

Erstellung und Validierung einer Kalibration von Traubenminor-  
und Majorbestandteilen als Grundlage einer qualitäts-  
orientierten Traubengeldauszahlung auf Basis der FT-MIR  
Analytik

Vom Fachbereich Chemie der  
Universität Kaiserslautern zur Verleihung des akademischen Grades  
'Doktor der Naturwissenschaften' genehmigte Dissertation.

Betreuer: Prof. Dr. U. Fischer

vorgelegt von  
Diplom- Lebensmittelchemiker **Thomas Berger**

(D 386)

Eröffnung des Promotionsverfahrens:	24. Oktober 2013
Tag der wissenschaftlichen Aussprache:	06. Dezember 2013
Promotionskommission:	
Vorsitzender:	Prof. Dr. W. Thiel
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. U. Fischer
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. G. Eisenbrand

## VORWORT

Die vorliegende Arbeit entstand in der Abteilung Kellerwirtschaft der Staatlichen Lehr- und Forschungsanstalt für Landwirtschaft, Weinbau und Gartenbau, Neustadt-Mußbach a.d.W. (heutige Bezeichnung: Dienstleistungszentrum ländlicher Raum – Rheinpfalz-, Neustadt-Mußbach a.d.W.). Sie umfasst zum einen die Erstellung einer umfangreichen Kalibration, die anschließend einer grundlegenden Validierung unterzogen wurde. Darüber hinaus wird die Implementierung des Verfahrens anhand eines Praxisbeispiels dargestellt, aber auch in Folge mögliche Wege aufgezeigt, die ermittelten Qualitätsdaten in die entsprechenden Auszahlungssysteme der Genossenschaften einzubinden. Datensätze deutscher Genossenschaften werden in Punkto Plausibilität, insbesondere in Hinblick auf die Einschätzung des Reife- und Gesundheitszustandes des Lesegutes, geprüft.

Zum Abschluss wird die Kalibration mittels Ringversuchen als Goldstandard evaluiert, um somit die Charakterisierung anhand von realen Praxisdaten vervollständigen zu können und letztlich den ultimativen Proof of concept zu führen. All diese umfassenden, aber letzten Endes doch notwendigen und aufeinander aufbauenden Schritte, führten mitunter zu der vergleichsweise langen Laufzeit vorliegender Arbeit.

### DANKSAGUNGEN

Der Autor bedankt sich bei:

Herrn Prof. Dr. Werner R. Thiel für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes. Herrn Prof. Dr. rer. nat. Gerhard Eisenbrand für die Übernahme des Zweitprüfers.

Herrn Prof. Dr. Ulrich Fischer für die für die Übernahme des Erstprüfers, die interessante Themenstellung, die Betreuung der Arbeit, den stets motivierenden Ideenreichtum sowie die nie endende Unterstützung in mannigfaltigster Hinsicht.

Dem rheinland-pfälzischen Ministerium für Wirtschaft, Verkehr, Landwirtschaft und Weinbau für die Finanzierung der Forschung.

Den kooperierenden Betrieben, unter anderem der Weinkellerei Lorch, WG Edenkoben, WG Mußbach, WG Bad-Dürkheim, WG Leiningener Land und WG Kraichgau, Weingut Altes Schlössel, Staatsweingut mit Johannitergut.

Der Felsengartenkellerei Besigheim für die Realisierung der Vergleichsuntersuchung 2007.

Dr. Claus-Dieter Patz, FA Geisenheim, den ich als stets kritischen Diskussionspartner sehr schätzen lernte.

Der Firma Foss, insbesondere Herrn Christian Düllberg sowie Herrn Eugen Gecks. Claudia Cosma, Hans-Georg Schmarr, Sascha Wolz, Jutta Keiser, Bernadette Engel, Anette Schormann, Christian Dausch sowie Klaus Pützer für die zahlreichen wertvollen Ratschläge und die vielfältigste Unterstützung, nicht nur bei den anfallenden Laborarbeiten.

Den Diplomanden(-innen) und Praktikanten(-innen) des FB Kellerwirtschaft, die zwar nicht unmittelbar an dieser Arbeit mitgewirkt haben, aber durch ihre kollegiale, freundschaftliche Art und Weise das Arbeitsklima verbesserten.

Den kellerwirtschaftlichen Beratern Dr. Binder, Bernhard Schandelmaier und Bernd Weik.

## Danksagungen

---

Herrn Dr. Sommer für die Unterstützung in Form von Planung und Realisierung der Ringversuche 2011/2012 sowie die Durchführung der entsprechenden Referenzanalytischen Begleitung der Ringversuche.

All denen, die zu erwähnen ich vergessen habe.

**Abkürzungsverzeichnis**

---

Abkürzung	Erklärung
ÄS	Äpfelsäure
ATR	Attenuated Total Reflection (Abgeschwächte Totalreflektion)
BSA	Biologischer Säureabbau
Dest.	destilliert
Dim	Dimension
Enzym.	Enzymatisch
EtOH	Ethanol
Flüchtige S.	Flüchtige Säure
FolinC	Folin-Ciocalteu
Fruk	Fruktose
FT	Fouriertransformation
GlcA	Glukonsäure
Gluk	Glukose
Glyc	Glycerin
GS	Titrierbare Gesamtsäure (berechnet als Weinsäure)
HAc	Essigsäure
HKA	Hauptkomponentenanalyse
HPLC	High Performance Liquid Chromatographie
i.O.	in Ordnung
IR	Infrarot
konz.	konzentriert
KMW	Klosterneuburger Mostwaage
KW	Kalenderwoche
LSD	Least Significant Difference
MG	Mostgewicht
MIR	Mittelinfrarot
MLR	Multiple lineare Regression
mM	Millimolar
MW	Mittelwert
n	Probenanzahl
nb	nicht bestimmt

## Abkürzungsverzeichnis

---

N_total	Summe aus hefeverwertbarem Aminostickstoff & Ammoniumstickstoff
NIR	Nahinfrarot
NOPA	N-Ortho-Phtalsäuredialdehyd
PCA	Principal Component Analysis (Hauptkomponentenanalyse)
PCR	Principal Component Regression (Hauptkomponentenregression)
PLS	Partial least square regression (Regression der kleinsten Fehlerquadrate)
Q.b.A.	Qualitätswein bestimmter Anbaugebiete
RI	Refractive Index (Brechungsindex)
RMSEC	Root mean square error of calibration (Standardfehler der Kalibration)
RMSECV	Root mean square error of crossvalidation (Standardfehler der Kreuzvalidierung)
RMSEP	Root mean square error of prediction (Standardfehler der Vorhersage)
R <sup>2</sup>	Bestimmtheitsmaß
SD	Standard deviation
SEP	Square error of prediction
SIA	Sequential Injection Analysis
SIMCA	Soft Independent Modelling by Class Analogy
UTA	Untypische Alterungsnote
UV	Ultraviolett
Vis	Sichtbarer Bereich
WS	Weinsäure

## Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b> .....	11
1.1 Aufgabenstellung .....	11
1.2 Ziel .....	12
<b>2. Theoretische Betrachtungen</b> .....	14
2.1 Qualitätsbeurteilung des Lesegutes .....	14
2.2 Literaturübersicht und Anwendungen der IR- Spektrometrie .....	24
2.2.1 Einsatz der NIR- Spektrometrie zur Untersuchung pflanzlicher Produkte .....	24
2.2.2 Einsatz der NIR- Spektrometrie zur Untersuchung von Produkten tierischen Ursprungs .....	26
2.2.3 Authentizitätskontrolle und Nachweis von Verfälschungen mittels NIR- Spektrometrie.....	27
2.2.4 Einsatz der NIR- Spektrometrie zur Analyse von Wein und Bier.....	29
2.2.5 Applikationsübersicht der MIR- Spektrometrie.....	32
2.2.6 Anwendung der MIR- Spektrometrie zur Untersuchung von Wein.....	34
<b>3. Material und Methoden</b> .....	39
3.1 Grundlagen der FT- IR Technologie .....	39
3.1.1 Theorie der IR- Spektrometrie .....	39
3.1.2 Fourier-Transformation.....	43
3.1.3 Messtechniken .....	44
3.1.4 Vergleich der Messung im nahen/mittleren Infrarot .....	45
3.2 Aufbau des Foss WineScan FT 120 .....	46
3.2.1 Interferometerteil .....	46
3.2.2 Durchflusssystem.....	48
3.2.3 Messablauf.....	50
3.2.3.1 Nullpunkteinstellung .....	50
3.2.3.2 Standardisierung .....	50
3.2.3.3 Kalibrierung .....	51
3.2.4 Softwareoberfläche .....	52
3.2.4.1 Produktauswahl.....	52
3.2.4.2 Filterselektion.....	53
3.2.5 Integrierte Statistikmodule .....	54
3.2.5.1 Partial Least Square Regression (PLS) .....	54
3.2.5.2 Kennwerte der Kalibrierung.....	55

3.2.5.3 Kennwerte der Validierung .....	55
3.2.5.4 Wiederholbarkeit .....	56
3.2.5.5 Median .....	56
3.2.5.6 Bestimmtheitsmaß .....	57
3.2.5.7 Standardfehler der Kalibrierung.....	57
3.2.5.8 Standardfehler der Kreuzvalidierung .....	58
3.2.5.9 Standardfehler der Vorhersage .....	58
3.2.5.10 Systematische Abweichung Bias .....	59
3.2.5.11 Slope Intercept .....	60
<b>3.3 Weiterführende statistische Untersuchungen .....</b>	<b>60</b>
3.3.1 Hauptkomponentenanalyse.....	60
3.3.2 Differenzierung mittels t-Test.....	61
<b>3.4 Untersuchungsmaterial .....</b>	<b>61</b>
3.4.1 Charakterisierung des Anbaugebietes (Pfalz) .....	61
3.4.2 Charakterisierung der Probenzusammensetzung.....	63
3.4.2.1 Regionale Charakterisierung .....	63
3.4.2.2 Jahrgangsspezifische Charakterisierung .....	66
3.4.3 Ringversuche .....	68
3.4.3.1 Allgemeine Einführung .....	68
3.4.3.2 Bewertung mittels Z-Score .....	69
3.4.4 Probenaufarbeitung Reifemessung/Validierung.....	70
3.4.5 Probenaufarbeitung/Ablauf Ringversuche 2011/2012.....	71
3.4.6 Referenzmethoden der Kalibrations- / Validierproben .....	73
3.4.6.1 Überblick der Referenzmethoden zur Bestimmung der hefeverwertbaren Stickstoffkomponenten .....	73
3.4.6.2 Bestimmung des hefeverwertbaren Aminostickstoffs nach Butzke (N-OPA).....	74
3.4.6.3 Referenzmethoden zur Bestimmung der Minor- und Majorkomponenten .....	75
3.4.7 Referenzmethoden Ringversuche .....	77
<b>4. Ergebnisse.....</b>	<b>78</b>
4.1 Verteilung der Kalibrationsproben der Majorkomponenten .....	78
4.1.1 Mostgewicht .....	78
4.1.2 Summe Glukose/Fruktose .....	78
4.1.3 pH-Wert.....	79
4.1.4 Titrierbare Gesamtsäure .....	80
4.1.5 Weinsäure.....	80
4.1.6 Äpfelsäure.....	81

4.2	Einfluss des Jahrganges: Hauptkomponentenanalyse Datensatz Herbst 2002/2003 (Reifeverlauf).....	82
4.3	Stickstoffkomponenten .....	84
4.3.1	Bedeutung der Stickstoffversorgung für die Hefe .....	84
4.3.2	Dynamik der Stickstoffkomponenten .....	86
4.3.2.1	Verhältnis von Aminostickstoffgehalt zu Ammonium- Stickstoffgehalt.....	86
4.3.2.2	Entwicklung der Stickstoffparameter im Laufe der Traubenreife.....	87
4.3.2.3	Jahrgangsspezifische Entwicklung der Stickstoffgehalte .....	89
4.3.3	Kalibration der Stickstoffparameter für Traubenmost.....	89
4.3.3.1	Hefeverwertbarer Aminostickstoff.....	89
4.3.3.2	Ammoniumgehalt .....	90
4.4	Ergebnisse der Validierung .....	91
4.4.1	Validierung der Kalibration für Traubenmost – Majorkomponenten .....	91
4.4.2	Validierung der Kalibration für Traubenmost – Stickstoffkomponenten.....	97
4.4.3	Validierung der Kalibration der Stickstoffkomponenten für den Gärverlauf .....	98
4.5	Verteilung der Kalibrationsproben der Minorkomponenten .....	99
4.5.1	Glycerin.....	99
4.5.2	Glukonsäure.....	100
4.5.3	Ethanol.....	101
4.5.4	Flüchtige Säure .....	102
4.6	Analytische Bestimmung des Gesundheitszustandes .....	102
4.6.1	Gesundheitsindex .....	103
4.6.2	Befallsstadium.....	105
4.6.3	Hauptkomponentenanalyse des Datensatzes Herbst 2004 (Botrytisproben) ....	106
4.6.4	Auswahl relevanter Minorkomponenten .....	109
4.6.5	Validierung der Kalibration für Minorkomponenten .....	112
<b>5. Implementierung in der Praxis .....</b>		<b>114</b>
5.1	FT-MIR als Teil des Qualitätsmanagements.....	114
5.2	Datensätze deutscher Genossenschaften, Herbst 2006.....	115
5.2.1	Verteilung der Minor- und Majorkomponenten der Rebsorte Riesling, Genossenschaft A.....	115
5.2.2	Differenzierung nach Qualitätsstufen der Rebsorte Riesling, Genossenschaft A .....	120
5.2.3	Hauptkomponentenanalyse der Rebsorte Riesling, Genossenschaft A .....	127

5.2.4	Verteilung der Minor- und Majorkomponenten der Rebsorte Riesling, Genossenschaft B.....	130
5.2.5	Differenzierung nach optischer Bonitur, Rebsorte Riesling, Genossenschaft B	134
5.2.6	Hauptkomponentenanalyse der Rebsorte Riesling, Genossenschaft B.....	140
5.3	Datensatz Baden 2006.....	145
5.4	Alternative Auszahlungsmodelle .....	153
5.4.1	Varianten der Modellgestaltung zur Auszahlungspreis- Berechnung.....	154
5.4.2	Auszahlungsmodelle Rebsorte Riesling, Datensatz 2006 Genossenschaft B..	154
5.4.3	Auszahlungsmodelle Rebsorte Riesling, Datensatz 2006 Genossenschaft A..	158
<b>6.</b>	<b>Ergebnisse Ringversuche .....</b>	<b>167</b>
6.1	Anpassung mittels Slope- Intercept.....	167
6.2	Ergebnisse Ringversuch 2007.....	168
6.3	Ergebnisse Ringversuch 2011 – Majorkomponenten .....	170
6.4	Ergebnisse Ringversuch 2011 – Minorkomponenten .....	173
6.5	Ergebnisse Ringversuch 2012 – Majorkomponenten .....	174
6.6	Ergebnisse Ringversuch 2012 – Minorkomponenten .....	176
<b>7.</b>	<b>Diskussion .....</b>	<b>179</b>
7.1	Kalibration und Validierung der Majorkomponenten .....	179
7.2	Kalibration und Validierung der Minorkomponenten .....	180
7.3	Ringversuche .....	182
7.3.1	Z-Scores 2011/2012.....	182
7.3.2	Vergleich 2007/2011/2012 .....	183
7.3.3	Bestimmtheitsmaß der Ringversuche.....	185
7.3.4	Vergleich Validierung – Ringversuch.....	187
7.3.5	Fazit Ringversuche .....	188
7.4	Vergleich der Validierdaten mit der Literatur.....	189
7.4.1	Vergleich mit FT-MIR .....	189
7.4.2	Vergleich mit FT-NIR.....	194
7.5	Alternative Schnellmethoden zur Bestimmung der Traubenqualität.....	198
7.6	Auszahlungsmodelle .....	198
7.7	Technische Implementierung der FT-MIR Analytik in der Praxis .....	200
<b>8.</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>202</b>
<b>9.</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>203</b>
9.1	Auswahl relevanter Wellenlängenbereiche Kalibration 2005 .....	203
9.1.1	Hauptkomponenten.....	203

## Inhaltsverzeichnis

---

9.1.2	Stickstoffkomponenten .....	205
9.1.3	Minorkomponenten .....	207
9.2	Kalibration der Stickstoffkomponenten für den Gärverlauf .....	209
9.2.1	Hefeverwertbarer Aminostickstoff (NOPA) .....	209
9.2.2	Ammoniumgehalt .....	209
9.2.3	Summe Ammoniumgehalt & Hefeverwertbarer Aminostickstoff .....	210
9.3	Anwender FT120 – Übersicht Stand 2012.....	211
9.4	Literaturverzeichnis .....	214
9.5	Eigene Publikationen.....	239
9.6	Lebenslauf .....	242

### **1. Einleitung**

Während eine umfassende Beurteilung von Fassweinen vor allem sensorisch erfolgen kann, wird bislang für Trauben und Moste in vielen Fällen nur das Mostgewicht als Qualitätsparameter herangezogen, welches aber oftmals nur sehr unzureichend das tatsächliche Qualitätspotenzial des Leseguts beschreibt. Vereinzelt findet die titrierbare Gesamtsäure als weiterer Qualitätsparameter Verwendung, doch zeigt sich immer wieder, dass auch diese beiden Parameter die Qualität des Lesegutes nur ungenügend charakterisieren können. Die Möglichkeit der Qualitätseinschätzung auf Basis optischer Bonitursysteme kann meist nur bei einem kleinen Teil der Partien erfolgen, da dies mit hohem Zeit- und Personalaufwand verbunden ist. Darüber hinaus kann immer nur die Qualität beurteilt werden, wie sie oberflächlich für das menschliche Auge erkennbar ist. Eine wirklich quantifizierbare Aussage zu wertgebenden oder wertmindernden Inhaltsstoffen ist mit diesem System nicht möglich.

