

Rebsortenbestimmung in Rotwein anhand der Anthocyanspektren

HERBERT OTTENEDER, BRIGITTE HOLBACH, RAINER MARX und MICHAEL ZIMMER

Landesuntersuchungsamt Rheinland-Pfalz - Institut für Lebensmittelchemie Trier
D-54295 Trier, Maximineracht 11a
E-mail: poststelle.ilctr@lua.rlp.de

Mittels eines standardisierten und im internationalen Ringversuch geprüften HPLC-Verfahrens nach den Vorgaben des O.I.V. kann das Anthocyanspektrum von Rotweinen bestimmt werden. Dazu dienen die relativen Flächenanteile von neun charakteristischen Hauptkomponenten. Die Überprüfung von Rebsortenangaben mittels Analysen von Einzelkomponenten, der Summe acylierter Anthocyane und des Verhältnisses acetylierter zu cumarylierten Anthocyanen hat sich bisher gut bewährt. Die Aussagekraft der Ergebnisse der HPLC-Analyse lässt sich weiter ausschöpfen, wenn alle Komponenten über die Diskriminanzanalyse ausgewertet werden. Ihre Anwendung zur Identifikation von sechs Rebsorten ('Kadarka', 'Dornfelder', 'Cabernet Sauvignon', 'Blauer Portugieser', 'Gamay' und 'Blaufränkisch') wird beschrieben. Aus einem Modelldatensatz mit den Anthocyanspektren von 219 Vergleichsproben der sechs genannten Rebsorten werden die Faktoren für ihre Klassifikationsfunktionen errechnet. Mit ihrer Hilfe kann ein Klassifizierungsfaktor ermittelt werden, über den sich die Rebsorte ermitteln lässt, aus welcher der Wein hergestellt wurde. Die Leistungsfähigkeit des Modells wird durch entsprechende Versuche überprüft. Schon bei Zusätzen von 20 % einer anderen Rebsorte wird die Probe nicht mehr ihrer Hauptkomponente zugeordnet und wird damit als Verschnitt erkennbar.

Schlagwörter: Wein, Verschnitt, Anthocyane, HPLC, Diskriminanzanalyse, Sortenidentifikation

Identification of grape cultivars in red wine by means of their anthocyanin spectrum. By means of a standardized HPLC procedure which had been tested in a international method-performance study according to directives of the O.I.V. the anthocyanin spectra of red wines can be determined by employing the relative peak areas of nine characteristic main components. Control of cultivar indications by means of analyses of single components, the total of acylated anthocyanins to the ratio of acetylated and coumarylated anthocyanins has proved quite suitable up to now. The meaningfulness of HPLC results can be even further extended, when all components are evaluated by means of discriminant analysis. Its application for the identification of six grape cultivars ('Kadarka', 'Dornfelder', 'Cabernet Sauvignon', 'Blauer Portugieser', 'Gamay' und 'Blaufränkisch') is described. Using a set of data comprising the anthocyanin spectra of 219 samples of the six investigated cultivars as a model the factors for their classification functions are calculated which enable the determination of a classification factor. This factors then allow the identification of the grape cultivar of the investigated wine. The performance of this model is evaluated by means of relevant investigations. Samples from wines to which 20 % of another cultivar have been added are not assigned to their main component and therefore can be identified as blend.

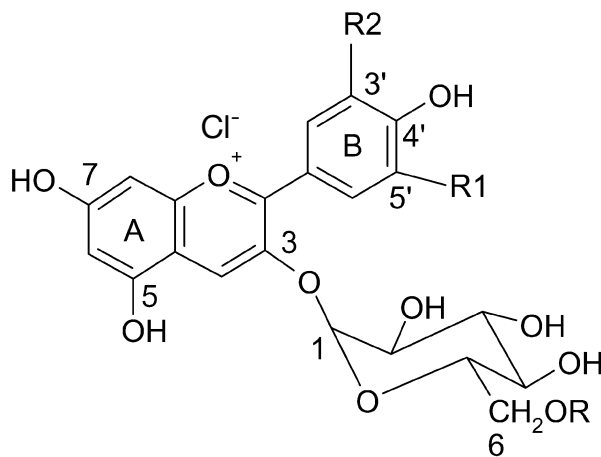
Key words: Wine, blend, anthocyanins, HPLC, discriminant analysis, cultivar identification

