ermittelten Variablen:

RK = 98,32 (VH = 95,60)

Klassifizierung mit önologisch ausgewählten Variablen:

RK = 99,16 (VH = 91,20)

Die gute Übereinstimmung der Ergebnisse beider Variablensätze dokumentiert die Leistungsfähigkeit der multivariaten Datenanalyse als Werkzeug für komplexe chemische Untersuchungen, um auch ohne detaillierte Kennt-

Tabelle 2

Klassifizierung der Riesling-, Silvaner- und Müller-Thurgauweine der Jahrgänge 1988-95 aller untersuchten Anbauggebiete mit Terpenen (a). Diskriminanzanalyse aller Weinbauggebiete und Jahrgänge mit den Terpenen T-T11 sowie O1, S5, A5, A13, A14 und E10 (b) (Abkürzungen siehe Tab. 1)

Terpenoid classification of Riesling, Silvaner, and Müller-Thurgau wines of the vintages 1988-95 from all growing regions investigated (a). Discriminant analysis of wines from all growing regions and vintages investigated using the terpenoids T1-T11, and the compounds O1, S5, A5, A13, A14, E10 (b) (for abbrev. see Tab. 1)

	%	Müller-Thurgau	Riesling	Silvaner
(a)				
Müller-Thurgau	50,00	15	12	3
Riesling	79,63	3	43	8
Silvaner	97,14	0	1	34
Gesamt	77,31	18	56	45
(b)				
Müller-Thurgau	100,00	30	0	0
Riesling	98,15	0	53	1
Silvaner	100,00	0	0	35
Gesamt	99,16	30	53	36

nisse des chemischen Sachverhalts, wie beispielsweise Informationen aus der Weintechnologie und Chemie des Weines eine korrekte Differenzierung zu erhalten. Bei Erweiterung der Rebsortenzahl liefert eine Klassifizierung allein auf der Basis der Terpenprofile (T1-T11) ein nur unbefriedigendes Ergebnis, selbst für Weine aus dem gleichen Anbauggebiet. Die Klassifizierungsmatrix ist in Tab. 4 für Blankenhornsberger Weine der Rebsorten Riesling, Silvaner, Müller-Thurgau, Weißburgunder, Scheurebe, Gewürztraminer, Nobling und Spätburgunder (Rotwein und Weißherbst) der Jahrgänge

1988-1995 dargestellt. Es werden nur 71,2 % der Proben richtig klassifiziert (VH = 57,7 %). Werden den Terpenen T1-T11 die Aromastoffe O1, S5, A5, A13, A14 und E10 hinzugefügt, so ist eine Klassifizierung wesentlich sicherer (Tab. 4 b).

Die Mehrheit der falsch klassifizierten Weine sind Nobling- und Spätburgunderweine. Die richtige Klassifizierung von Spätburgunder Rot- und Roséweinen mittels flüchtiger Aromastoffe ist zwar für die Chemometrik interessant, stellt aber kein praktisches Problem dar.

Werden daher die Spätburgunder- und die selteneren Noblingweine nicht einbezogen, können die Weißweine der Rebsorten Riesling, Silvaner, Müller-Thurgau, Weißburgunder, Scheurebe und Gewürztraminer aus 8 verschiedenen Jahrgängen mit den Terpenmustern zu 80,5 % richtig klassifiziert werden (VH = 71,4 %), und bei Einbeziehung der Aromastoffe O1, S5, A5, A13, A14 und E10 wird eine Klassifizierungsrate von 98,7 % (VH 87,0 %) erreicht.

Die Wichtigkeit von Faktorplänen (PBP) für die Auswahl der für eine sichere Klassifizierung unbedingt erforderlichen Variablen (Aromastoffe) veranschaulicht Abb. 3. Mit folgenden 9 Variablen werden 97,4 % der Weine richtig zugeordnet: 6 Terpene (T4, T6, T8, T9, T10 und T11), Phenylethylalkohol (A14), 2-Furancarboxyaldehyd (O1) und Hexansäure (S5). Die Einbeziehung von weiteren Variablen bringt keine zusätzlichen Informationen.

In Abb. 4 ist die Verteilung dieser Weine im zweidimensionalen Raum dargestellt. Die Weine des Gewürztraminers (muskatähnliche Rebsorte) sind von den Weinen anderer Rebsorten eindeutig differenziert. Scheurebe-Weine besitzen ein markantes Terpenprofil, das sich von denen der Sorten Müller-Thurgau, Riesling, Silvaner und Weißburgunder eindeutig unterscheidet. Letztere Weine liegen zwar dicht beieinander, sind aber noch deutlich getrennt.