#### **1.1 Aufgabenstellung**

Traubenerzeugende Winzer fordern eine faire Bezahlung, bei der auch arbeitsintensive qualitätsfördernde Maßnahmen honoriert werden und nicht allein hohe Erträge den betriebswirtschaftlichen Erfolg garantieren. Traubenabnehmer andererseits fordern nicht nur die Einhaltung vertraglich festgelegten Erträge und Qualitäten, sondern benötigen auch eine möglichst genaue analytische Charakterisierung des Leseguts, auf deren Basis eine differenzierte Auszahlung begründet und objektiv vorgenommen werden kann.

Moderne instrumentelle Analytik bietet viele und auch spezifische Lösungen für alle qualitätsrelevanten Traubeninhaltsstoffe. Diese Analytik ist einerseits zu teuer, andererseits kann sie nicht im sehr engen Zeitfenster, etwa einer genossenschaftlichen Traubenannahme, vor Ort durchgeführt werden. Der Anspruch an eine schnelle, robuste, preisgünstige und umfassende Untersuchungsmethode kann heute mit der FT-MIR- Analytik erfüllt werden. Durch die Entwicklung von Spektrometern, welche mit Durchflusszellen sehr geringer optischer Schichtdicke arbeiten, eröffnen sich neue Möglichkeiten, diese Technik auch in der Routineanalytik von wässrigen Proben einzusetzen. Die Anwenderfreundlichkeit

moderner Geräte ermöglicht es dabei auch ungeschultem Personal, die Analysen durchzuführen.

Die MIR- Spektrometrie unterscheidet sich von der NIR- Spektrometrie vor allem durch eine höhere Empfindlichkeit, da Grundschwingungen anstelle von schwächeren Obertönen und Kombinationsschwingungen erfasst werden. [Gottwald 1997] Mit der FT-MIR Spektrometrie ist es möglich, Reife- und Qualitätsparameter der Trauben während der Lese im Herbst sehr rasch einzuschätzen. Innerhalb von nur 2 Minuten können mehr als 10 verschiedene Parameter analysiert werden. Somit ist es möglich, mit Hilfe der FT-MIR Analytik sehr schnell und mit ausreichender Präzision eine objektive Datenbasis zu erstellen, die als Grundlage für stärker qualitätsorientierte Auszahlungssysteme genutzt werden kann. Durch die Vielzahl der messbaren Parameter können auch weitergehende Fragestellungen der Praxis, z.B. in Bezug auf die Stickstoffversorgung, rasch beantwortet werden, um somit die weitere Vorgehensweise im Zuge der Weinbereitung auf eine objektive und nachvollziehbare Datenbasis zu stellen.

In der hier vorliegenden Arbeit werden die Einsatzmöglichkeiten und Grenzen der FT-MIR Spektrometrie zur Analyse von Traubenmost unter besonderer Berücksichtigung des Reife- und Gesundheitszustandes dargestellt. Die Entwicklung der Kalibrationen der unterschiedlichen Parameter wird aufgezeigt. Die Validierung der Kalibrationen der verschiedenen Parameter sowie die Integration der FT-MIR Daten in Auszahlungsmodelle von Genossenschaften (als Umsetzung in der Praxis) wird anhand konkreter Beispiele erläutert. Ebenso werden reale Datensätze aus der Praxis vor Ort (Genossenschaften) mit verschiedenen statistischen Methoden geprüft. Abschließend werden die Leistungsdaten anhand der Kennwerte von Ringversuchen evaluiert und verifiziert.

### **1.2 Ziel**

Ziel der Arbeit ist es, eine robuste Kalibration für Traubenmost zu erstellen und der Praxis an die Hand zu geben. Die Kalibration soll weitgehenden Validierungen unterzogen werden, um realistische Aussagen über Ihre Leistungsfähigkeit und Grenzen zu ermöglichen. Dies ist von den einzelnen Anwendern nicht zu leisten, da die FT-MIR Spektrometrie ein indirektes Messverfahren ist und somit erst eine sehr aufwändige Kalibrierarbeit mit der Bestimmung hunderter Proben mittels

Referenzanalytik erfolgen muss. Mit einem ähnlich hohen Aufwand ist eine umfassende Validierung der erstellten Kalibrationen verbunden.

Darüber hinaus sollen Modelle speziell zur Einschätzung der Qualität bzw. des Gesundheitszustandes des Lesegutes entwickelt werden, die auch in ihrer Umsetzung bei den verschiedenen Anwendern praktikabel sind und Basis für neue Auszahlungsmodelle bilden können.

## 2. Theoretische Betrachtungen

### 2.1 Qualitätsbeurteilung des Lesejahres

Die Einschätzung der Qualität ist meist untrennbar mit dem Begriff der Reife verbunden. Nachfolgend wird der Vorgang der Reife kurz charakterisiert, weiterhin wird auf Parameter und Indices zur Einschätzung der Reife des Lesejahres eingegangen.

Der Vorgang des Reifens bzw. die physiologische Reifung der Trauben nach der Blüte wird in 3 Abschnitte unterteilt. An Anfang steht das Beerenwachstum der grünen Beeren durch Zellteilung, gefolgt von einer Phase des Wachstumsstillstandes und letzten Endes der eigentlichen Abreifung der Beeren. In Phase eins der Abreifung kommt es zur Einlagerung von Zucker und Wasser sowie Stickstoffkomponenten in die Beere, wobei anfänglich der Großteil des Zuckers noch verstoffwechselt wird. Die dabei durch das Phloem transportierte Saccharose wird später zu gleichen Teilen als Glukose und Fruktose in Vakuolen gespeichert. Das Maximum der Aktivität der zugrunde liegenden Invertase liegt dabei in der achten Woche nach der Blüte. [Dokoozlian 2000, Robinson 2000, Bisson 2001]

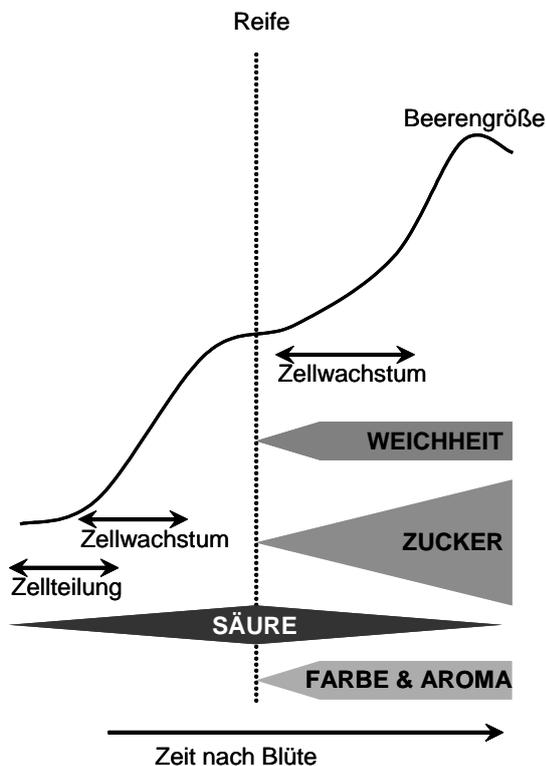


Abb. 1 Reifeentwicklung der Traube [Robinson 2000]

Nachfolgend kommt es zum Stillstand des Transportes durch das Phloem und die Entwicklung der Aromastoffe beginnt. Die Synthese der Anthocyane sowie das Weichwerden der Beerenhaut, bedingt durch Veränderungen in der Zusammensetzung der Zellwand, sind weitere Anhaltspunkte des Reifestadiums. Die folgende Aufkonzentrierung der Zucker in der Beere ist der anschließenden Dehydratation zuzuschreiben. Letztendlich kommt es wieder zu einer Konzentrationsabnahme der Aromastoffe sowie zum Eintrocknen der Beeren. Der optimale Lesezeitpunkt liegt unmittelbar vor Beginn dieses letzten Entwicklungsstadiums. Allerdings ist auch zu berücksichtigen, dass zahlreiche Faktoren dieses Optimum definieren: je nach gewünschter Qualität, Rebsorte sowie späterer Verarbeitung können sich die Zielvorgaben durchaus sehr unterschiedlich darstellen. Umso mehr Informationen über das gewünschte Produkt vorhanden sind, desto leichter und genauer gestaltet sich ein Abgleich der vorliegenden mit der geforderten Qualität. Nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht der in der Regel zur Einschätzung der physiologischen Reife genutzten Parameter.

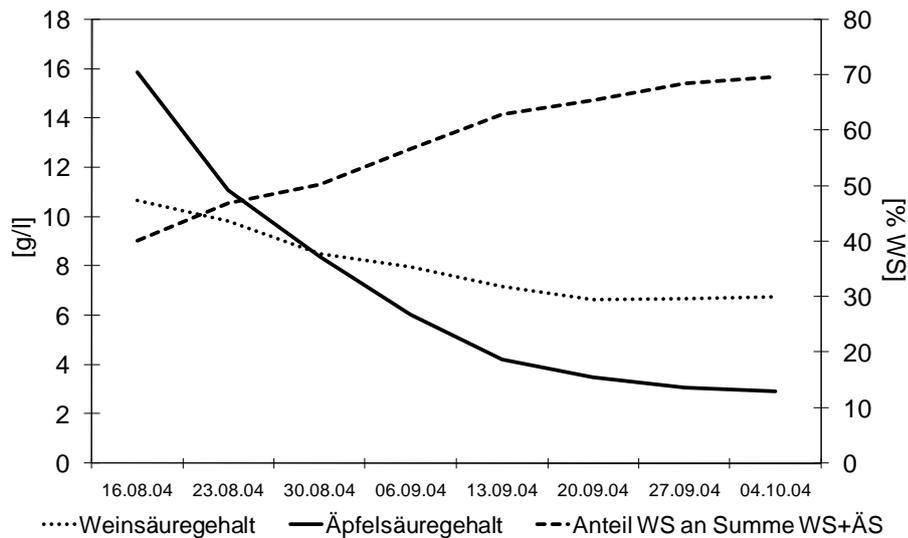
**Tab. 1** Parameter zur Einschätzung des Reifestadiums [Bisson 2001]

Zucker  
Gesamtsäure  
Verhältnis von Zucker/Gesamtsäure  
Verhältnis Weinsäure/Äpfelsäure  
Arginin  
Glutathion  
Gesamtphenole  
Anthocyane  
Terpene  
Glykosid-Glukose  
Proteine  
Geschmack

Die Verwendung des Zuckergehaltes (meist abgeleitet aus dem Mostgewicht) zur Einschätzung der Traubenreife ist seit langer Zeit Praxis, da dieser Parameter zum einen – auch vor Ort – rasch zu bestimmen ist, andererseits aufgrund der Zunahme im Laufe der Reife eine direkte Korrelation mit dem Alter der Trauben besteht. Eine Beschränkung auf den Zuckergehalt als alleinigen Qualitätsparameter ist jedoch nicht in der Lage, die gesamte Komplexität der Traubenqualität ausreichend wiederzugeben. Dies liegt unter anderem an der Tatsache, dass keine hinreichende

Beziehung zwischen der Konzentration der Aromastoffe beziehungsweise deren Prekursoren und der Anreicherung von Zuckern besteht, was für kältere Klimazonen allerdings nur mit Einschränkung gilt. [Bisson 2001, Zoecklein 2001] Darüber hinaus ist auch der Einfluss des Jahrganges nicht zu unterschätzen, was zur Folge haben kann, dass sich die optimale Qualität nicht allein durch ein vorher definiertes Mostgewicht festlegen lässt. [van Schalkwyk 2000]

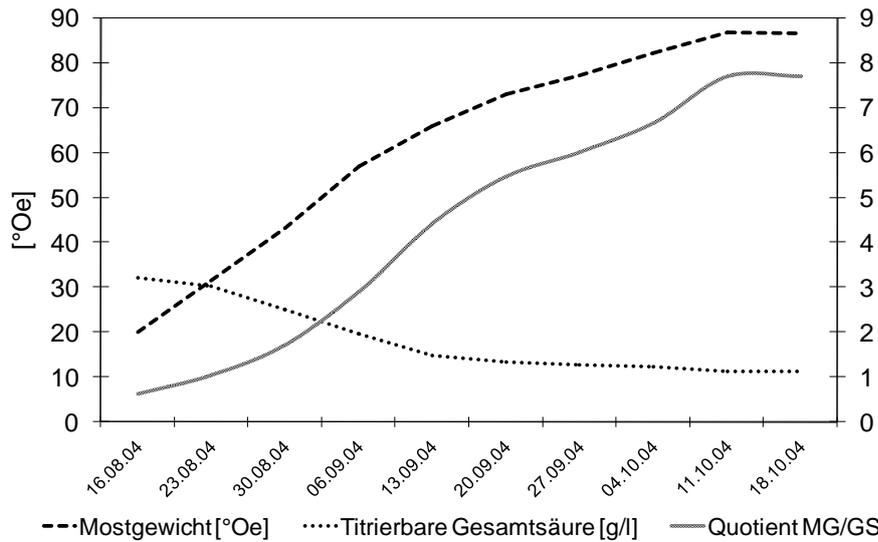
Die Bestimmung der titrierbaren Gesamtsäure sowie des pH- Wertes sind weitere gängige Parameter zur Einschätzung von Traubenreife und Traubenqualität. Die alkoholische Gärung wird dabei unmittelbar von der Säurezusammensetzung und Säurekonzentration der Trauben beeinflusst. So können etwa zu geringe Werte an titrierbarer Gesamtsäure zum Auftreten von Gärstörungen beitragen. [Torija 2003] Apparativ ist die Bestimmung von pH und titrierbarer Gesamtsäure wenig aufwendig, was auch zu der weiten Verbreitung mit beigetragen hat. Veränderungen des pH- Wertes sind allerdings oft komplex und kein unmittelbarer Indikator für das Alter bzw. die Reife der Trauben. [Bisson 2001] Bereits mit wesentlich größerem apparativem Aufwand verbunden ist die Bestimmung von Weinsäure und Äpfelsäure. Deren Verhältnis verändert sich im Laufe der Reife grundlegend und stellt somit ebenfalls einen Parameter zur Beurteilung der Traubenqualität bzw. Reife dar. Wohingegen die Konzentration an Weinsäure im Laufe der Reife lediglich durch Verdünnungseffekte aufgrund des Beerenwachstums sinkt, wird die Äpfelsäure aktiv verstoffwechselt und somit in ihrer Konzentration signifikant reduziert. [Ollat 2002] Deutlich wird dies auch in Abbildung 2, welche die Entwicklung der Gehalte an Weinsäure und Äpfelsäure der Jahres 2004 für die Rebsorte Müller- Thurgau für das Anbaugebiet Pfalz darstellt. Gut zu erkennen sind die Unterschiede in den Kurven der beiden Einzelsäuren. Wohingegen die Konzentration der Äpfelsäure anfangs stark abnimmt, ist die Kurve der Weinsäurekonzentration deutlich flacher und bereits zu den letzten Zeitpunkten der Untersuchung konstant.