La détermination de cépages dans le vin rouge à l'aide des spectres d'anthocyanes. Le spectre d'anthocyanes de vins rouges peut être déterminé au moyen d'une procédure HPLC standardisée et éprouvée dans le cadre d'un essai coopératif international conformément aux consignes de l'O.I.V. Cette détermination a été effectuée sur la base des parts relatives de surface de neuf composants principaux caractéristiques. La vérification d'indications de cépages à

L'aide d'analyses de composants individuels, du montant des anthocyanes acylés et du rapport des anthocyanes acétylés aux anthocyanes cumarylés a fait ses preuves jusqu'à présent. La force concluante des résultats de l'analyse HPLC peut encore être augmentée dans la mesure où tous les composants sont évalués par voie d'analyse discriminante. Son utilisation pour l'identification de six cépages («Kadarka», «Dornfelder», «Cabernet Sauvignon», «Blauer Portugieser», «Gamay» et «Blafränkisch») est décrite. Les facteurs de leurs fonctions de classification sont calculés sur la base d'un enregistrement modèle contenant les spectres d'anthocyane de 219 échantillons de référence. Ces facteurs permettent de calculer un facteur de classification à l'aide duquel il est possible de déterminer le cépage qui est à l'origine du vin en question. La performance du modèle est vérifiée par des essais correspondants. Dès l'ajout d'un autre cépage de 20 %, l'échantillon n'est plus attribué à son composant principal et peut donc être identifié comme coupage.

Mots clés : vin, coupage, anthocyane, HPLC, analyse discriminante, identification de cépages

Die Angabe von Rebsorten ist ein wichtiges Instrument der Weinwerbung und des Marketing. Die Weinkontrolle hat daher die Aufgabe, derartige Angaben zu überprüfen. Neben anderen Verbindungen ist speziell beim Rotwein das Anthocyanmuster sortentypisch. Es bietet sich daher zur Rebsortenbestimmung an. Anthocyane gehören zur Gruppe der Flavonoide. Das Grundgerüst ist Flavyliumchlorid mit einem Glucoserest in der Position 3, in Einzelfällen auch in 5, sowie unterschiedlichen Substituenten im Ring B in den Positionen 3' und 5'. Des Weiteren kann der Glucoserest in Position 6 noch vorrangig durch Essigsäure, p-Cumarsäure und Kaffeesäure verestert sein (WENZEL et al., 1987).



R = Acetat-, p-Cumarat-, Kaffeinat-Rest
R1, R2 = OH, OCH₃, H

Abb. 1: Chemische Struktur der Anthocyane

Zum entscheidenden Durchbruch bei der Bestimmung des Anthocyanenspektrums von Rotweinen verhalf die Anwendung von Umkehrphasen bei der HPLC.

Unter anderem hatten WULF and NAGEL (1978) 21 Anthocyane in Rotweinen nachgewiesen, darunter fünf nicht acylierte Anthocyanidin-3-glucoside als Hauptkomponenten sowie fünf acetylierte und fünf cumarylierte Anthocyanidin-3-glucoside (WULF and NAGEL, 1978). HEIER et al. (2000) gelang die Identifizierung von sogar 40 Anthocyanverbindungen mittels LC-MS. Die in Tabelle 2 aufgeführten Anthocyane sind nach unseren Erfahrungen und den Angaben in der zitierten Literatur die Hauptkomponenten roter Rebsorten.

Verschiedene Arbeitsgruppen (WENZEL et al., 1987; ROGGERO et al., 1988; MATTIVI et al., 1990; EDER et al., 1994; HOLBACH et al., 1997; AROZARENA et al., 2000) beobachteten bei den unterschiedlichen Rebsorten bzw. Rebsortengruppen typische Ausprägungen des Anthocyanenspektrums. Danach unterschieden WENZEL et al. (1987) Sorten ohne Anteil an acylierten Anthocyanen, zu ihnen gehörten 'Spätburgunder' und 'Schwarzriesling' sowie Sorten mit einem hohen Anteil, wozu sie 'Dornfelder', 'Portugieser', 'St. Laurent', 'Domina' und 'Zweigelt' rechneten. HOLBACH et al. (1997) stützten sich bei der Rebsortenunterscheidung auf das Verhältnis von acylierten zu cumarylierten Anthocyanen und die Summe der acylierten Anthocyane (HOLBACH et al., 1997).