In Tab. 5 sind die mittels Diskriminanzanalyse statistisch ausgewählten Substanzen mit ihrer Dominanzkraft zusammengestellt. Mit den 12 Variablen werden diese Weine zu 98,7 % richtig klassifiziert (VH = 96,1 %). Es wird praktisch die gleiche Klassifizierungsrate wie mit dem subjektiv aus den Kenntnissen der Önologie ausgewählten Variablensatz erhalten.

Tabelle 3

Klassifizierung (a) und Variable mit F-Wert (b) für die Diskriminanzanalyse der Rebsortenweine Müller-Thurgau, Riesling und Silvaner (Abkürzungen der Verbindungen siehe Tab. 1)

Classification (a) and variables and F values (b) of the discriminant analysis of the wines Müller-Thurgau, Riesling, and Silvaner (for abbreviations see Tab. 1)

(a)	%	Müller-Thurgau	Riesling	Silvaner											
Müller-Thurgau	100,00	30	0	0											
Riesling	96,36	0	55	2											
Silvaner	100,00	0	0	32											
Gesamt	97,48	30	55	34											
(b)															
Verbindung	T2	A1	T5	T8	A3	E10	E2	A4	T6	S7	A14	S9	E14	T7	E9
F-Wert	19,8	7,9	31,1	39,2	25,7	17,1	11,4	5,5	9,3	10,4	9,6	1,7	4,5	7,3	5,9

Tabelle 4

Klassifizierungsmatrix für die statistische Datenauswertung bei Anwendung der Terpene T1-T11 (a) sowie der Aromastoffe T1-T11, O1, S5, A5, A13, A14 und E10 (b) (Abkürzungen siehe Tab. 1)

Classification matrix for statistical analysis using terpenoids T1-T11 (a) and aroma components T1-T11, O1, S5, A5, A13, A14, E10 (b) (for abbreviations see Tab. 1)

	%	Müller-Thurgau	Nobling	Scheurebe	Riesling	Silvaner	Gewürztraminer	Weißburgunder	Spätburgunder
(a)									
Müller-Thurgau	100,00	6	0	0	0	0	0	0	0
Nobling	0,00	0	0	0	0	0	0	6	0
Scheurebe	80,00	0	0	12	3	0	0	0	0
Riesling	90,48	0	1	0	19	0	0	1	0
Silvaner	16,67	0	1	0	0	2	0	7	2
Gewürztraminer	100,00	0	0	0	0	0	8	0	0
Weißburgunder	80,00	0	0	0	1	0	0	12	2
Spätburgunder	71,43	0	0	0	0	1	0	5	15
Gesamt	71,15	6	2	12	23	3	8	31	19
(b)									
Müller-Thurgau	100,00	6	0	0	0	0	0	0	0
Nobling	100,00	0	6	0	0	0	0	0	0
Scheurebe	100,00	0	0	15	0	0	0	0	0
Riesling	90,48	0	1	0	19	0	0	1	0
Silvaner	100,00	0	0	0	0	12	0	0	0
Gewürztraminer	100,00	0	0	0	0	0	8	0	0
Weißburgunder	100,00	0	0	0	0	0	0	15	0
Spätburgunder	71,43	0	0	0	0	4	0	2	15
Gesamt	92,31	6	7	15	19	16	8	18	15

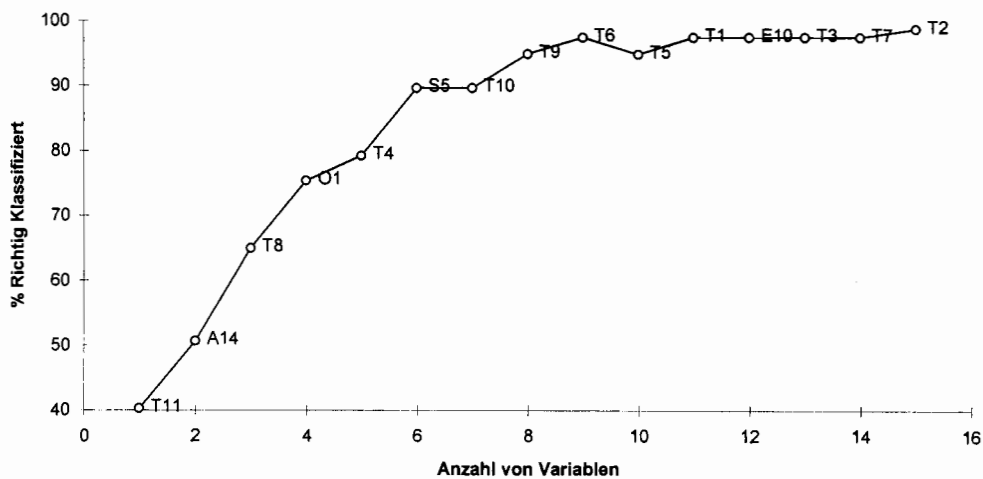


Abb. 3: Zusammenhang von Klassifizierungsrate und Zahl der Variablen (T1-T11, O1, S5, A5, A13, A14 und E10), erhalten nach der Optimierung mittels Plackett-Burman-Plan (PBP) (Abkürzungen siehe Tab. 1).