**Abb. 2** Entwicklung der Weinsäure- und Äpfelsäurekonzentration der Rebsorte Müller- Thurgau des Jahres 2004 für die Region Pfalz (Proben der Reifemessung, n = 8)

Daraus resultiert auch, dass sich der Anteil der Weinsäure an der Summe aus Weinsäure plus Äpfelsäure gegen Ende des Untersuchungszeitraumes nur noch minimal verändert. Die Schwankungen von Jahrgang zu Jahrgang, aber auch die hohe Rebsortenabhängigkeit sowie eine fehlende Korrelation zur Entwicklung der Aromastoffe erlauben jedoch keine Qualitätsbeurteilung basierend auf dem Verhältnis von Weinsäure zu Äpfelsäure als alleinigem Parameter. [Bisson 2001, Hunter 2004]

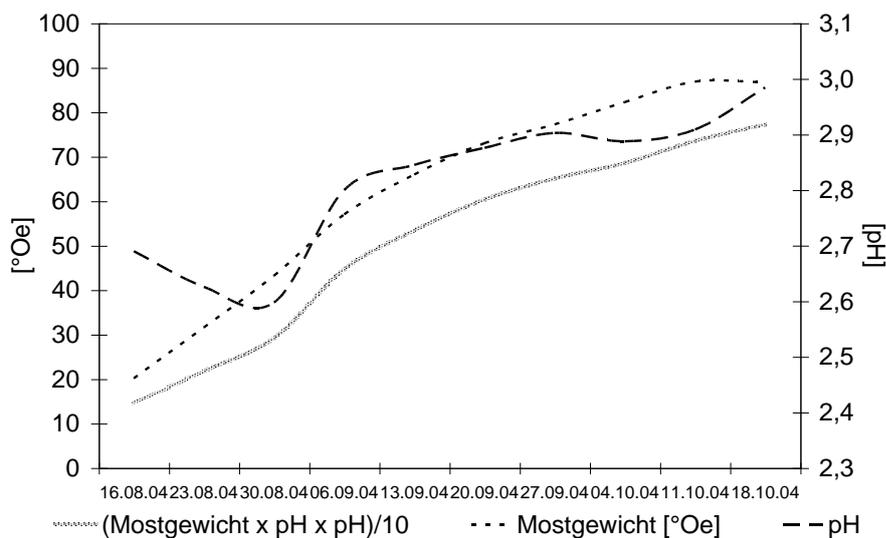
Ein weiterer Index zur Beurteilung der Qualität berechnet sich als Verhältnis von Zuckergehalt zur Gesamtsäure. Diese Kennzahl ist weit aussagekräftiger als etwa die Einzelparameter für sich. Allerdings ist wiederum zu beachten, dass eine hohe Abhängigkeit von Jahrgang und Rebsorte besteht, so dass weitere Parameter herangezogen werden sollten, um eine objektive Aussage treffen zu können. [van Schalkwyk 2000] Darüber hinaus muss nicht zwangsläufig die höchste Reife mit dem optimalen Verhältnis von Säure zu Zucker (bzw. Alkohol) für den späteren Weinstil zusammenkommen. [Bisson 2001] Offensichtlich werden die Schwächen dieses Index auch, wenn man bedenkt, dass sich für eine Partie mit 60°Oe und 10 g/l titrierbarer Gesamtsäure der selbe Wert errechnet wie für eine Partie mit 90°Oe und 15 g/l titrierbarer Gesamtsäure.



**Abb. 3** Entwicklung des Mostgewichtes sowie der titrierbaren Gesamtsäure der Rebsorte Riesling des Jahres 2004 für die Region Pfalz (Proben der Reifemessung, n = 8)

Teilweise kommt auch ein Index zum Einsatz, welcher neben dem Zuckergehalt noch den pH- Wert mit einbezieht. Sowohl Zucker x pH als auch Zucker x pH<sup>2</sup> sind dabei gebräuchliche Formeln.

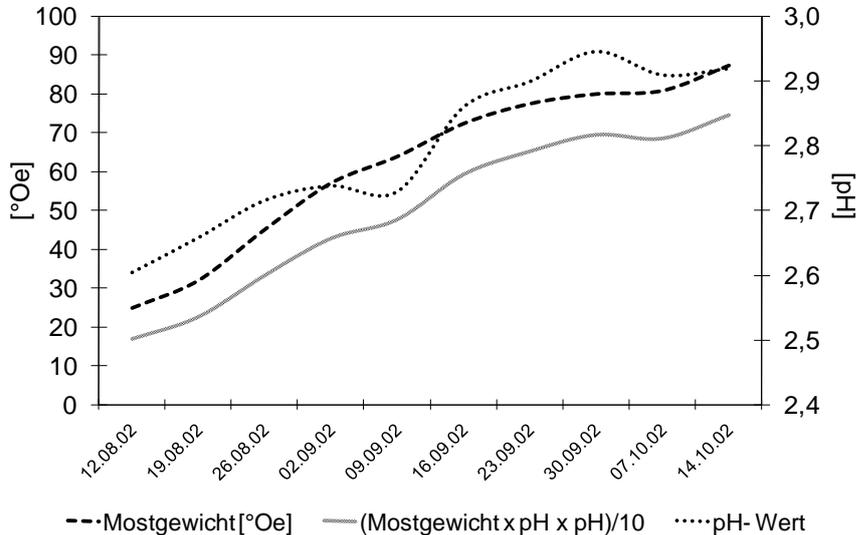
Während der Quotient von Mostgewicht zu Gesamtsäure in Abbildung 3 gegen Ende des Untersuchungszeitraumes stagniert, zeigt der Index basierend auf der Berechnungsformel „Mostgewicht x pH<sup>2</sup>“ einen stetigen Anstieg.



**Abb. 4** Entwicklung des Mostgewichtes sowie des pH- Wertes der Rebsorte Riesling des Jahres 2004 für die Region Pfalz (Proben der Reifemessung, n = 8)

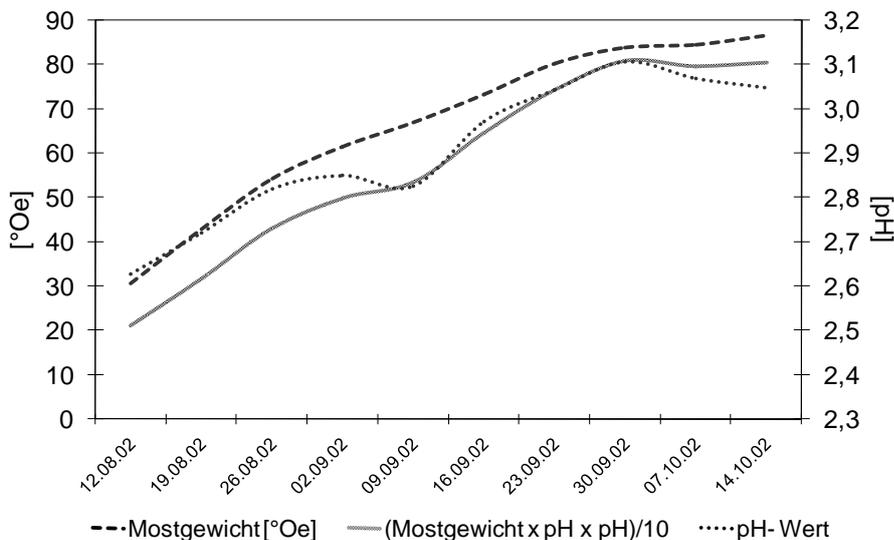
Die hohe Abhängigkeit vom jeweiligen Jahrgang wird bei Vergleich der Daten aus 2004 mit der Entwicklung im Jahr 2002 (Abbildung 5) deutlich. Das Mostgewicht

steigt im Gegensatz zu 2004 in 2002 gegen Ende der Untersuchungsperiode nochmals stark an, so dass auch der Index aus Mostgewicht x pH<sup>2</sup> entsprechend steigt.

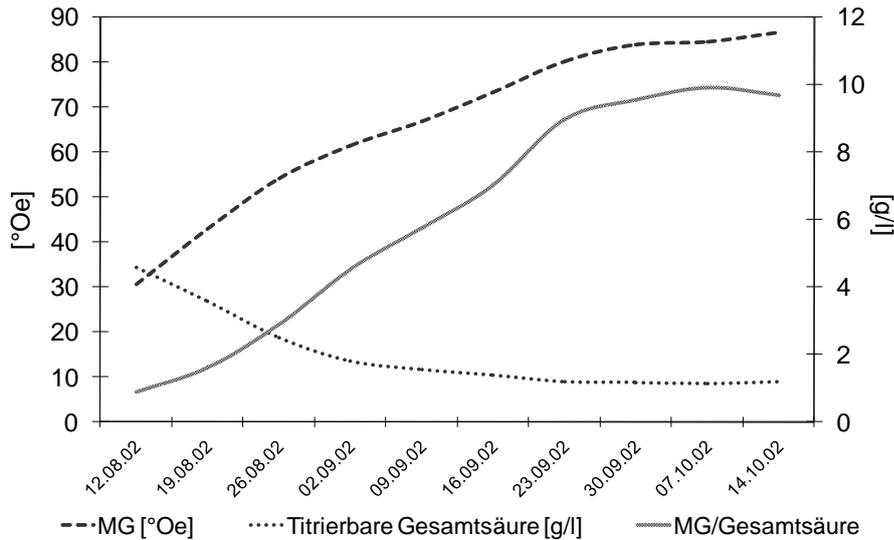


**Abb. 5** Entwicklung des Mostgewichtes sowie des pH- Wertes der Rebsorte Riesling des Jahres 2002 für die Region Pfalz (Proben der Reifemessung, n = 8)

Auch die Rebsorte hat einen großen Einfluss auf die oben beschriebenen Indices. Deutlich wird dies in Abbildung 5 und 6. Wohingegen bei den Indices der Rebsorte Riesling aus dem Jahre 2002 gegen Ende der Untersuchungsperiode ein Anstieg zu verzeichnen ist, kommt es bei der Rebsorte Weißburgunder bereits vor Ende des Untersuchungszeitraumes zum Erreichen des maximalen Wertes.

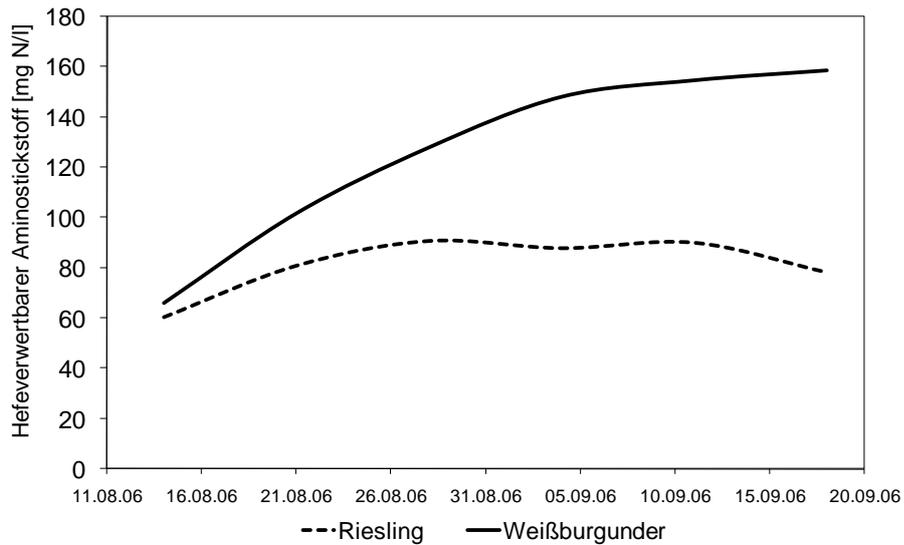


**Abb. 6** Entwicklung des Mostgewichtes sowie des pH- Wertes der Rebsorte Weißburgunder des Jahres 2002 für die Region Pfalz (Proben der Reifemessung, n = 8)



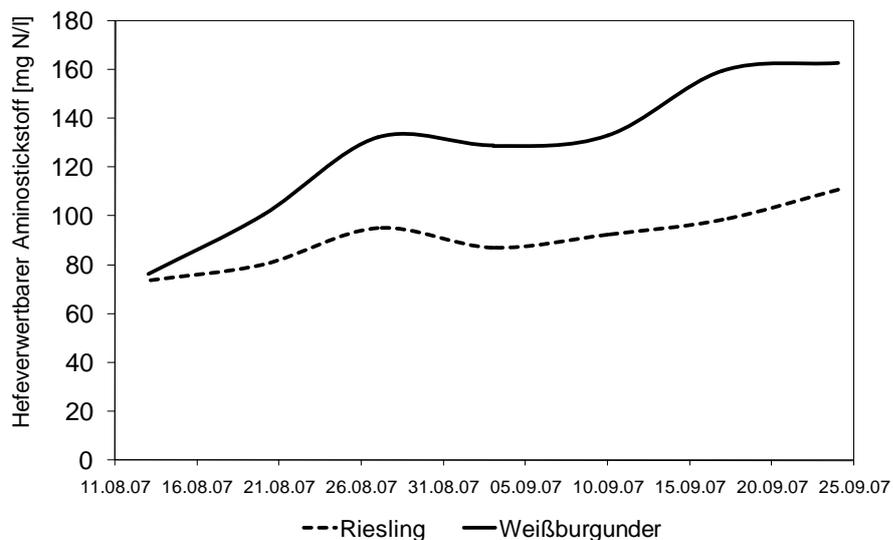
**Abb. 7** Entwicklung des Mostgewichtes sowie der titrierbaren Gesamtsäure der Rebsorte Weißburgunder des Jahres 2002 für die Region Pfalz (Proben der Reifemessung, n = 8)