Anhand dieser Kennzahlen ist eine Rebsortenidentifizierung in einigen Fällen gut möglich. Häufig jedoch überlagern sich die natürlichen Schwankungsbreiten der relativen Anthocyananteile unterschiedlicher Rebsorten, so dass eine klare Abgrenzung mittels einer einzelnen Analysenkennzahl nicht möglich ist.

Ziel der hier vorgestellten Untersuchungen war es, ein Modell zu erarbeiten, bei dem zur Beurteilung der Rebsorte das gesamte Anthocyanenspektrum eines Weines herangezogen wird.

Voraussetzung hierfür ist zunächst ein standardisiertes und validiertes Untersuchungsverfahren, mit dessen Hilfe das Anthocyanenspektrum reproduzierbar be-

stimmt werden kann. Weiters sind repräsentative Vergleichsdaten von Weinen der verschiedenen Rebsorten erforderlich und schließlich ein Auswerteverfahren, mit dem sich unter Berücksichtigung der Einzelwerte des Anthocyanpektrums die Rebsorte bestimmen lässt, aus welcher der zu überprüfende Wein hergestellt wurde.

Material und Methoden

Reagenzien

Ameisensäure (p.a. 98 %, CAS 64-18-6), Wasser (HPLC-rein), Acetonitril (HPLC-rein, Fa. CAS 75-08-8) Mobile Phase:

Lösung A:

Wasser/Ameisensäure/Acetonitril (87 : 10 : 3) (v/v/v);

Lösung B:

Wasser/Ameisensäure/Acetonitril (40 : 10 : 50) (v/v/v); Membranfilter zur Fließmittel-Entgasung; Membranfilter zur Probenfiltration (0,45 µm).

Referenz-Substanzen zur Peak-Identifizierung: Cyanidin-3-glucosid (auch Curomaninchlorid); M 484,84 g/mol; Peonidin-3-glucosid M 498,84 g/mol; Malvidin-3-glucosid (auch Oeninchlorid) M 528,84 g/mol; Pelargonidin-3-glucosid (auch Callistephin) M 468,85 g/mol als interner Standard Malvidin-3,5-diglucosid (auch Malvinchlorid) M 691,04 g/mol zur Identifizierung von Hybridrebsorten.

Geräte

HPLC-System mit binärer Gradientenpumpe; Injektionssystem zur Dosierung von 10 bis 250 µl; DAD- oder UV/VIS-Detektor, Integrator oder PC mit Chromatographie-Auswertesoftware; Säulenofen; Lösungsmittel-Entgaser; Analytische Säule: LiChrospher 100 RP-18 (5 µm) l = 250 mm; I.D. = 4 mm (Fa. Merck, Cat.N° 1.50983); Vorsäule: l = 20 mm; I.D. = 2 mm mit RP-18-Material (30 bis 40 µm) (Fa. GAT).

Durchführung

Für die hier vorgestellten Untersuchungsergebnisse wurde das Verfahren von HOLBACH et al. (1997) in modifizierter Form (MARX et al., 2000) angewendet. Trübe Proben werden mit Membranfilter (0,45 µm) blank filtriert, wobei der Vorlauf verworfen wird. Da der Linearitätsbereich zwischen Anthocyankonzentration und Peakfläche groß ist, können abhängig von der

Farbtiefe der Probe Volumina zwischen 10 und 250 µl injiziert werden.

Injektionsvolumen: 50 µg/l (Rotwein) bis 250 µg/l (Rosé); Säulenofen: 40 °C; Analysenzeit: 45 min; Detektionswellenlänge: 518 nm;

Gradientenprogramm:

Zeit (min)	Lösung A % (v/v)	Lösung B % (v/v)
0	94	6
15	70	30
35	40	60
41	94	6

Die Trennleistung (N) der Säule sollte bezogen auf Malvidin-3-glucosid nicht unter 20.000 theoretischen Böden liegen und die Auflösung (R) zwischen dem Paar Po-3-cugl (Peak 8) und Mv-3-cugl (Peak 9) besser als 1,5 sein.