Relation between the classification rate and the number of variables T1-T11, O1, S5, A5, A13, A14 and E10 which were obtained from the Plackett-Burman-Plan (PBP) (for abbreviations see Tab. 1).

Erkennung von Weinverschnitten: Zur Überprüfung der Eignung der chemometrischen Datenanalyse der mit der SPME-CGC erhaltenen Chromatogramme zur Erkennung und Quantifizierung von Weinverschnitten wur-

den binäre Mischungen sortenreiner Weine der Rebsorten Riesling, Silvaner, Elbling und Morio Muskat hergestellt (siehe Tab. 6). Es galt, die Rebsorten chemometrisch zu identifizieren und ihren Anteil im Gemisch zu bestimmen. Dazu wur-

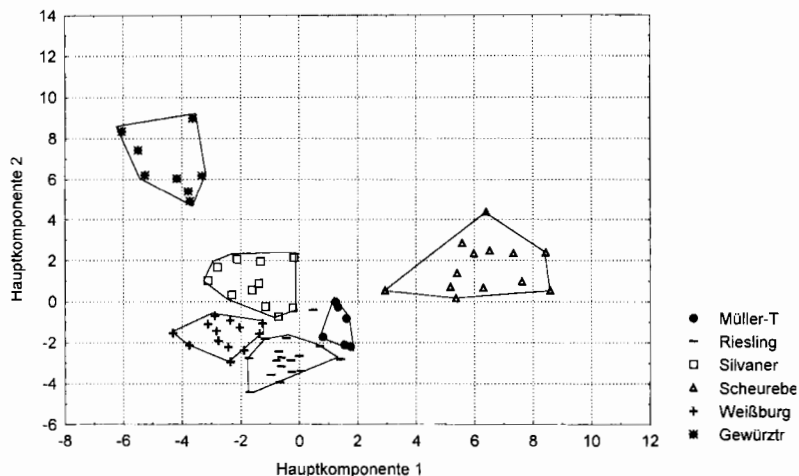


Abb. 4: Diskriminanzanalyse der Rebsorten Müller-Thurgau, Riesling, Silvaner, Scheurebe, Weißburgunder und Gewürztraminer aus dem Anbaugebiet Blankenhornsberg.

Discriminant analysis of the grape varieties Müller-Thurgau, Riesling, Silvaner, Scheurebe, Weißburgunder and Gewürztraminer from the growing region Blankenhornsberg.

den die Terpenprofile der Proben unbekannter Zusammensetzung sowie der 4 sortenreinen Weine (Referenzsubstanzen) aus DI/SPME-CGC-Chromatogrammen ermittelt. Die DI/SPME-Technik, d.h. die direkte Einführung der SPME-Faser in die Weinprobe, wurde bevorzugt, um die Geraniensäure mit ihrer hohen Dominanzkraft gut erfassen zu können.

Zur Lösung der o.g. Fragestellung waren eine Bewertung der relativen Terpenanteile in den Gaschromatogrammen der Weinmischungen, sowie die Faktoren- und die Clusteranalyse erforderlich. Eine sichere Erkennung der Zusammensetzung der Weinmischungen ergibt sich aus folgenden Fakten:

- Die Mischungen D und C müssen mit Sicherheit Morio Muskat enthalten. Dies resultiert aus ihrem relativ hohen

Gehalt an Geraniensäure (siehe Chromatogramme in Abb. 5). Aus der Faktoranalyse (siehe Abb. 6) ist zu entnehmen, dass in Probe C Silvaner als zweite Komponente vorliegen muss. Die Clusteranalyse (siehe Abb. 7) ordnet Probe D außerdem einem Riesling zu.

- Die Mischung B muss Silvaner und Riesling enthalten (siehe Faktor- und Clusteranalyse).
- In Mischung A ist Riesling gemäß Clusteranalyse die Hauptkomponente und, wie die Faktoranalyse zeigt, stellt Elbling die zweite Komponente dar.
- Mischung E kann aufgrund der nicht detektierbaren Geraniensäure keinen Morio Muskat enthalten. Die Faktoranalyse lässt ein Gemisch aus Elbling und Riesling erkennen.