Ein weiterer wichtiger Parameter, welcher häufig zu Qualitätsbeurteilung des Lesegutes herangezogen wird, sind die Konzentrationen an Stickstoffkomponenten, welche von der Hefe verstoffwechselt werden können. [Austin 2000, Dukes 1998] Oftmals ist der Einfluss durch die Konzentration der Aminosäuren auf das Aroma des nachfolgenden Weines größer als etwa der des Mostgewichtes. [Linsenmeier 2006] Garde-Cerdan et al konnte in Versuchen zeigen, dass sich die Konzentration an zugesetzten Aminosäuren zum Teil direkt proportional zu den im Laufe der Gärung entstehenden Aromakomponenten verhält. [Garde-Cerdan 2007] Die Stickstoffversorgung wirkt sich allerdings nicht nur auf die Aromastoffe bzw. deren Prekursoren aus, sondern auch auf die Polyphenolkonzentration und die Gehalte an Glutathion. [Chone 2006] Insbesondere Prolin wird oft als Reifeindikator diskutiert [Schaller 2005], da es erst gegen Ende der Reifeperiode zu einem starken Konzentrationsanstieg von Prolin in der Beere kommt. [Stines 1999] Linsenmeier konnte nachweisen, dass die Prolinkonzentration als Absolutwert nicht dazu geeignet ist, die Stressbelastung des Lesegutes zu charakterisieren. Weiterhin konnte er aufzeigen, dass nicht in allen untersuchten Jahrgängen eine Korrelation zwischen Prolingehalt als Reifeindikator und Mostgewicht bestand. [Linsenmeier 2007a] In Untersuchungen von Schaller konnte hingegen eine starke Korrelation zwischen Prolingehalt und Zuckerkonzentration nachgewiesen werden. Die Eignung des Gehaltes an Prolin als Qualitätsindikator wird jedoch in Frage gestellt. [Schaller 2005]



**Abb. 8** Entwicklung des Parameters „hefeverwertbarer Aminostickstoff“ der Rebsorten Weißburgunder und Riesling des Jahres 2006 für die Region Pfalz (Proben der Reifemessung, n = 10)

Aus Abbildung 8 ist klar zu erkennen, dass die Entwicklung des hefeverwertbaren Aminostickstoffs sehr stark von der Rebsorte abhängig ist. Während die Konzentration bei der Rebsorte Weißburgunder im Laufe der Reife kontinuierlich zunimmt, ist das Maximum bei der Rebsorte Riesling bereits zu einem früheren Zeitpunkt erreicht. Auch die Absolutwerte der beiden Rebsorten unterscheiden sich deutlich: am letzten Untersuchungszeitpunkt liegt die Konzentration an hefeverwertbarem Aminostickstoff bei über 140 mg/l für die Rebsorte Weißburgunder, die Rebsorte Riesling erreicht maximal 90 mg/l.



**Abb. 9** Entwicklung des Parameters „hefeverwertbarer Aminostickstoff“ der Rebsorten Weißburgunder und Riesling des Jahres 2007 für die Region Pfalz (Proben der Reifemessung, n = 10)

Einen ebenso hohen Einfluss auf die Entwicklung des hefeverwertbaren Aminostickstoffs üben Jahrgangs- bedingte Schwankungen aus. In Abbildung 9 ist deutlich ein lokales Minimum in der Mitte des Untersuchungszeitraumes auszumachen. Wiederum sehr ausgeprägt sind darüber hinaus auch die rebsortenspezifischen Unterschiede: die Maximalkonzentration für die Rebsorte Weißburgunder liegt mit  $> 160$  mg/l hefeverwertbarem Aminostickstoff deutlich über dem für Riesling ermitteltem Wert von gut 100 mg/l.

Mit erheblich höherem analytischem Aufwand verbunden ist auch die Bestimmung der glykosidisch gebundenen Aromakomponenten. Ein Großteil der primären Aromastoffe, wie etwa der Monoterpene, liegt glykosidisch gebunden vor und ist somit sensorisch inaktiv. Sowohl die Konzentration der freien wie auch der gebundenen Monoterpene nimmt in Laufe der Beerenreife zu, ist jedoch nicht unmittelbar mit der Zunahme des Mostgewichtes korreliert. [Papargyriou 2003, Mendez 2008] Die Bestimmung der so genannten Glykosyl- Glukose erfasst allerdings ebenso auch zahlreiche weitere glykosidisch gebundene Substanzen, bei denen es sich nicht um Aromastoffprecursoren handelt, was bei der Interpretation dieses Kennwertes zu berücksichtigen ist. [Zoecklein 1998] Darüber hinaus ist bei diesem Summenparameter keine qualitative Aussage über einzelne Aromakomponenten möglich. Schneider et al analysierten Moste auf ihren Gehalt an Glykosyl- Glukose mittels FT-IR (ATR-Technik), jedoch erst nach umfangreicher Aufarbeitung der Moste sowie einer selektiven Anreicherung um Faktor 200. Für die Bestimmung der Monoterpene konnte dabei ein RMSECV von 15 % ermittelt werden. [Schneider 2004] Generell sollte der Parameter der Glykosyl- Glukose nicht als direktes Maß für das Aromapotential herangezogen werden. [Zoecklein 2000]

Um neben den klassischen Parametern wie Mostgewicht oder titrierbarer Gesamtsäure auch Geschmack bzw. Geruch der Trauben auf eine objektive Grundlage zu stellen, findet vor allem in den letzten Jahren die Technik der so genannten „elektronischen Nasen“ Beachtung. [Athamneh 2008, Wilson 2009] Athamneh et al konnten mit dieser Technik in zwei aufeinander folgenden Jahrgängen zwischen Cabernet Sauvignon Proben verschiedener Reifestadien differenzieren. Gutiérrez et al wiesen in Traubenmost Korrelationen zwischen der Konzentration an CO<sub>2</sub> sowie Glukonsäure und den anhand von Metalloxid- Sensoren ermittelten Signalen nach. [Gutiérrez 2007] Di Natale et al untersuchten 36

verschiedene Weine mit Hilfe von elektronischen Nasen, elektronischen Zungen sowie klassischer Analytik wie auch klassischer Sensorik. Korrelationen konnten zwischen den Parametern pH-Wert, Alkoholgehalt sowie Glycerin und den Daten der Sensoren nachgewiesen werden. Bei der sensorischen Untersuchung war die Korrelation zwischen den Parametern Körper, Adstringenz und Persistenz und den Daten der elektronischen Sensoren am größten. [Di Natale 2004] Eine weite kommerzielle Verbreitung dieser Technologie ist derzeit noch nicht vorhanden. Dies ist unter anderem auch darauf zurückzuführen, dass sich die Technik zwar unter Laborbedingungen und einem beschränkten Probenkollektiv als tauglich zeigt, die notwendige Robustheit jedoch aufgrund der hohen Störanfälligkeit für den Einsatz im Alltag noch nicht als ausreichend einzuschätzen ist. Auch eine umfassende Charakterisierung, etwa der Weinqualität, ist gegenwärtig noch nicht möglich. Nur anhand einer Vielzahl unabhängiger Proben im Rahmen einer Validierung sind seriöse Aussagen über vorhandene erwünschte oder auch unerwünschte Korrelationen einer Methode zu treffen. [Röck 2008]

Neben diesen Indices auf analytischer Basis gibt es eine Vielzahl an Bewertungssystemen, die sowohl optische Einschätzungen des Lesegutes als auch der Weinberge mit einbeziehen. Diese sind jedoch in der Regel mit erheblichem zeitlichen Aufwand verbunden, so dass nicht immer eine zeitnah zur Lese durchgeführte Bonitur möglich ist (siehe hierzu auch 4.6). [Martinez de Toda 2007]

Grundsätzlich ist festzustellen, dass bisherige Indices oftmals analytisch relativ leicht zu erfassen sind, was eine Grundvoraussetzung zur Verwendung des Parameters, insbesondere für Genossenschaften, darstellt. Während der Traubenannahme im Herbst gilt es, möglichst schnell die entsprechenden Daten erheben zu können, um dem betreffenden Mitglied das Ergebnis direkt mitteilen zu können. Eine verzögerte analytische Bewertung der Partie würde zwangsläufig zu einer reduzierten Akzeptanz der Methode führen, da die Unmittelbarkeit nicht mehr gegeben wäre. Darüber hinaus gilt es, rasche Entscheidungen bezüglich der Weiterverarbeitung der untersuchten Partien zu treffen und diese Entscheidungen auf eine fundierte, reproduzierbare und rückverfolgbare Wissens- und Datenbasis zu stellen. Die Aussagekraft von einfachen Qualitätszahlen beziehungsweise Indices wie etwa Mostgewicht/ titrierbare Gesamtsäure muss hierbei kritisch hinterfragt werden, da nicht immer eine direkte Korrelation zur vorliegenden Qualität gegeben ist. [Coombe 1992]

## **2.2 Literaturübersicht und Anwendungen der IR- Spektrometrie**

Die Verwendung der IR- Spektrometrie in der analytischen Chemie reicht weit zurück. Die Technik der Fouriertransformation findet seit 1980 verstärkt Anwendung in der IR- Spektrometrie, da sie es ermöglicht, sehr schnell und mit einem hohen Energiedurchsatz Spektren aufzuzeichnen..

### **2.2.1 Einsatz der NIR- Spektrometrie zur Untersuchung pflanzlicher Produkte**

Speziell die NIR- Spektrometrie ist heute weit verbreitet. Ein großer Vorteil der Methode ist die zerstörungsfreie Messung, die es ermöglicht, z.B. auch ganze Früchte zu untersuchen. Liu et al. quantifizierte Glukose, Fruktose und Saccharose in intakten Äpfeln und verglich die erhaltenen Ergebnisse mit einer Referenzmethode (HPLC) [Liu 2006]. Lu et al zeigte, dass mit Hilfe der FT-NIR- Technik die zerstörungsfreie Bestimmung der Konzentration an gelösten Stoffen an ganzen Zitrusfrüchten möglich ist. Bei der Validierung des Kalibrationsmodelles konnte bei einem Mittelwert von 13,2°Brix im Validierdatensatz ein RMSEP von 0,79°Brix ermittelt werden. [Lu 2006] Die Trockensubstanz von Avocadofrüchten untersuchte Clark et al. Die mit FT-NIR erstellten Kalibrationen wurden mit den Daten der Referenzanalytik validiert, es konnte ein RMSEP von 1,8 % Trockensubstanz über einen Messbereich von 20% - 45% Trockensubstanz ermittelt werden. [Clark 2003] Untersuchungen zum Zuckergehalt, aber auch zur Druckfestigkeit von Kirschen mit FT-NIR führte Lu durch. Für den Zuckergehalt konnten SEP- Werte zwischen 0,65°Brix und 0,71°Brix ermittelt werden (bei mittleren Brixwerten der Validierdatensätze von 14,7°Brix bzw. 15°Brix). [Lu 2001] Mit einer Kombination von Vis/NIR untersuchte Tian et al intakte Wassermelonen auf ihre Konzentration an gelösten Stoffen. Für zwei unterschiedliche Sorten an Wassermelonen wurden verschiedene Kalibrations-modelle validiert. Als besser geeignet erwies sich das auf Basis einer PLS erstellte Kalibrationsmodell im Vergleich zu einer auf PCR basierenden Kalibration. Zwischen 0,65°Brix und 0,58°Brix konnten als RMSEP ermittelt werden, der Mittelwert des Validierdatensatzes lag bei 10,0°Brix. [Tian 2007] Die Anwendung ist jedoch keinesfalls auf Obst beschränkt. He et al untersuchte in ganzen Tomaten die Parameter Konzentration an gelösten Stoffen, den pH-Wert

sowie die Druckfestigkeit mit einer Kombination von Vis und NIR. Die Validierung einer auf PLS basierenden Kalibration ergab für die Konzentration an gelösten Stoffen einen SEP von 0,19°Brix (Mittelwert des Validierdatensatzes 3,5°Brix), für den pH-Wert einen SEP von 0,09 (Mittelwert des Validierdatensatzes 4,4), und für die Druckfestigkeit einen SEP von 16,0 N (Mittelwert des Validierdatensatzes 37,7 N). [He 2005] Fernandez-Ahumada et al untersuchten Kartoffeln mittels NIR auf ihren Rohproteingehalt, die Trockenmasse sowie den Stärkegehalt. Bei mittleren Gehalten von 20 mg/g für den Rohproteingehalte konnte ein SECV von 2,4 mg/g erreicht werden, für die Trockenmasse lag der SECV bei 4,5 mg/g bei einem mittleren Gehalt von 249 mg/g. Der Stärkegehalt der untersuchten Proben lag im Mittel bei 185 mg/g, der ermittelte SECV für diesen Parameter bei 5,0 mg/g. [Fernandez-Ahumada 2006] In der Routineanalytik von Getreide ist die NIR- Technik weit verbreitet, vor allem zur Bestimmung des Rohproteingehaltes. Cozzolino et al untersuchte neben dem Rohproteingehalt auch den Glutengehalt an ganzen Weizenkörnern mittels NIR-Spektroskopie. Für den Parameter Rohproteingehalt konnte bei einem Mittelwert von 12,9 % des Validierdatensatzes ein SEP von 0,35 % erreicht werden, für den Parameter Glutengehalt ein SEP von 4,14 % bei einem Mittelwert des Datensatzes der Validierung von 31,9 %. [Cozzolino 2006] Für einige Parameter in der Untersuchung von Getreide wird die NIR- Technologie bereits online auf den entsprechenden Erntemaschinen eingesetzt. Welle et al verglich über mehrere Jahrgänge die Messung des Feuchtegehaltes von Mais auf sechs NIR- Geräten unterschiedlicher Hersteller. Die Validierung der Kalibrierung, welche über 3 Jahrgänge hinweg erstellt wurde, erfolgte mit den Daten eines unabhängigen Jahrganges. Hervorzuheben ist dabei, dass in die Kalibration Daten von allen Instrumenten Einlass fanden, also eine universelle und somit Geräte- unabhängige Kalibration erstellt wurde. Bei der Validierung dieser Kalibration auf den Einzelinstrumenten konnten für mittlere Feuchtegehalte von 29,5 % bis 34,8 % des Validierdatensatzes SEP- Werte zwischen 0,59 % und 0,99 % ermittelt werden. [Welle 2005] Long et al verglich die Untersuchung des Proteingehalts von Weizen mittels NIR im Labormaßstab mit den Untersuchungen einer Inline- Umsetzung auf Erntemaschinen. Für die Analyse des Proteingehaltes im Labormaßstab konnte ein SEP von 0,31 % ermittelt werden, ebenso für die Analyse im Rahmen einer Ernte von 17 ha Winterweizen. Da eine Einzelmessung lediglich 2 Sekunden benötigt, ist in Verbindung mit modernen GPS- Geräten die Erstellung sehr detaillierte Kartierungen

möglich. [Long 2008] Ratcliffe et al untersuchte eingemaischte Gerste auf die Qualitätsparameter freier Aminostickstoff, lösliches Protein und Extrahierbarkeit. Als Standardfehler der Vorhersage konnte für den Parameter des freien Aminostickstoffs ein Wert von 15 mg/l bei mittleren Gehalten von 163 mg/l erreicht werden. [Ratcliffe 1999]

### **2.2.2 Einsatz der NIR- Spektrometrie zur Untersuchung von Produkten tierischen Ursprungs**

Neben Rohstoffen pflanzlichen Ursprungs findet die NIR- Technologie auch bei Produkten tierischen Ursprunges Anwendung. Prevolnik et al zeigt eine Übersicht bezüglich der Untersuchung von Fleisch verschiedenster Herkunft auf die Hauptbestandteile Fettgehalt, Proteingehalt und Wassergehalt. Die Werte des SEP für den Parameter Fettgehalt bewegen sich für Rindfleisch zwischen 0,3 % und 1,4 %, für Geflügelfleisch zwischen 0,2 % und 0,9 % und für Lammfleisch zwischen 0,5 % und 0,8 %. In der gleichen Größenordnung bewegen sich die SEP für den Proteingehalt: 0,5 % bis 0,7 % bei Rindfleisch und 0,6 % bis 0,9 % für Lammfleisch. Für den Parameter Wassergehalt lag der SEP bei Rindfleisch zwischen 0,9 % und 1,4 %, für Lammfleisch zwischen 1,0 % bis 1,6 %. [Prevolnik 2004]