Validierung

Das Verfahren wurde in einem internationalen Ringversuch validiert (O.I.V., 2000; OTTENEDER et al., 2001). Die nachfolgende Tabelle 1 zeigt die Zusammenfassung der Ergebnisse daraus. Bei Peakflächenanteilen über 1,5 % sind Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit sehr gut (OTTENEDER und MARX, 2002)

Tabelle 1:
Zusammenfassung des Ringversuchs zur Methodenvalidierung

Relative Peakflächenanteile *)	Wiederholstandardabweichung (RSD _r)	Vergleichsstandardabweichung (RSD _R)
>0,4 - 1,0	22,4 - 6,8	50,9 - 20,6
>1,1 - 1,5	18,1 - 4,2	28,1 - 11,8
>1,5 - 3,5	7,7 - 2,1	15,6 - 10,6
>3,5 - 5,5	5,7 - 2,7	18,7 - 7,5
>5,5 - 7,5	3,9 - 2,4	10,0 - 6,5
>10 - 14	2,9 - 1,1	9,2 - 3,7
>14 - 17	3,9 - 1,0	5,4 - 3,2
>50 - 76	1,0 - 0,3	3,1 - 2,1

Untersuchungsmaterial

Als Untersuchungsmaterial zur Erstellung von Vergleichsdaten dienten Handelsproben, die in Bezug auf ihre Analysendaten einschließlich der Isotopenwerte $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ als normal anzusehen waren. Weiters wurden die Einzelwerte der relativen Anthocyangehalte mittels explorativer statistischer Verfahren überprüft und beim Auftreten von Extremwerten jeweils der gesamte Datensatz eliminiert. Voraussetzung für diese Vorgehensweise ist die Annahme, dass die Gehalte von Weininhaltsstoffen einer Normalverteilung folgen. Die Hinweise für Extremwerte lieferten die Box-Whisker-Darstellung Histogramme und der Darstellung der Werteverteilung im Wahrscheinlichkeitsnetz (probability-plot).

Wie oben erwähnt, handelt es sich bei den Vergleichsproben um Handelserzeugnisse weltweiter Herkunft, die in Kellereien und im Einzelhandel im Rahmen der Weinkontrolle nach dem Zufallsprinzip entnommen wurden. Entsprechend den europäischen, nationalen und Drittlands-Vorschriften können sie bis zu 15 % Anteile anderer Rebsorten enthalten. Das Vergleichsdatenkollektiv gibt somit ein realistisches Bild handelsüblicher Weine. Gegenüber den so genannten authentischen Proben, die durch Weinbereitung aus Trauben im Kleinversuch hergestellt werden, wie beispielsweise bei der Erstellung der EU-Datenbank für die Isotopen-

verhältnisse D/ ^1H - und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Werte, sind hier die Schwankungsbreiten der Konzentration der Inhaltsstoffe wesentlich geringer. Dagegen streuen die Ergebnisse von Proben aus der Mikrovinifikation unrealistisch stark. Weiters wird von verschiedenen Sachverständigenausschüssen darauf hingewiesen, dass das Anthocyanenspektrum im Kleinversuch in Einzelfällen sich von dem der Weine, die im technischen Maßstab hergestellt wurden, ganz erheblich abweichen kann. Die Gründe dafür sind nahe liegend. Im Kleinmaßstab können die technischen Bedingungen der praxisüblichen Maischegärung nicht vollkommen erreicht werden.

Statistische Auswertung

Die statistische Auswertung der Daten wurde mit dem Softwaresystem „Statistica für Windows, Version 5.5“ vorgenommen (StatSoft, Inc. Tulsa OK, USA).

Ergebnisse und Diskussion

Das Verfahren erlaubt eine effiziente Trennung von neun dominanten Anthocyanen (Abbildung 2). Die einzelnen Anthocyane werden relativ über deren prozentualen Flächenanteil an der Gesamtfläche der neun identifizierten Anthocyane quantifiziert. Andere, im