Tabelle 5

Die mittels Diskriminanzanalyse statistisch ausgewählten Verbindungen mit Angabe des F-Werts (Abkürzungen der Verbindungen siehe Tab. 1)

Aroma compounds selected by means of discriminant analysis (for abbreviations see Tab. 1)

Verbindung	T9	A17	E7	T8	O1	T10	A12	E14	E12	S9	T6	S5
F-Wert	32,12	104,69	48,42	6,36	26,54	19,34	13,94	9,81	14,08	9,12	11,21	5,84

Tabelle 6

Chemometrisch ermittelte und richtige Rebsortenanteile in den Weinmischungen

Percentages of varieties of wine blends using chemometrical methods and correct values

Probe	Mischung	Chemometrisch bestimmte Anteile (%)	Richtige Anteile (%)
A	Elbling + Riesling	17,6+82,4	20,0+80,0
B	Silvaner + Riesling	16,3+83,4	20,0+80,0
C	Morio Muskat + Silvaner	23,4+76,6	20,0+80,0
D	Morio Muskat + Riesling	22,0+78,0	20,0+80,0
E	Elbling + Riesling	52,8+47,2	50,0+50,0

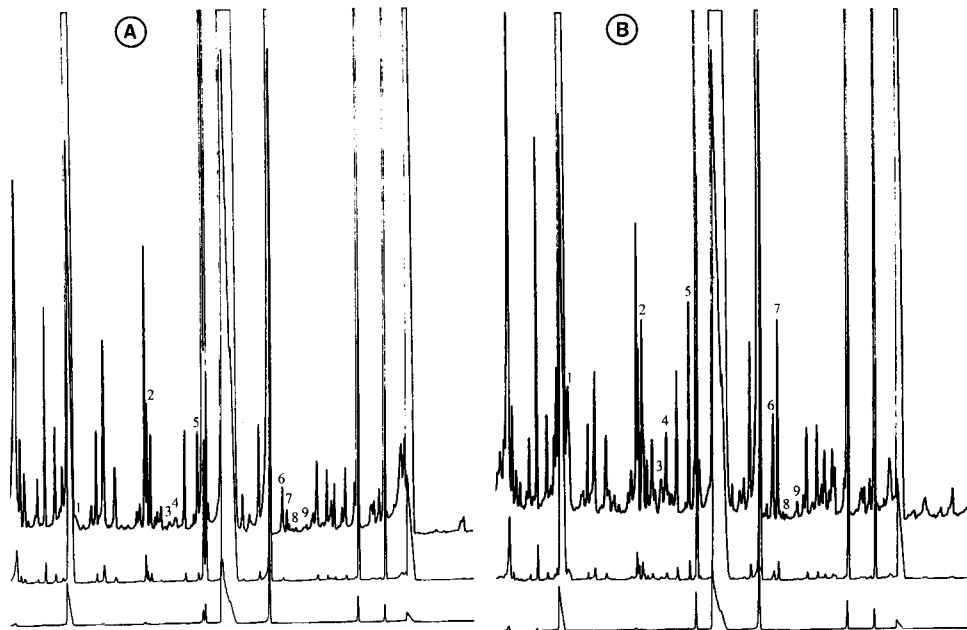
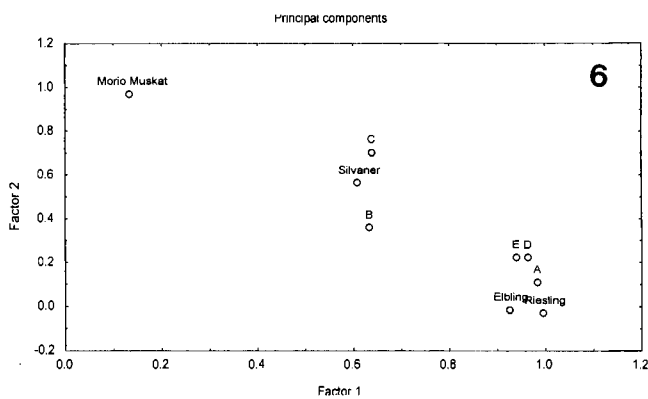


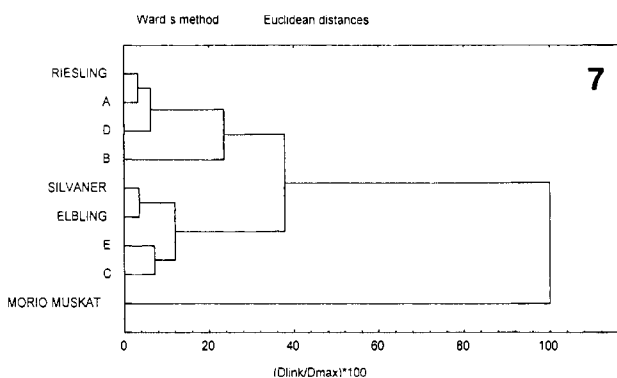
Abb. 5: Ausschnitt aus dem Chromatogramm eines Silvaner (A) und der Mischung 90 % Silvaner + 10 % Morio Muskat (B).