Ein weiterer Bereich mit intensivem Einsatz der NIR-Technik ist die Analyse von Milchprodukten. Sustova et al untersuchte den Proteingehalt sowie die Kaseinkonzentration von Kuh- Schaf- und Ziegenmilch. Bei mittleren Proteingehalten von 3,34 % und Kaseingehalten von 2,7 % für Kuhmilch konnte ein SEP von 0,10 % für den Proteingehalt und 0,13 % für den Kaseingehalt ermittelt werden. Für Ziegenmilch lag der mittlere Proteingehalt bei 2,63 % mit einem SEP von 0,09 %, der mittlere Kaseingehalt bei 2,11 % mit einem SEP von 0,16 %. Die untersuchten Schafsmilchproben zeigten sich deutlich reicher an Protein (8,19 %) und Kasein (4,55 %), die Werte des SEP für den Proteingehalt erreichten 0,09 % und 0,24 % für den Kaseingehalt. [Sustova 2007] Auch die NIR- Untersuchung verarbeiteter Milchprodukte wird in der Literatur beschrieben. Ruzickova et al analysierte Jogurt, Milchreis und Grießbrei mittels NIR auf Feststoffgehalt, pH- Wert sowie Fettgehalt. Für Jogurt ergab sich ein SEP von 0,46 % für den Feststoffgehalt (Mittelwert des Validierdatensatzes: 15,1 %), für den pH- Wert von 0,04 (Mittelwert des Validierdatensatzes: 4,11) und von 0,97 % für den Fettgehalt (Mittelwert des

Validierdatensatzes: 5,90 %). Naturgemäß liegt der Feststoffgehalt des Grießbreies und des Milchreises höher: bei 30,1 % für den Grießbrei (SEP: 0,9 %), für den Milchreis bei 31,0 % (SEP: 0,6 %). Ebenso liegen die Werte für Fettgehalt und pH-Wert deutlich über denen des Joghurts: für den Milchreis bei 5,1 % und pH 6,57 (SEP: 0,47 % und pH 0,064), für den Grießbrei bei 5,9 % und pH 6,45 (SEP: 0,49 % und pH 0,096). [Ruzickova 2006] Die Untersuchung von Käse auf Fettgehalt, Trockensubstanz sowie Stickstoffgehalt mittels NIR in Reflektionstechnik beschreibt Wittrup et al. Bei mittleren Fettgehalten von 22,7 % im Datensatz der Validierung konnte ein RMSEP von 0,52 % erreicht werden. Für den Stickstoffgehalt lag der RMSEP bei 0,06 % (Mittelwert Validierdatensatz: 3,9 %), in Bezug auf die Trockensubstanz bei 0,6 % (Mittelwert Validierdatensatz: 52,7 %). [Wittrup 1998] Die NIR-Technologie bietet zwar die Möglichkeit, auch unverarbeitete Rohstoffe wie ganze Früchte zu untersuchen, ist jedoch nicht auf diese Anwendung beschränkt. Kim et al untersuchte homogenisierte Fertigmahlzeiten auf ihre Gehalte an Makronährstoffen. Bei einer mittleren Proteinkonzentration von 8,33 % in den Proben des Validierdatensatzes konnte ein SEP von 0,78 % erreicht werden. Für den Wassergehalt lag der SEP bei lediglich 1,63 % (Mittelwert der untersuchten Proben: 69,7 %), in Bezug auf den Fettgehalt bei 0,75 % (Mittelwert Validierdatensatz: 4,4 %). Der mittlere Gehalt an Kohlenhydraten lag bei 16,6 % mit einem SEP von 2,0 %. Für den Brennwert, der im Mittel bei 1390 kcal/kg lag, wurde ein SEP von 81 kcal/kg ermittelt. [Kim 2007] Ritthiruangdej et al untersuchte thailändische Fischsaucen auf pH-Wert, Gesamtstickstoffgehalt und Dichte. Für den Parameter des Gesamtstickstoffgehaltes konnte bei durchschnittlich 1,9 % Gesamtstickstoffgehalt ein RMSEP von 0,10 % erreicht werden, für den pH-Wert bei einem durchschnittlich pH von 5,38 ein RMSEP von 0,17, für die Dichte bei durchschnittlich 1,22 g/cm<sup>3</sup> ein RMSEP von 0,007 g/cm<sup>3</sup>. [Ritthiruangdej 2005]

### **2.2.3 Authentizitätskontrolle und Nachweis von Verfälschungen mittels NIR- Spektrometrie**

Ein weiteres umfangreiches Anwendungsgebiet der NIR-Spektroskopie ist die Authentifizierung von Lebensmitteln, sowohl auf Basis von Inhaltsstoffen als auch zur Kontrolle der regionalen Herkunft. Christy et al untersuchte Olivenöl auf unerlaubten Zusatz von Soja- Sonnenblumen- Haselnuss- Mais- sowie Walnussöl. Die

Kalibrierung erfolgte mit definierten Zugaben der unerwünschten Öle zum Olivenöl. Bei einer Validierung konnten nahezu 100 % der untersuchten Proben korrekt klassifiziert werden, die Vorhersagefehler der Validierung lagen – je nach Art des zugesetzten Öles – zwischen 0,56 % und 1,32 % w/w. [Christy 2004] Kim et al erstellte eine Kalibration auf der Basis koreanischer und nicht- koreanischer Reisproben, um einen eindeutigen Herkunftsnachweis führen zu können. Bei einer Validierung konnten 100 % der 80 untersuchten Proben korrekt klassifiziert werden. [Kim 2003] Evans et al beschreibt die Möglichkeiten der NIR-Spektroskopie zur Authentifizierung von Orangensaft. Es gelang, alle 50 Proben der Validierung korrekt einzustufen. [Evans 1993] Downey et al berichtet über den Nachweis von Verfälschungen in Honig mittel NIR- Spektroskopie. Dabei wurden authentische Proben mit zwei verschiedenen Arten von Verfälschungen versetzt. Die Validierung des erstellten Kalibrationsmodelles ergab bei 100 % der verfälschten Proben eine korrekte Klassifizierung, bei den unverfälschten Proben eine zu 91 % korrekte Klassifizierung. Des Weiteren wurden Verfälschungen in Apfelsaft untersucht. Wiederum wurden authentische Proben mit unterschiedlichen Arten (Zugabe verschiedener Zuckerarten) der Manipulation verfälscht. Von den authentischen Proben konnten bei der Validierung des Modells zwischen 86 % und 98 % richtig eingestuft werden, für die verfälschten Proben gelang dies bei 91 % bis 96 % der Proben. [Downey 2006] Wu et al erstellte eine Kalibration mittels NIR- Spektroskopie zur schnellen Identifizierung verschiedener Hersteller von Milchpulver. Bei der Validierung des Modells konnten bis zu 98 % der Proben korrekt klassifiziert werden. Darüber hinaus wurden auch Kalibrationen für den Fettgehalt (RMSEP 0,23%), den Proteingehalt (RMSEP 0,16%) und den Kohlenhydratgehalt (RMSEP 0,37%) erstellt und validiert. [Wu 2007] Kasemsumran et al erstellte mit NIR eine Kalibration zum Nachweis von Wasser- und Molkezusatz zu Milch. Die Validierung der erstellten Modelle ergab für die Verfälschung mit Wasser einen RMSEP von 2,2 % v/v und 0,25 % für die Molkezugabe. [Kasemsumran 2007] Liu et al prüften Modelle zur Differenzierung verschiedener Arten (Apfel, Aloe, Zitrone sowie Aprikose) von Essig auf Basis der NIR-Spektroskopie. Bei einer Validierung der erstellten Modelle war eine zu 100 % korrekte Klassifizierung möglich. [Liu 2008]

## 2.2.4 Einsatz der NIR- Spektrometrie zur Analyse von Wein und Bier

Die NIR- Spektroskopie wird darüber hinaus z.B. zur Analyse von Alkohol in Wein, Spirituosen oder auch Bier verwendet. [Cocciardi 2005] Cozzolino et al. zeigt die Möglichkeiten zum Nachweis verschiedener phenolischer Inhaltsstoffe während der Gärung. [Cozzolino 2004] Darüber hinaus verglich er Kalibrationen auf Basis von PLS im Vergleich zu einem LOCAL Algorithmus. Dieser Algorithmus wählt aus einem Kalibrationsdatensatz automatisch einen speziell für die Vorhersage einer unbekannt Probe „passenden“ Unterdatensatz ähnlicher Proben aus. Bei der Untersuchung roter Traubenproben erwies sich dieser Algorithmus in der Vorhersage des Parameters Anthocyangehalt als besser geeignet als eine auf Basis von PLS erstellte Kalibration (Mittelwert Validierdatensatz: 1,25 mg/g, SEP LOCAL: 0,12 mg/g, SEP PLS: 0,17 mg/g). Für den Parameter pH- Wert zeigte sich der LOCAL-Algorithmus ebenfalls besser geeignet (SEP LOCAL: 0,08, SEP PLS: 0,10), wohingegen die Validierung des Parameters Feststoffgehalt keinen Vorteil für eine der beiden Methoden erbrachte (SEP: 0,4°Brix). [Dambergs & Cozzolino 2006] Die Untersuchung von Traubenmost über Gärverläufe bis hin zum fertigen Weinen auf den Parameter reduzierende Zucker mittels FT-NIR beschreibt Fernández-Novales et al. Die Konzentration der reduzierenden Zucker in den untersuchten Proben erstreckte sich von über 280 g/l bis kleiner 1,5 g/l. Bei der Validierung der erstellten Kalibration wurde ein RMSEP von 12,2 g/l erhalten. Weitere Parameter wurden nicht untersucht. [Fernández-Novales 2009] Die Analyse anorganischer Bestandteile in Wein mittels NIR-Spektroskopie beschreibt Cozzolino et al. Die Kalibration der Parameter Calcium, Eisen, Phosphor, Kalium, Magnesium, Mangan, Bor, Natrium sowie Schwefel erfolgte auf Basis von 63 Proben unterschiedlicher Rebsorten. Die Validierung mit einem unabhängigen Datensatz ergab für Calcium einen SEP von 11,9 mg/l (Mittelwert Validierdatensatz: 60,2 mg/l), für Kalium einen SEP von 152 mg/l (Mittelwert Validierdatensatz: 874 mg/l), für Natrium SEP = 9,9 mg/l (Mittelwert Validierdatensatz: 40,5 mg/l), für Eisen SEP = 0,55 mg/l (Mittelwert Validierdatensatz: 1,52 mg/l), für Magnesium einen SEP von 18,3 mg/l (Mittelwert Validierdatensatz: 123,2 mg/l), für Phosphor und Schwefel SEP (P) = 39,5 mg/l bzw. 27,5 mg/l (S) bei Mittelwerten von 213 mg/l (P) und 151 mg/l (S) sowie für Bor einen SEP von 1,7 mg/l (Mittelwert Validierdatensatz: 6,4 mg/l). Aufgrund der eingeschränkten Präzision und des begrenzten Probenumfangs der erstellten

Kalibration wird eine Nutzung der Methode erst nach Ausweitung des Datensatzes und umfassender Validierung in Aussicht gestellt. [Cozzolino 2008]

Über sehr umfangreiche Untersuchungen von Wein mittels NIR-Spektroskopie berichtet auch Urbano-Cuadrado et al.

**Tab. 2** Validierung der NIR-Kalibration [Urbano-Cuadrado 2004]

Parameter	n	Mittelwert	Minimum	Maximum	SEP	r <sup>2</sup>
Alkohol (% v/v)	24	12,3	10,1	15,4	0,24	0,978
Dichte (g/l)	24	993,8	989,5	998,5	0,54	0,917
Gesamtsäure (meq/l)	24	5,68	4,12	8,65	0,48	0,812
pH	24	3,62	3,22	3,91	0,07	0,819
Flüchtige Säure (g/l)	24	0,44	0,25	0,72	0,35	0,730
Glycerol (g/l)	24	6,31	2,89	10,7	0,72	0,845
Polyphenol- Index	24	32,1	5,54	67,1	6,70	0,919
Reduzierende Zucker (g/l)	23	1,86	1,37	2,65	0,33	0,712
Milchsäure (g/l)	19	1,40	0,03	2,87	0,41	0,814
Äpfelsäure (g/l)	19	0,73	0,33	1,17	0,36	0,441
Weinsäure (g/l)	19	2,55	2,19	3,61	0,39	0,428
Glukonsäure (g/l)	19	0,72	0,07	1,82	0,38	0,498
Farbe (nur Rotwein)	14	10,6	7,90	13,7	1,83	0,705
Tonalität (nur Rotwein)	14	0,65	0,45	0,83	0,06	0,729
SO <sub>2</sub> gesamt (mg/l)	23	63,2	23,2	112,1	23,5	0,569

Für insgesamt 15 verschiedene Parameter wurde eine zuvor erstellte Kalibration validiert. Dabei wurden Weine unterschiedlicher Rebsorten und regionaler Herkunft (alle spanischen Ursprungs) untersucht. [Urbano-Cuadrado 2004] Fernández-Novales et al zeigte in einer Machbarkeitsstudie, dass ein Einsatz der NIR-Spektroskopie auch für die Verfolgung von Gärverläufen möglich ist. Für die Parameter Dichte sowie reduzierende Zucker wurde ein SECV von 10,4 g/l beziehungsweise 4,2 g/dm<sup>3</sup> ermittelt. Anzumerken ist allerdings, dass die verwendete Datenbasis mit 4 Gärwiederholungen einer einzigen Rebsorte (insgesamt wurden 61 Proben untersucht) als unzureichend robust in Hinblick auf die Messung unbekannter Proben, welche außerhalb dieses engen Probenkollektivs liegen, einzuschätzen ist. [Fernández-Novales 2008] Über die Analyse von Süßweinen mit NIR-Spektroskopie berichtet Garcia-Jares et al. Es wurden unterschiedliche Arten der Kalibration für die Parameter Ethanol, Glukosegehalt, Fruktosegehalt, reduzierende Zucker sowie Glycerin miteinander verglichen. Als am besten geeignet erwies sich die Kalibration mittels PLS. Die Ergebnisse der Validierung (in % relativer RMSEP) ergaben:

Ethanol 1,2%, Glycerin 17,5%, Glukose 24,6%, Fruktose 7,9%, reduzierende Zucker 7,3%. [Garcia-Jares 1997] Über die Untersuchung von Rieslingweinen auf Aromakomponenten berichtet Smyth et al. Die analysierten Aromastoffe wurden dabei in drei Klassen unterteilt: Fettsäureester (Ethylbutanoat, Ethylhexanoat, Ethyldecanoat, Ethyloctanoat sowie Ethyldodecanoat), Monoterpenalkohole (Linalool, Geraniol & Nerol) und kurzkettige Fettsäuren (n-Hexan- Octan- und Decansäure). Bei der Kreuzvalidierung wurde für die Fettsäureester ein SECV von 314 µg/l ermittelt (Mittelwert 3284 µg/l), für die Monoterpenalkohole ein SECV von 21 µg/l (Mittelwert 61,3 µg/l) und für die kurzkettigen Fettsäure ein SECV von 1658 µg/l (Mittelwert 19420 µg/l). Aufgrund des nicht sehr umfangreichen Probensatzes sind Aussagen in Hinblick auf die Robustheit dieser Kalibration erst nach umfangreicher Validierung möglich. [Smyth 2008] Herrera et al analysierte ganze Beeren mittels NIR-Spektroskopie auf Ihre Reife, die anhand der °Brix eingeschätzt wurde. Es wurde für Proben des Jahrganges 2002 der Rebsorten Chardonnay, Carmenere und Cabernet Sauvignon jeweils eine eigene Kalibrationen erstellt und validiert. Die erreichten Werte des RMSEP lagen für alle Rebsorten in einem vergleichbaren Bereich von 1,2°Brix bis 1,3°Brix. [Herrera 2003] Trauben 12 unterschiedlicher Rebsorten des Jahres 2000 untersuchte Guggenbichler et al. Parameter waren dabei Mostgewicht (SEP: 0,9°Oe), titrierbare Gesamtsäure (SEP: 0,53 g/l), Weinsäure (SEP: 0,55 g/l), Äpfelsäure (SEP: 0,65 g/l) und pH-Wert (SEP: 0,09). [Guggenbichler 2006] Die Anwendung der NIR-Spektrometrie für Most, Wein im Stadium des biologischen Säureabbaus sowie fertigen Wein beschreibt Manley et al. Dabei wurden für jeden Probenotyp unterschiedliche Parameter untersucht und validiert. Bei den Weinproben wurde eine Kalibration für Ethylcarbammat erstellt und validiert. Die untersuchten Proben wiesen Ethylcarbammat- Gehalte zwischen 0,4 und 19,3 µg/kg auf (im Mittel 5,9 µg/kg), die Validierung ergab einen SEP von 3,6 µg/kg. Bei der Erstellung der Kalibration für die Parameter Milch- und Äpfelsäure kamen lediglich Proben einer einzigen Rebsorte (Chardonnay) zum Einsatz. Die Konzentration an Äpfelsäure bewegte sich dabei zwischen 0 und 4,6 g/l (Mittelwert 1,2 g/l), die des Parameters Milchsäure zwischen 0 und 5,6 g/l (Mittelwert 1,9 g/l). Die Validierung ergab für den Parameter Milchsäure einen SEP von 1,3 g/l, für den Parameter Äpfelsäure lag der SEP bei 1,0 g/l. Im Moststadium wurden die Parameter Zuckergehalt (°Brix) sowie der freie Aminostickstoff (mg/l) untersucht. Bei mittleren

Gehalten von 21,5°Brix und 1217 mg/l wurde ein SEP von 0,3°Brix bzw. 294 mg/l ermittelt. [Manley 2001]

Eine Kombination aus NIR und Vis verwendete Liu et al zur Differenzierung zwischen Riesling- Weinen unterschiedlicher regionaler Herkunft. Es konnten 97,5% aller australischen, 80 % aller neuseeländischen und 70,5 % aller europäischen Proben korrekt klassifiziert werden. [Liu 2008a]

Eine Methode zur Messung von Wein in ungeöffneten Flaschen mittels NIR in Transmission beschreibt Cozzolino et al., wobei auf Ethanolgehalt, freie und gesamte SO<sub>2</sub> sowie pH- Wert geprüft wurde. Hierbei handelte es sich allerdings um eine Machbarkeitsstudie, in der eine recht geringe Anzahl an Proben untersucht wurde [Cozzolino 2007]. Sáiz-Abajo et al. quantifizierte qualitätsrelevante Parameter in Weinessig mittels NIR- Spektroskopie [Sáiz-Abajo 2006].

Aus den Mehrzahl der Untersuchungen mittel NIR-Spektroskopie geht hervor, dass insbesondere Minorkomponenten mit der NIR- Spektroskopie in der Regel nur unzureichend bestimmbar sind. [Cen 2007, Osborne 2000, Andersen 2002]

### 2.2.5 Applikationsübersicht der MIR- Spektrometrie

Die Spektrometrie im mittleren Infrarotbereich ist empfindlicher als die im nahen Infrarotbereich, da im MIR Grundschrwingungen der Moleküle in Form von Valenz- oder Deformationsschwingungen anstelle von Obertönen erfasst werden. [Gottwald 1997] Downey et al. zeigte bereits 1998 die Anwendung der FT-MIR Analytik zur Authentifizierung von Lebensmitteln und Lebensmittelzutaten. [Downey 1998] Die Analyse von eingemischten Aprikosen mittels ATR-MIR- Spektroskopie beschreibt Bureau et al. Für die Erstellung der Kalibration wurden über 500 Proben unterschiedlichen Reifestadium untersucht, die Validierung erfolgte mit mehr als 250 Proben. [Bureau 2009]

**Tab. 3** Validierung der MIR-Kalibration eingemischter Aprikosen [Bureau 2009]

		Mittelwert	R <sup>2</sup>	RMSEP
Saccharose	[g/100g]	4,9	0,85	0,80
Glukose	[g/100g]	2,2	0,87	0,26
Fruktose	[g/100g]	0,8	0,74	0,15
Zitronensäure	[meq/100g]	16,0	0,96	1,99
Äpfelsäure	[meq/100g]	10,4	0,97	1,28

Kos et al klassifizierte Getreide nach ihrem Gehalt an Ergosterol und DON (Deoxynivalenol) in ATR-Technik. [Kos 2003]

Im Bereich der Untersuchung von Milch und Milchprodukten findet die FT-MIR Spektroskopie breite Anwendung. Rodriguez-Saona et al quantifizierte den Fett-, Wasser- und Proteingehalt in Schweizer Käse, wobei ein SECV von 2,1 g/kg (Fettgehalt), 4,5 g/kg (Wassergehalt) und 2,5 g/kg (Proteingehalt) erreicht wurde. [Rodriguez-Saona 2006] Heuer et al wies mit FT-MIR Aceton in Milch nach, um bei einem Screening Aussagen über eine eventuell vorhandene Ketose der betreffenden Kuh treffen zu können. [Heurer 2001]

Auch zum Nachweis von Verfälschungen von Lebensmitteln findet die MIR-Spektrometrie mittlerweile Anwendung: Sivakesava et al konnte die Verfälschung von Honig durch verschiedene Zuckerarten mit Hilfe von FT-MIR in ATR- Technik nachweisen, ebenso Kelly et al. [Sivakesava 2002, Kelly 2004] In späteren Untersuchungen zeigte Kelly et al die erfolgreiche Differenzierung zwischen authentischen Apfelsäften und Säften, die durch Zusatz verschiedener Arten von Verfälschungen verändert wurden. Bis zu 96,5 % der Proben konnten dabei korrekt klassifiziert werden. [Kelly 2005] Sinelli et al erstellte ein Modell zum Nachweis der Qualitätsminderung von Olivenöl durch Lagerungsart und Lagerdauer auf Basis der ATR-MIR- Spektroskopie. [Sinelli 2007] Lachenmeier et al setzte die FT-MIR Technik in Transmissionsmessung zur Qualitätskontrolle und Authentifizierung von Tequila ein. Neben der Dichte wurden auch Ethanol- und Methanolgehalt, Ethylacetat, 1-Propanol sowie Isobutanol und 2,3-Methyl-1-Butanol analysiert. [Lachenmeier 2005] In späteren Untersuchungen setzte Lachenmeier et al die MIR- Spektroskopie zur Untersuchung von Bier und Spirituosen ein. [Lachenmeier 2007]

Picque et al differenzierte Cognac von anderen Spirituosen mit Hilfe von MIR-Spektroskopie. Die Messung erfolgte dabei in Transmission, die Probe wurde zuvor um Faktor 6 aufkonzentriert. Es konnten 96 % der Proben korrekt klassifiziert werden. [Picque 2006] Palma et al differenzierte Sherry nach Alter mittels MIR-Spektroskopie. [Palma 2002] Picinnelli Lobo et al erstellte Kalibrationsmodelle zur Routineuntersuchung von Cider mittels FT-MIR Spektroskopie. [Picinnelli Lobo 2006]

## 2.2.6 Anwendung der MIR- Spektrometrie zur Untersuchung von Wein

Schindler et al beschreibt eine Schnellmethode zur Analytik von Wein mittels SI- (sequential injection) FTIR Spektrometrie [Schindler 1998]. Eine Differenzierung zwischen verschiedenen Rebsorten beschreibt Tarantilis et al. Der Messung mittels FT-MIR in ATR-Technik geht dabei eine Probenextraktion voraus, welche polare Inhaltsstoffe abtrennt. Zur Messung gelangt schlussendlich ein methanolischer Extrakt, welcher auf der ATR-Oberfläche zur Trockne eingedampft wird. [Tarantilis 2008] Ebenfalls einen methanolischen Extrakt untersuchte Schneider et al auf glykosidisch gebundene Aromastoffe. Die zum Einsatz kommende Messtechnik war hier jedoch keine Messung in ATR, sondern in Transmissionstechnik. Die Analyten wurden zuvor mit Hilfe einer Festphasenextraktion um Faktor 200 aufkonzentriert. Die Kreuzvalidierung der auf Basis von 39 Proben einer Rebsorte erstellten Kalibration zeigte lediglich für die Klasse der C13-Norisoprenoide und der Monoterpene zufriedenstellende Ergebnisse (relativer RMSECV < 20%). [Schneider 2004] Boulet et al identifizierte und differenzierte verschiedene Klassen von Polysacchariden in einem Rotweineextrakt mittels MIR in ATR- Technik. [Boulet 2007] Den Tanningehalt quantifizierte Fernandez et al. Dabei wurden 86 Proben zweier Jahrgänge der Rebsorte Carmenere untersucht. Nach erfolgter Festphasenextraktion wurde der methanolische Extrakt aufgebracht, zur Trockne eingedampft und mit ATR-MIR analysiert. Der ermittelte relative SEP für den Tanningehalt lag bei 9,4 %, für den mittleren Polymerisationsgrad wurde ein relativer SEP von 10,3 % erreicht. [Fernandez 2007]

Urbano-Cuadrado et al verglich den Einsatz sowohl von NIR als auch FT-MIR in der Weinanalytik. Als Techniken wurden zum einen ATR (MIR) sowie Transmissionsmessung (NIR) in einer Quarzküvette mit 0,1 mm optischer Pfadlänge verwendet. Im Vergleich zeigte die NIR- Technik einen geringfügig besseren SEP bei den Parametern Alkoholgehalt, Dichte, Gesamtsäure, Milchsäure, Polyphenolindex sowie gesamte SO<sub>2</sub>.

**Tab. 4** Vergleich NIR/MIR-Kalibration nach [Urbano-Cuadrado 2005]

Parameter	Bereich	Mittelwert	R <sup>2</sup>	SEP
Alkoholgehalt [% v/v]	NIR	12,07	0,978	0,24
	MIR	12,11	0,961	0,29
	NIR & MIR	12,07	0,953	0,35

**Tab. 4** Vergleich NIR/MIR-Kalibration nach [Urbano-Cuadrado 2005] (Fortsetzung)

Parameter	Bereich	Mittelwert	R <sup>2</sup>	SEP
Dichte [g/l]	NIR	992,8	0,917	0,54
	MIR	992,7	0,912	0,60
	NIR & MIR	992,8	0,901	0,63
Gesamtsäure [meq/l]	NIR	5,41	0,812	0,48
	MIR	5,52	0,795	0,54
	NIR & MIR	5,47	0,814	0,49
Glycerin [g/l]	NIR	6,27	0,845	0,72
	MIR	6,33	0,813	0,68
	NIR & MIR	6,33	0,926	0,57
Polyphenol- Index	NIR	32,3	0,919	6,70
	MIR	32,1	0,892	7,13
	NIR & MIR	32,1	0,890	7,24
Milchsäure [g/l]	NIR	1,38	0,814	0,41
	MIR	1,36	0,790	0,55
	NIR & MIR	1,35	0,811	0,52
SO <sub>2</sub> gesamt [mg/l]	NIR	53,2	0,569	23,5
	MIR	52,3	0,520	27,0
	NIR & MIR	52,7	0,670	22,7

Lediglich beim Glyceringehalt waren die Ergebnisse der MIR- Technik den Messungen mit NIR überlegen. Als Argument für die Überlegenheit der NIR- über die MIR- Technik wird ein besseres Signal- zu Rauschverhältnis angeführt. [Urbano-Cuadrado 2005] Eine weitere Möglichkeit zur Anwendung der FT-MIR Analytik im Bereich der Weinuntersuchung zeigte Niewoudt et al durch eine umfassende Charakterisierung der Eigenschaften verschiedener Hefestämme, indem Vergärungen im Labormaßstab unter standardisierten Bedingungen durchgeführt wurden. Die erhaltenen Jungweine wurden anschließend mit FT-MIR untersucht, um die Eigenschaften des jeweiligen Hefestammes einschätzen zu können. [Niewoudt 2006] In früheren Untersuchungen beschreibt Niewoudt et al die Bestimmung von Glycerol in Wein mittels FT-MIR. Es erfolgte eine Differenzierung der Proben nach dem Gehalt an Restzucker sowie Alkohol. Jeweils eigene Kalibrationen wurden für Proben mit Restzuckergehalten unter 30 g/l und Alkoholgehalten von über 8 Vol % bzw. Proben aus edelfaulen Trauben erstellt. Bei der anschließenden Validierung wurden Standardfehler der Vorhersage von 0,40 g/l beziehungsweise 0,65 g/l für Weine aus edelfaulen Trauben erreicht. [Niewoudt 2004] Eine Rebsortendifferenzierung mittels FT-MIR Spektroskopie beschreibt Bevin et al. In die Kalibration fanden Weine aus dem Jahre 2006 der Rebsorten Cabernet Sauvignon,

Shiraz, Merlot, Chardonnay, Riesling, Sauvignon Blanc sowie Viognier Einlass. Bei der Validierung mit über 100 Proben der Rebsorten Shiraz, Merlot sowie Cabernet Sauvignon aus dem Jahre 2005 konnten 95 % korrekt klassifiziert werden. [Bevin 2008] In weiteren Untersuchungen wurde geprüft, ob sich die FT-MIR Spektroskopie zur Authentifizierung von Weinen eignet. Hierzu wurden über 160 Weine der Rebsorten Shiraz, Merlot sowie Cabernet Sauvignon auf zwei baugleichen FT-MIR Spektrometern analysiert. Ein entwickelter Index, welcher auf beide Geräte übertragen wurde, klassifizierte mehr als 98 % der Proben korrekt. [Bevin 2006]

Cozzolino et al zeigte, dass mit Hilfe multivariater Methoden und MIR- Spektroskopie eine Differenzierung zwischen Weinen aus normalem und biologischem Anbau möglich ist. Bei mehr als 85 % der untersuchten Proben wurde eine korrekte Zuordnung (normaler Anbau – biologischer Anbau) erreicht. [Cozzolino 2009a]

Urtubia et al verfolge Gärverläufe mittels FT-MIR, um das Auftreten von Gärstörungen frühzeitig vorhersagen zu können. Bei der Kreuzvalidierung einer auf Basis von Gärverläufen der Rebsorten Cabernet Sauvignon (4 Gärversuche), Syrah, Pinot Noir, Carmenere und Merlot (je ein Gärverlauf) basierenden Kalibration wurden die folgenden Parameter validiert:

**Tab. 5** Validierung Kalibration Gärverlauf nach Urtubia 2004

Parameter	Einheit	SECV
Glukose	[g/l]	3,4
Fruktose	[g/l]	4,9
Alkoholgehalt	% [v/v]	1,1
Glycerin	[g/l]	0,66
Äpfelsäure	[g/l]	0,32
Weinsäure	[g/l]	0,24
Bernsteinsäure	[g/l]	0,67
Citronensäure	[g/l]	0,08
Milchsäure	[g/l]	0,12
Essigsäure	[g/l]	0,18

Die erstellte Kalibration zeigte sich allerdings als wenig robust. Eine Vorhersage von unbekanntem Proben der Rebsorten Syrah, Pinot Noir, Carmenere und Merlot führte zu unbefriedigenden Ergebnissen. [Urtubia 2004] In späteren Untersuchungen wurde eine auf Basis artifizieller Proben erstellte Kalibration mit einer auf Basis realer Proben erstellter Kalibration verglichen.