Tabelle 2:
Neun charakteristische Anthocyane und ihre Retentionsindices

		Peak-Nr.	Abkürzung	R_{ti}
Gruppe 1				
„Nicht acylierte Anthocyanidin-3-glucoside“	Delphinidin-3-glucosid	1	Dl-3-gl	0,62
	Cyanidin-3-glucosid	2	Cy-3-gl	0,74
	Petunidin-3-glucosid	3	Pt-3-gl	0,82
	Peonidin-3-glucosid	4	Po-3-gl	0,94
	Malvidin-3-glucosid	5	Mv-3-gl	1,00
Gruppe 2				
„Acetylierte Anthocyanidin-3-glucoside“	Peonidin-3-acetylglucosid	6	Po-3-acgl	1,40
	Malvidin-3-acetylglucosid	7	Mv-3-acgl	1,46
Gruppe 3				
„Cumarylierte Anthocyanidin-3-glucoside“	Peonidin-3-cumarylglucosid	8	Po-3-cugl	1,75
	Malvidin-3-cumarylglucosid	9	Mv-3-cugl	1,79
	Summe acylierter Anthocyane		Su-Ac	
	Verhältnis acetylierter zu cumarylierter Anthocyane		V-Ac-Cum	

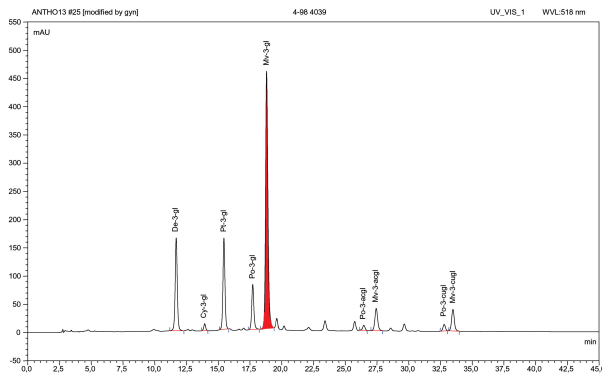


Abb. 2: HPLC-Chromatogramm der neun charakterisierten Anthocyane in Rotwein

Chromatogramm auftretende Peaks, bleiben unberücksichtigt.

Die Peakidentifizierung kann über den Retentionsindex (R_{ti}), der sich aus den Quotienten der absoluten Retentionszeit von Mv-3-gl zum jeweiligen Anthocyan errechnet, erfolgen (Tab. 2). Ihre Ermittlung erfolgte mittels 46 über einen längeren Zeitraum am gleichen Trennsystem durchgeführten Injektionen an der gleichen Probe.

Zur Rebsortenidentifizierung dienen auch die Summe der acylierten Anthocyane (Peak 6 bis 9; Abb. 2) und das Verhältnis acetylierte (Peak 6 bis 7; Abb. 2) zu cumarylierten Anthocyanen (Peak 8 bis 9; Abb. 2).

Eine Einteilung dieser Anthocyane anhand ihrer chemischen Struktur in drei Gruppen ist in Tabelle 2 dargestellt: Gruppe 1 umfasst fünf nicht acylierte, Gruppe 2 zwei acetylierte und Gruppe 3 zwei cumarylierte Anthocyane.

Auswertung der Vergleichsdaten und ihre Anwendung zur Weinbeurteilung

Wie bereits oben erwähnt, lassen sich einzelne relative Anthocyangehalte oder auch Verhältniszahlen nicht universell zur Rebsortenunterscheidung heranziehen, da in vielen Fällen Überlappungen auftreten.

Auch bei dem für viele Rebsorten sehr typischen Verhältnis von acetylierten zu cumarylierten Anthocyanen gibt es, wie die Abbildung 3 zeigt, zahlreiche Überschneidungen.

Von einer Reihe von Autoren (WENZEL et al., 1987; ROGGERO et al., 1988; MATTIVI et al., 1990; EDER et al., 1994; HOLBACH et al., 1997; AROZARENA et al., 2000)

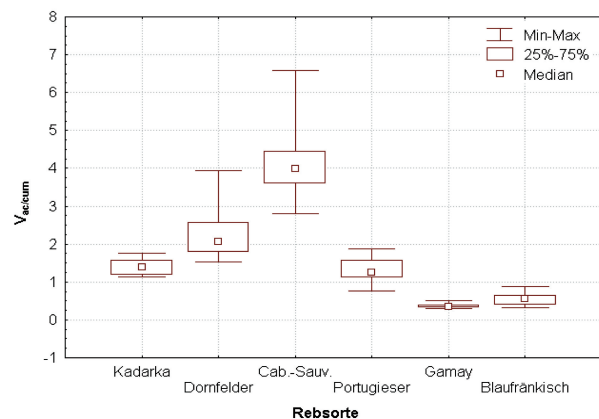


Abb. 3: Verhältnis acetylierter zu cumarylierten Anthocyanen (V_{acetum}) verschiedener Rebsorten