Chromatogram section of a Silvaner wine (A), and a mixture of 90 % Silvaner + 10 % Morio Muskat (B).
 1 *trans*-geranoic acid, 2 geraniol, 3 nerol, 4 citronellol, 5 α -terpineol, 6 hotrienol, 7 linalool, 8 *cis*-linalool oxide(f),
 9 *trans*-linalool oxide(f).



Ein Verschnitt von terpenarmen Weinen mit Morio Muskat ist sehr leicht zu erkennen. Für eine erfolgreiche qualitative Analyse von Weinverschnitten zwischen terpenarmen Weinen müssen unbedingt die sortenreinen Grundweine zur Verfügung stehen.

Nach der chemometrisch korrekten qualitativen Analyse der Weinverschnitte lässt sich die prozentuale Zusammensetzung der Weinmischungen aus den relativen Peakhöhen der Terpene im Vergleich mit denen der sortenreinen Weine leicht verifizieren. Die Ergebnisse in Tab. 6 zeigen eine gute Übereinstimmung der auf diese Weise ermittelten prozentualen Zusammensetzung mit den tatsächlichen Werten.



Danksagung

Wir danken Herrn Prof. A. RAPP, Institut für Rebenzüchtung Geilweilerhof für das entgegengebrachte Interesse an dieser Arbeit und die fachliche Beratung. Für die kostenlose Bereitstellung von Weinproben danken wir der Forschungsanstalt Geisenheim, der Staatlichen Lehr- und Versuchsanstalt Oppenheim, der Landesanstalt für Rebenzüchtung Alzey sowie der Winzervereinigung e.V. Freyburg/Unstrut. Herrn Prof. Dr. K. H. FELLER gilt unser Dank für die Ermöglichung der erforderlichen GC/MS-Messungen.

Literatur

DE LA CALLE GARCÍA, D.; MAGNAGHI, S.; REICHENBÄCHER, M.; DANZER, K.; 1996: Systematic optimization of the analysis of wine bouquet components by solid-phase microextraction. *J. High Resol. Chromatogr.* **19**, 257-262.
 --; REICHENBÄCHER, M.; DANZER, K.; HURLBECK, C.; BARTZSCH, C.; FELLER, K. H.; 1997: Investigations on wine bouquet components by solid-

Abb. 6 und 7: Klassifizierung der Referenzproben und Weinverschnitte A bis E mittels Faktorenanalyse (Abb. 6) und mittels Clusteranalyse (Abb. 7) auf der Basis der Terpenprofile.

Classification of the reference wines and the wine blends A to E by means of factor analysis (Fig. 6, above) and cluster analysis (Fig. 7, below) of the terpene pattern.

- phase microextraction-capillary gas chromatography (SPME-CGC) using different fibers. *J. High Resol. Chromatogr.* **20**, 665-668.
- -; - -; - -; - -; - -; - -; 1998: Analysis of wine bouquet components using headspace solid-phase microextraction. *J. High Resol. Chromatogr.* **21**, 373-377
- PAWLISZYN, J.; 1997: *Solid-phase Microextraction: Theory and Practice*. Wiley-VCH Inc., New York, Weinheim.
- RAPP, A.; 1988: Wine aroma substances from gas chromatographic analysis. In: H. F. LINSKENS, J. F. JACKSON (Eds.): *Modern Methods in Plant Analysis*, Vol. 6. Wine Analysis, 29-66. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York.
- -; GÜNTERT, M.; 1985: Beitrag zur Charakterisierung des Weines der Rebsorte Weißer Riesling. II. Untersuchung der Aromastoffzusammensetzung deutscher Weißweine der Rebsorten Weißer Riesling, Müller-Thurgau und Silvaner. *Vitis* **24**, 139-150.
- -; VOLKMANN, C.; NIEBERGALL, H.; 1993: Untersuchung flüchtiger Inhaltsstoffe des Weinaromas: Beitrag zur Sortencharakterisierung von Riesling und Neuzüchtungen mit Riesling-Abstammung. *Vitis* **32**, 171-178.

Eingegangen am 28. März 1998