**Tab. 6** Validierung Kalibration Gärverlauf nach Urtubia 2008

	Relativer Fehler der Validierung (%)	
	Intern (n=25)	extern (n=10)
Glukose	0,75	11,0
Fruktose	0,51	5,4
Ethanol	2,7	12,0
Glycerol	16,0	19,0
Bernsteinsäure	5,3	31,0
Essigsäure	8,2	-

Bei der Validierung der mit artifiziellen Proben erstellten Kalibration mit realen Proben, welcher der mit „extern“ bezeichneten Validierung entspricht, wurden deutlich schlechtere, in der Regel sogar unbrauchbare (weil zu hohe) relative Fehlerbereiche ermittelt. Die Validierung mit den als „intern“ bezeichneten ebenfalls artifiziellen Proben kam dabei zu deutlich besseren, allerdings nicht relevanten (weil nicht robusten) Ergebnissen. [Urtubia 2008]

Moreira et al untersuchten die Wiederfindungsraten (nach Standardaddition) der FT-MIR Analytik für die Analyse von Wein.

**Tab. 7** Wiederfindungsraten Weinkalibration nach Moreira 2004

Zugabe von	Gemessener Parameter	Wiederfindung (%)
Ethanol	Ethanol [vol%]	94,8 - 96,5
Weinsäure	Gesamtsäure [g/l]	93,0 - 97,6
Essigsäure	Gesamtsäure [g/l]	58,4 - 70,8
Schwefelsäure	Gesamtsäure [g/l]	71,4 - 78,7
Essigsäure	Flüchtige Säure [g/l]	61,8 - 66,5
Glukose	Gesamtzucker < 5 g/l	72,9 - 81,3
Glukose	Gesamtzucker > 5 g/l	93,6 - 94,4
Schwefelsäure	Sulfat [g/l]	70,4 - 90,3

Für die Mehrzahl der Analyten wurden zufriedenstellende Wiederfindungsraten ermittelt. Das Auftreten von Interferenzen zwischen verschiedenen Komponenten wurde als mögliche Ursache in Bezug auf mangelhafte Wiederfindungsraten in Betracht gezogen. [Moreira 2004]

Patz et al zeigt die Möglichkeiten der FT-MIR Analytik zur Bestimmung der Inhaltsstoffe im Wein in Transmissionsmessung. Eine auf über 300 Proben unterschiedlicher Herkunft und Jahrgängen basierende Kalibration wurde umfangreichen Validierungen unterzogen.

**Tab. 8** Validierung der Kalibration nach Patz 2004

Parameter	Median	R <sup>2</sup>	RMSEP
Alkohol [vol]	11,4	0,981	0,16
Extrakt [g/l]	42,7	0,999	0,99
Glycerol [g/l]	7,85	0,983	0,47
Gesamtphenole [mg/l]	570	0,959	126
Glukose [g/l]	6,5	0,996	0,7
Fruktose [g/l]	14,9	0,998	1,1
Titrierbare Gesamtsäure [g/l]	6,14	0,973	0,25
pH	3,37	0,834	0,12
Flüchtige Säure [g/l]	0,44	0,768	0,09
Weinsäure [g/l]	2,0	0,423	0,47
Äpfelsäure [g/l]	2,3	0,811	0,63
Gesamte SO <sub>2</sub> [mg/l]	86	0,843	33

Für die Mehrheit der untersuchten Parameter ergeben sich zufriedenstellende bis gute Korrelationen zwischen Referenzanalytik und den mit FT-MIR ermittelten Werten. Hinsichtlich der Parameter Äpfelsäure, Weinsäure sowie SO<sub>2</sub> gilt dies nur mit Einschränkung. [Patz 2004]

Blieke verglich verschiedene Messtechniken (ATR, Durchflusszellen) in Hinblick auf die bestmögliche Eignung zur Erstellung einer robusten Kalibration unterschiedlicher Minor- und Majorbestandteile in Wein. Dabei war die Messung mittels Durchflusszelle der ATR-Messtechnik überlegen. Die erstellten Wein- Kalibrationen wurden im Rahmen eines Ringversuches validiert. Darüber hinaus wurde auch eine Kalibration für Most erstellt, welche allerdings nur auf Daten eines einzelnen Jahrganges basiert und nicht mit einem unabhängigen Datensatz validiert wurde. Daher können lediglich Daten der Kreuzvalidierung bzw. die Kennzahlen der Kalibrierung mit den in dieser Arbeit ermittelten Validierdaten eines unabhängigen Datensatzes verglichen werden. [Blieke 2005] Ein detaillierter Vergleich der von Blieke ermittelten SECV/SEP der einzelnen Parameter (für die Untersuchung von Traubenmost) mit den in vorliegender Arbeit ermittelten Daten ist Punkt 7.4.1 zu entnehmen.

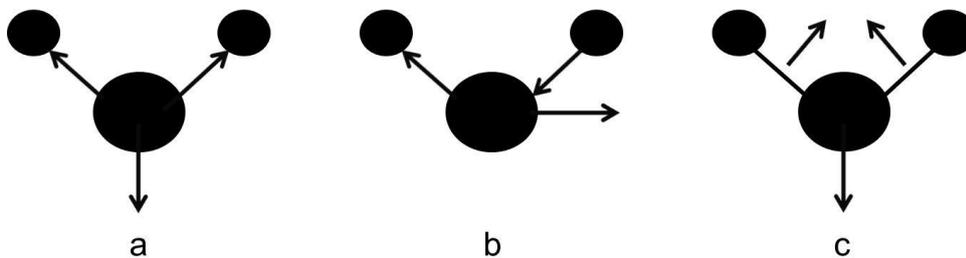
Die Erstellung und Validierung einer Traubenmost- Kalibration über mehrere Jahrgänge mit besonderer Berücksichtigung des Reife- und Gesundheitszustandes, der Umsetzung in Praxisbetrieben, Integration der Daten in Auszahlungsmodelle sowie einer anschließenden Verifizierung mittels Ringversuchen ist der Literatur bis dato nicht zu entnehmen.

### 3. Material und Methoden

#### 3.1 Grundlagen der FT- IR Technologie

##### 3.1.1 Theorie der IR- Spektrometrie

Die FT- MIR Spektrometrie arbeitet mit Strahlung der Wellenzahlen  $500\text{ cm}^{-1} - 4000\text{ cm}^{-1}$ . Grundlage der IR- Spektrometrie ist die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie. Absorbiert ein Molekül Strahlung einer definierten Wellenlänge, werden verschiedene Arten von Schwingungen angeregt.



**Abb. 10** Schwingungstypen des Wassermoleküls [Gottwald 1997]

Es können Valenzschwingungen (a: symmetrische Valenzschwingung, b: asymmetrische Valenzschwingung) oder Deformationsschwingungen (c) angeregt werden. Bei Valenzschwingungen ändert sich die Bindungslänge bei konstantem Bindungswinkel, es handelt sich also um eine Streckschwingung. Bei Deformationsschwingungen variiert der Bindungswinkel bei konstanter Bindungslänge, so dass von einer Beugeschwingung gesprochen wird. In einem IR-Spektrum sind nur solche Schwingungen auszumachen, bei denen sich das Dipolmoment des Moleküls durch die Schwingung verändert. [Coates 2000] Aus diesem Grund ist z.B. die symmetrische Valenzschwingung des Moleküls  $\text{CO}_2$  nicht IR-aktiv. Die maximale Anzahl der möglichen Schwingungen in einem Molekül kann mit Hilfe der Gleichung (1-1) ermittelt werden.

$$Z = 3N - 6 \quad (1-1)$$

Z = Anzahl Freiheitsgrade in einem nichtlinearen Molekül

N = Anzahl der Atome

Diese Gleichung ist allerdings nur gültig für gewinkelte, nichtlineare Moleküle (z.B. Wasser). Für Moleküle mit linearer Struktur, wie z.B. CO<sub>2</sub>, gilt Gleichung (1-2)

$$Z = 3N - 5 \quad (1-2)$$

Die folgende Abbildung zeigt die verschiedenen Schwingungsarten von CO<sub>2</sub>.

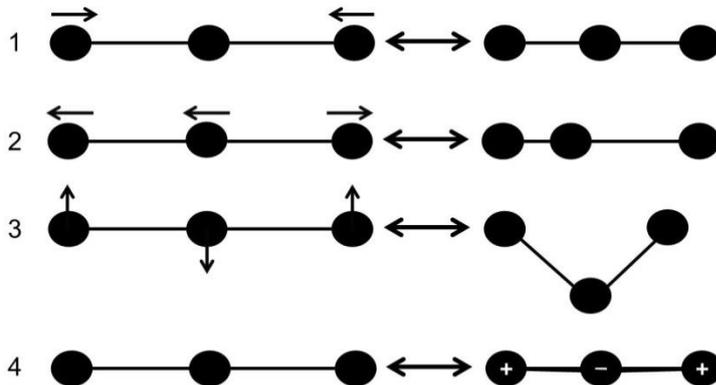


Abb. 11 Schwingungstypen von CO<sub>2</sub> [Gottwald 1997]

Schwingung 1 und 2 zeigen eine symmetrische und eine antisymmetrische Valenzschwingung, die Schwingungen 3 und 4 sind als Deformationsschwingungen zu charakterisieren. Jedes Molekül, das IR-aktive Schwingungen aufweist, zeigt abhängig von seiner Struktur charakteristische Wellenlängenbereiche, in denen es Strahlung absorbiert. Besonders die funktionellen Gruppen lassen sich somit anhand ihres Absorptionsspektrums bestimmen. Als Faktoren, die die Wellenlängenbereiche der Absorption definieren, sind vor allem die Bindungsstärke und die Masse der schwingenden Atome anzuführen.

Die Absorption der IR-Strahlung kann nach der Planck'schen Quantentheorie dabei immer nur in Quanten (= definierten Energieportionen) erfolgen.

$$E = h \cdot \nu \quad (1.3)$$

E = Energie des Lichtes (J)

h = Planck'sches Wirkungsquantum ( $6,63 \cdot 10^{-34}$  Js)

$\nu$  = Frequenz ( $s^{-1}$ )

Wenn in Gleichung 1.3 die Frequenz nach Gleichung (1.4)

$$\nu = c/\lambda \quad (1.4)$$

$c$  = Lichtgeschwindigkeit ( $2,998 \cdot 10^8$  m/s)

$\lambda$  = Wellenlänge

ersetzt wird, gelangt man zu Gleichung (1.5)

$$E = (h \cdot c) / \lambda \quad (1.5)$$

Die Energie ist also umgekehrt proportional zur Wellenlänge. Die kurzwellige IR-Strahlung ist energiereich genug, um im Molekül Bindungen zur Schwingung anzuregen, nicht jedoch, um Elektronen zu beeinflussen.

Wenn man vereinfacht und bei einem zweiatomigen Molekül die Atome als Punktmassen bzw. die Bindung als Feder betrachtet, lässt sich das Schwingungsverhalten mit dem Hook'schen Gesetz beschreiben:

$$F = -k \cdot \Delta s \quad (1.6)$$

$F$  = Federkraft

$\Delta s$  = Auslenkungsstrecke

Die Federkraft beschreibt dabei die Bindungsstärke zwischen den Atomen. Die potentielle Energie der Schwingung beschreibt Gleichung (1.7)

$$E_{\text{pot}} = \frac{1}{2} \cdot k \cdot (r_0 - r_{\text{max}})^2 \quad (1.7)$$

$E_{\text{pot}}$  = potentielle Energie

$K$  = Kraftkonstante

$r_0$  = Ruheabstand

$r_{\text{max}}$  = maximaler Schwingungsabstand

Nach Planck kann die Energie der IR- Strahlung immer nur in Form von definierten Quanten aufgenommen werden. Diese Energie entspricht der Differenz zwischen zwei benachbarten Energiezuständen  $E_n$  und  $E_{n+1}$ . Dementsprechend wird die Planck'sche Gleichung (1.3) erweitert

$$E_n = (n + \frac{1}{2}) \cdot h \cdot \nu \quad (1.8)$$

$E$  = Energie des Lichtquants (J)

$h$  = Planck'sches Wirkungsquantum ( $6,63 \cdot 10^{-34}$  Js)

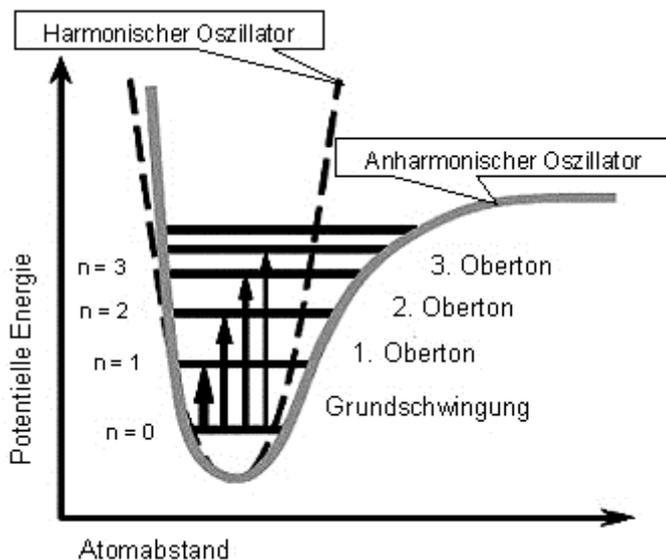
$n$  = Quantenzahl

$\nu$  = Frequenz ( $s^{-1}$ )

Die Quantenzahl  $n$  definiert die Schwingungsniveaus. Für die Grundschwingung wird  $n = 0$  gesetzt, für die weiteren Schwingungen  $n = 1$  und so weiter, wobei  $n$  immer ganzzahlig sein muss. Die Differenz der Energieniveaus

$$E_s = E_{n+1} - E_n \quad (1.9)$$

beschreibt die Energie der angeregten Schwingung. Durch Verknüpfung von Gleichung (1.8) und (1.9) erhält man eine graphisch darstellbare Funktion des harmonischen Oszillators eines zweiatomigen Moleküls:



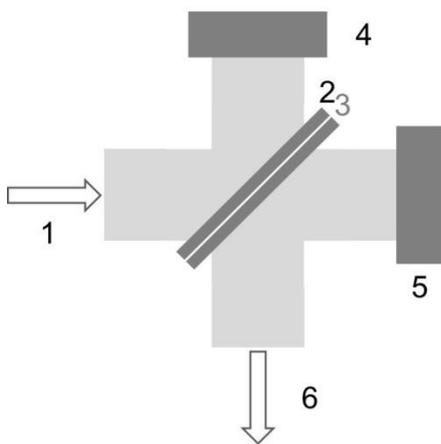
**Abb. 12** Harmonischer und anharmonischer Oszillator [Gottwald 1997]

Der Abstand zwischen benachbarten Schwingungen wäre dem Modell des harmonischen Oszillators nach immer gleich (nicht dargestellt). Das Modell des harmonischen Oszillators ist jedoch ein idealisiertes Modell. Das Modell des anharmonischen Oszillators kommt dem realen Zustand näher. Die Abstände zwischen den einzelnen Schwingungsniveaus sind nicht mehr identisch: in Richtung höherer Energie werden die Abstände immer geringer. Im Gegensatz zum harmonischen Modell sind auch Übergänge vom Zustand  $n = 0$  zum Zustand  $n = 2$

erlaubt. Bezeichnet wird diese Schwingung, die bei etwas geringerer Wellenzahl als der doppelten der Grundschiwingung erfolgt, als Oberschwingung oder Oberton. Diese ist jedoch wesentlich schwächer ausgeprägt als die Grundschiwingung. Da die Energie, die absorbiert und in Schwiwingung umgesetzt wird, gequantelt ist und exakt mit der Energiedifferenz zwischen dem angeregtem und nicht angeregten Zustand übereinstimmen muss, wird in der IR- Spektroskopie - anders als etwa bei der UV/Vis- Spektroskopie - nicht mit monochromatischen Licht sondern mit polychromatischer Strahlung gearbeitet. Ziel ist es, die Wellenlängen, bei denen das entsprechende Molekül angeregt wird, zu ermitteln. [Gottwald 1997, Davis 2002]

### 3.1.2 Fourier-Transformation

Wichtigste Komponente der FT-IR Spektrometer ist das Interferometer. Das einfachste Spektrometer bildet das so genannte Michelson-Interferometer.