wird daher zur Rebsortenklassifizierung anhand des Anthocyanenspektrums die Diskriminanzanalyse herangezogen. Es wurde davon zur taxonomischen Charakterisierung von Rebsorten Gebrauch gemacht (ROGGERO et al., 1998; MATTIVI et al., 1990). Grundlegende Erkenntnisse, mit deren Hilfe der Einstieg in die Weinbeurteilung erst möglich wurde, veröffentlichten EDER et al. (1994). Diese stellten in Übereinstimmung mit der oben genannten Autoren fest, dass mit der Diskriminanzanalyse der Anthocyananteile in Trauben, Traubenschalen und Wein eine typische Zuordnung zu der betreffenden Rebsorten möglich ist. Weiters haben je nach der Zahl und der Zusammenstellung der bei der Diskriminanzanalyse zu unterscheidenden Rebsorten einzelne Anthocyane bzw. Anthocyanverhältnisse unterschiedlich starkes Differenzierungspotenzial.

Zur Gruppentrennung, d.h. zur Trennung nach Rebsorten, werden aus den Variablen (= relative Anthocyangehalte) Diskriminanzfunktionen gebildet. Die zugehörige lineare Gleichung hat die Form:

$$y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + \dots + b_m \cdot x_m$$

$x_1 \dots x_m$ relative Anthocyangehalte (Variablen)

b_0 und $b_1 \dots b_m$ Koeffizienten der Diskriminanzfunktion

Die Trennung in einzelne Cluster erfolgt in einem Koordinatensystem entlang der Achsen, die durch zwei Diskriminanzfunktionen (Roots) gebildet werden (Abb. 4).

Die Abbildung zeigt das Ergebnis der Diskriminanzanalyse der Anthocyanenspektren von 219 Rotweinproben von sechs verschiedenen Rebsorten. Anhand dieses

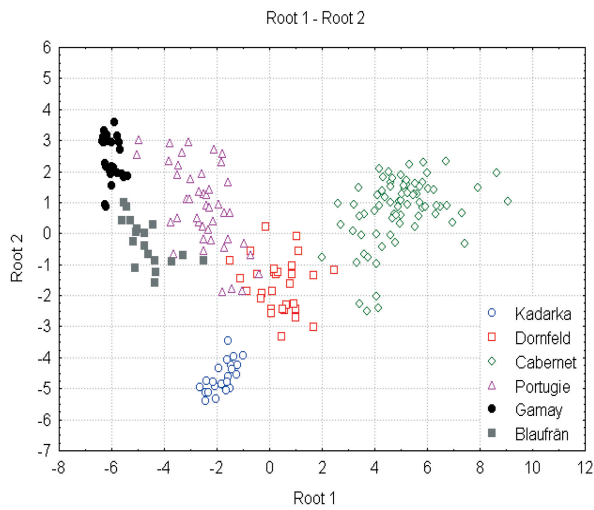


Abb. 4: Graphische Darstellung der Canonischen Variablen

Bildes ist leicht zu erkennen, dass z.B. mit den Variablen Vac/cum, Summe acylierter Anthocyane und sechs individuellen Anthocyanen eine Trennung der hier beispielhaft ausgewählten Rebsorten 'Cabernet Sauvignon', 'Gamay', 'Kadarka', 'Blauer Portugieser', 'Dornfelder' und 'Blaufränkisch' möglich ist.

Mit Hilfe der Diskriminanzanalyse haben die o.e. Autoren anhand der relativen Anthocyangehalte eine unbekannte Probe der jeweiligen Rebsorte zugeordnet. Die Weinkontrolle stellt jedoch die weitergehende Frage, ob der mit einer bestimmten Rebsorte bezeich-

Tabelle 2a:

Klassifizierungsfaktor (Score) für 6 Rebsorten

Variable (w _{ij})	Dornfelder i = 1	Portugieser i = 2	Blaufränkisch i = 3	Cab. Sauv. i = 4	Gamay i = 5	Kadarka i = 6
V-Ac-Cum	19,73	19,53	13,34	23,34	18,99	19,91
Pt-3-gl	6,22	3,74	4,36	5,16	2,53	6,58
Su-Ac	-0,58	-0,74	-1,48	0,97	-1,50	-1,36
Po-3-gl	2,69	2,43	1,94	2,81	2,25	4,23
Mv-3-cugl	7,07	9,05	7,24	5,91	11,87	7,67
Po-3-cugl	7,30	13,57	7,06	0,29	5,93	20,07
Dl-3-gl	-1,93	-1,97	-1,97	-1,15	-1,37	-3,71
Mv-3-acgl	1,57	0,40	0,91	1,63	-0,76	1,78
Konstante (c _i)	-78,88	-60,00	-35,23	-108,14	-51,44	-90,66

nete Wein unzulässig hohe Verschnittanteile (über 15 %) anderer Rebsorten enthält.

Wir gingen dieser Frage nach, indem wir definierte Verschnitte mittels Diskriminanzanalyse reklassifizierten. Dies geschieht rechnerisch mit Hilfe von Klassifikationsfunktionen, die für jede Rebsorte gesondert nach der Gleichung

$$s_i = c_i + w_{i1} * x_1 + w_{i2} * x_2 \dots + w_{im} * x_m$$

s_i Klassifizierungsfaktor für die Rebsorte i

x_m relativer Anthocyangehalt der Komponente m

c_i Konstante der Klassifikationsgleichung für die Rebsorte i

w_{ij} Faktor der Variablen j der Rebsorte i

errechnet wird.

Die Faktoren ermittelten wir anhand der Vergleichsdaten, die wir für eine Gruppe von sechs Rebsorten beispielhaft analysiert hatten (Tab. 2a).

Zur Überprüfung der Leistungsfähigkeit unseres Modells errechneten wir für die selbst hergestellten Rebsortenverschnitte die entsprechenden Klassifizierungsfaktoren (Scores). Die Verschnitte sind jeweils der Rebsorte zuzuordnen, für die der Score den höchsten Wert liefert. Tabelle 2b zeigt, dass beispielsweise 'Gamay' richtig erkannt wurde. Selbst hergestellte Proben mit Anteilen ab 20 % anderer Rebsorten wurden dagegen falsch zugeordnet und konnten damit als Verschnitt erkannt werden.

Tabelle 2b:
Erkennung von Rebsortenverschnitten mittels Klassifizierungsfaktor

Rebsorte	Verschnittanteil	Kadarka	Dornfelder	Cabernet Sauvignon	Portugieser	Gamay	Blaufränkisch
Gamay	0 %	21,9	16,9	-11,1	38,8	41,1	36,6
Cab. Sauv.	20 % Gamay	27,1	42,3	38,2	44,1	31,2	37,5
Gamay	50 % Syrah	30,9	36,3	23,9	48,0	38,8	39,4
Gamay	50 % Kadarka	29,3	32,5	10,6	41,9	39,4	41,2
Gamay	20 % Cab. Sauv.	13,7	22,7	6,6	35,3	34,0	32,9
Kadarka	30 % Cab. Sauv.	59,6	76,0	79,8	65,8	42,7	54,8
Portugieser	20 % Dornfelder	86,5	86,1	66,6	70,3	51,3	69,5

Es sei darauf hingewiesen, dass das angewendete Modell zur Rebsortenbestimmung Versuchscharakter hat. Es ist erforderlich, die für sechs Rebsorten erstellten 219 Datensätze noch zu ergänzen.

Je nach Zielsetzung können spezifische Modelle zum Erkennen von Rebsortenverschnitten entworfen werden. Zur Anwendung der Diskriminanzanalyse muss der Modelldatensatz aus den Anthocyandaten von mindestens drei verschiedenen Rebsorten bestehen. Mit den vorgestellten Beispielen sollte gezeigt werden, wie Daten ausgewertet und für die Beurteilung von Rebsortenangaben benutzt werden können.

Für die Beurteilung von Rebsortenangaben bei Rotwein ist das mittels HPLC bestimmte Anthocyanenspektrum ein geeignetes Mittel. Einzelne relative Anthocyanengehalte oder daraus errechnete Größen geben in bestimmten Fällen bereits Hinweise für Verschnitte. Mit Hilfe der Diskriminanzanalyse und einem geeigneten, ausreichend repräsentativen Satz von Vergleichsdaten kann über die errechneten Klassifizierungsfaktoren (Scores) das Gesamtspektrum objektiv bewertet werden. In bestimmten Fällen sind über diese Scores bereits Verschnitte ab 20 % Fremddanteilen zu erkennen.

Die in der Literatur bisher beschriebenen Rebsortenklassifizierungen sind nicht auf Einzelfälle, wie sie in der Praxis der Weinüberwachung auftreten, übertragbar. Dies deshalb, weil der Vergleichsdatensatz und die Anwendung des Rechenprogramms eine untrennbare Einheit bildeten. Für die Klassifizierung von Rebsorten musste dabei jeder Anwender zunächst selbst einen Vergleichsdatensatz erstellen oder einen bestehenden Datensatz übernehmen.

Mit der vorgestellten Verfahrensweise wird beispielhaft gezeigt, wie Vergleichsdaten ausgewertet und so aufbereitet werden können, dass Dritte unmittelbar in der

Lage sind, sie auf praktische Fälle anzuwenden. Voraussetzung für die Anwendung dieses Verfahrens zu Kontrollzwecken ist allerdings, dass die Vergleichsdatensätze dem Anwender offen gelegt werden. Er hat dann die Möglichkeit, bei Vorliegen eigener Erkenntnisse über die Sollbeschaffenheit von Anthocyanenspektren das Modell zu akzeptieren, zu verändern oder abzulehnen.

Literatur

- O.I.V. 2000: Validation Protocol of Analytical Methods. O.I.V.-Resolution OENO/SCMA/98/112
- AROZARENA, I., CASP, A., MARIN, R. and NAVARRO, M. 2000: Differentiation of some Spanish wines according to variety and region based on their anthocyanin composition. *Europ. Food Res. Technol.* 212(1): 108-112
- EDER, R., WENDELIN, S. and BARNA, J. 1994: Klassifizierung von Rotweinsorten mittels Anthocyananalyse. 1. Mitt.: Anwendung multivariater statistischer Methoden zur Differenzierung von Traubenproben. *Mitt. Klosterneuburg* 44: 201-212
- HEIER, A., BLAAS, W., DROSS, A. and WITTKOWSKI, R. (2000): Identifizierung neuer Anthocyanverbindungen in Wein mittels LC-MS. *Proceedings PV 14: 138.* - Deutscher Lebensmittelchemikertag Stuttgart-Hohenheim, 2000
- HOLBACH, B., MARX, R. und ACKERMANN, M. 1997: Bestimmung der Anthocyanzusammensetzung von Rotwein mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie. *Lebensmittelchemie* 51: 78-80
- MARX, R., HOLBACH, B. and OTTENEDER, H. (2000): Determination of nine characteristic Anthocyanins in wine by HPLC. F.V. No. 1104, 2713/100200. - Paris: O.I.V., 2000
- MATTIVI, F., SCIENZA, A., FAILLA, O., VILLA, P., ANZANI, R., TEDESCO, G., GIANAZZA, E. and RIGHETTI, P. 1990: *Vitis vinifera* - a chemotaxonomic approach: Anthocyanins in the skin. *Vth Int. Symp. Grape Breeding, Vitis (Special Issue): 119-133*

- OTTENEDER, H. und MARX, R. 2002: Ringversuchsstudie zur Bestimmung von neun charakteristischen Anthocyanen im Rotwein mittels HPLC. Wein-Wiss. (im Druck)
- OTTENEDER, H., MARX, R. and OLSCHIMKE, D. 2001: Method performance study on the determination of nine characteristic anthocyanins in wine by HPLC. O.I.V. Feuilles Vertes N° 1130: 2830/210301
- ROGGERO, I.P., LARICE, I.L., ROCHEVILLE-DIVORNE, C., ARCHIER, P. and COEN, S. 1988: Composition anthocyanique des cépages (I). Revue Francaise d'Œnologie (112): 41-48
- WENZEL, K., DITTRICH, H.H. and HEIMFARTH, M. 1987: Die Zusammensetzung der Anthocyane in den Beeren verschiedener Rebsorten. Vitis 26: 65-78
- WULF, L.W. and NAGEL, C.W. 1978: High pressure liquid chromatographic separation of anthocyanins of *Vitis vinifera*. Am. J. Enol. Vitic. 29: 42-49

Manuskript eingelangt am 2. August 2002