**Abb. 13** Michelson-Interferometer

Der einfallende Lichtstrahl (1) wird an der aktiven Schicht (3) des Strahlenteilers (2) aufgetrennt: ein Teil wird zu einem unbeweglichen Spiegel (4) reflektiert und wird als Referenzarm des Interferometers bezeichnet. Ein anderer Teil des Lichtbündels durchdringt den Strahlenteiler und wird anschließend von einem beweglichen Spiegel (5) reflektiert, so dass sich die beiden Teile letztendlich wieder vereinigen und auf den Detektor (6) gelangen. Je nach Position des variablen Spiegels (5) haben die beiden Teilstrahlen bei Auftreffen auf die Detektorzelle eine Laufzeit- bzw. Wegdifferenz und es kommt zur Interferenzbildung. Im Gegensatz zu dispersiv arbeitenden Geräten werden zahlreiche Wellenlängen gleichzeitig durch die Probe geleitet. Detektorrauschen ist somit gleichmäßig über den ganzen

Wellenlängenbereich verteilt, so dass es zu einem sehr viel besseren Signal/Rauschverhältnis (Faktor 30) als bei dispersiv arbeitenden Geräten kommt (Fellget- Vorteil). [Gottwald 1997] Darüber hinaus verwenden Interferometer keine schmalen Spalte sondern große, runde Blenden. Somit ist der Lichtdurchsatz um ein vielfaches höher (Jaquinot- Vorteil). Der Einsatz eines Lasers zur exakten Positionsbestimmung des beweglichen Spiegels wird genutzt, um mit Hilfe des Interferenzmusters des Lasers eine extrem hohe Wellenlängengenauigkeit zu erreichen (Connes- Vorteil). Dies erlaubt auch die Addition mehrerer aufgenommener Spektren, was wiederum zu einer Verbesserung des Signal/Rauschverhältnisses führt.

### 3.1.3 Messtechniken

Es stehen verschiedene Techniken zur Aufzeichnung der transmittierten Strahlung zur Verfügung. Bei der ATR- (Attenuated Total Reflection) Technik wird in definiertem Winkel zur Probe gemessen.

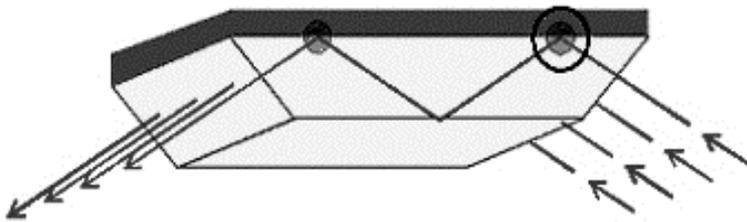


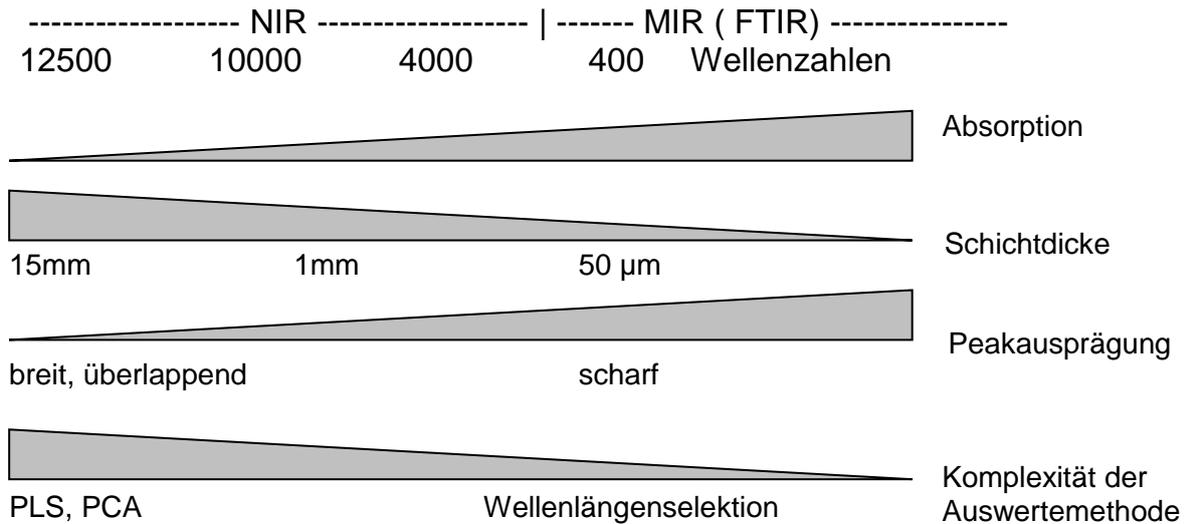
Abb. 14 Messung in ATR- Technik

Der Infrarotstrahl wird vom ATR- Kristall, einem Medium mit hohem Brechungsindex, auf die Probe, einem Medium mit niedrigem Brechungsindex gelenkt. Die Eindringtiefe des Strahles ist dabei abhängig von der Wellenlänge, der Probenmatrix, dem Einfallswinkel sowie der Art des verwendeten Kristalls.

Alternativ zur ATR- Technik ist die Messung in Transmission möglich. Weit verbreitet ist die Technik der KBr- Presslinge. Als Fenstermaterial für flüssige Proben (Durchflusszelle) kommen je nach Anwendung z.B.  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  oder auch  $\text{SiO}_2$  zum Einsatz. Für die Messung mittels Reflexion im NIR- Bereich besteht auch die Möglichkeit zur Verwendung von Glasfaser- Sonden, die direkt in das Probengut eintauchen. [Jensen 2003]

### 3.1.4 Vergleich der Messung im nahen/mittleren Infrarot

Im NIR werden vor allem Obertöne und Kombinationsschwingungen angeregt, die einerseits von geringerer Intensität sind, andererseits eine sehr hohe Komplexität aufweisen. Im mittleren Infrarotbereich hingegen werden Grundschwingungen angeregt. Im Vergleich zum nahen Infrarotbereich mit relativ breiten und schwachen Absorptionsbanden sind die Banden im mittleren Infrarotbereich wesentlich schärfer.



**Abb. 15** Vergleich MIR/NIR

Demzufolge ist auch der Informationsgehalt im MIR- Bereich höher als im NIR, was auch die Erfassung von Komponenten, die in geringer Konzentration vorliegen, ermöglicht. Nachteil der besseren Empfindlichkeit der MIR- Spektrometrie ist die sehr stark zu reduzierende Schichtdicke der Messzelle. Um nicht Gefahr zu laufen, durch die starke Absorption von Wasser und Zucker in den Bereich der Totalabsorption zu geraten, ist die maximale Schichtdicke bei der Untersuchung flüssiger wässriger Proben im MIR- Bereich auf ~ 50 µm limitiert. Im nahen Infrarotbereich hingegen liegen die verwendeten Schichtdicken im mm bis cm Bereich. Darüber hinaus muss das Material der Küvette einerseits wasserunlöslich, andererseits natürlich auch durchlässig für die relevanten Wellenlängenbereiche sein, was die Verwendung von Quarzküvetten im NIR ermöglicht, für das MIR aber spezielle Materialien (s.o.) erfordert.

Die quantitative Bestimmung von Substanzen beruht auf dem Lambert- Beer'schen Gesetz:

$$\log(I_0/I) = \log(1/T) = \epsilon_{\text{mol}} \cdot c \cdot d$$

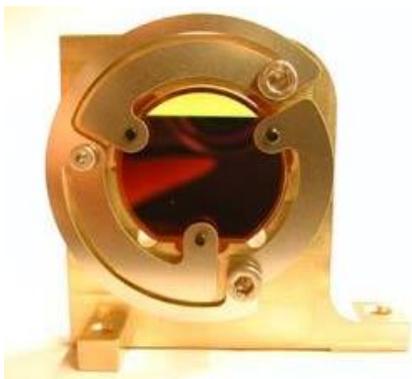
$I_0$	Intensität der einfallenden Strahlung
$I$	Intensität der austretenden Strahlung
$T$	Transmission
$\epsilon$	Molarer Extinktionskoeffizient
$c$	Konzentration der chemischen Verbindung
$d$	Schichtdicke der Küvette

Dieses beschreibt den Zusammenhang zwischen der Konzentration eines Stoffes in Anhängigkeit vom Quotienten der einfallenden und austretenden Strahlungsintensität, auch als Absorption bezeichnet. Bei einfachen Modellen kann auf dieser Grundlage durch univariate Kalibration ein Vorhersagemodell erstellt werden. Bei komplexen Fragestellungen ist dies jedoch nicht möglich, da durch zahlreiche Überlagerungen oft keine ausreichende Trennung der Peakmaxima in den aufgenommenen Spektren möglich ist. [Gottwald 1997]

### 3.2 Aufbau des Foss WineScan FT 120

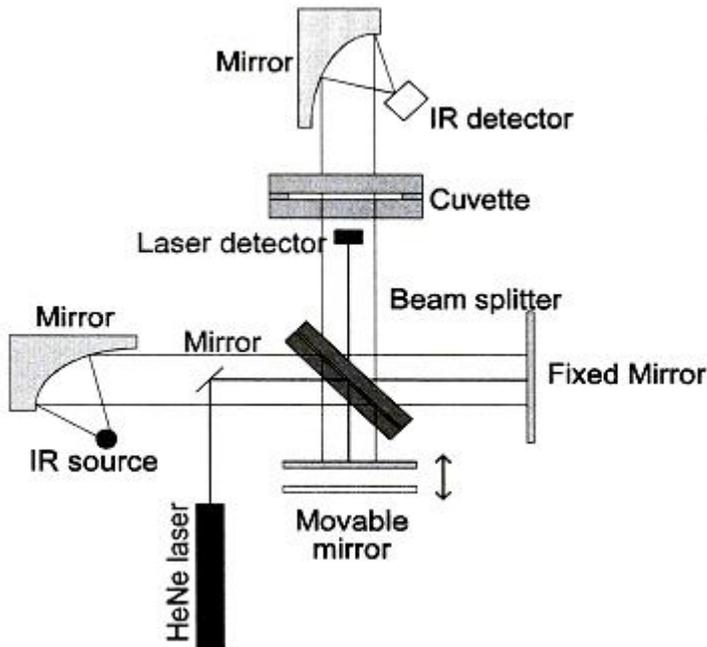
#### 3.2.1 Interferometerteil

Der Infrarotstrahl der IR-Quelle trifft auf den Strahlenteiler. Dieser besteht aus zwei Zinkselenidscheiben, von denen eine auf der Innenseite mit Germanium bedampft ist.



**Abb. 16** Strahlenteiler des Foss FT 120

Jeweils die Hälfte der einfallenden Strahlung wird reflektiert bzw. durchgelassen. Ein Teil wird auf den unbeweglichen Spiegel, ein anderer Teil auf den beweglichen Spiegel geleitet.



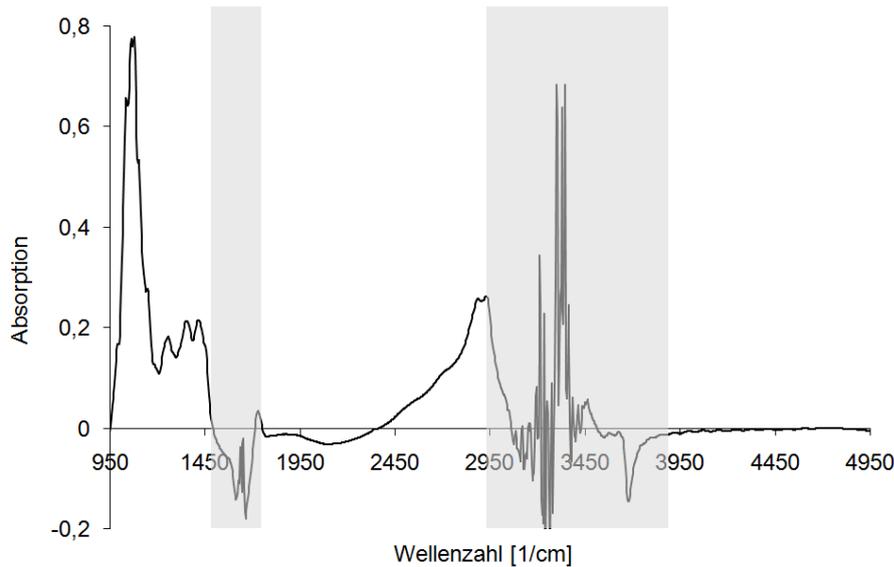
**Abb. 17** Aufbau Optik Foss WineScan FT 120 [Foss 2000]

Die Spiegel reflektieren die einfallenden Strahlen, die Teilstrahlen vereinigen sich und treffen nach Durchstrahlen der Küvette auf den Detektor. Zum Einsatz kommt ein pyroelektrischer DTGS (Deutero- Triglycin- Sulfat) Detektor. Die Position des beweglichen Spiegels wird dabei mit Hilfe eines Laserstrahles ( $\lambda = 632 \text{ nm}$ ), welcher parallel zum IR- Strahl verläuft, unentwegt überprüft. Sämtliche IR- Frequenzen werden gleichzeitig erfasst, was durch schnelle, kurze Bewegungen des variablen Spiegels ermöglicht wird. Die Küvette besteht aus zwei jeweils 2 mm dicken  $\text{CaF}_2$  Fenstern mit einem Durchmesser von 10 mm, einer optischen Pfadlänge von  $37 \mu\text{m}$  und einem Spacer aus Polyethylenterephthalat. Das Zellvolumen beträgt  $3,3 \mu\text{l}$ .



**Abb. 18** Küvette des Foss WineScan FT 120

Die Auflösung beträgt  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Der spektrale Messbereich umfasst die Wellenzahlen von  $930 - 5000 \text{ cm}^{-1}$ .



**Abb. 19** Beispielspektrum eines Traubenmostes; Bereiche der Wasserbanden grau unterlegt

Die Bereiche von  $1543 - 1717 \text{ cm}^{-1}$  und  $2971 - 3627 \text{ cm}^{-1}$  finden aufgrund der in diesem Bereich sehr stark absorbierenden Wasserbanden keinen Einlass in die weiteren Berechnungen. Dies gilt auch für den Bereich von  $3627 - 5012 \text{ cm}^{-1}$ , welcher einen nur sehr geringen Informationsgehalt aufweist. Durch diese Vorauswahl der relevanten Spektralbereiche wird die Gefahr, neben Wellenzahlen mit realem Informationsgehalt auch Rauschen mit einzukalibrieren, reduziert. [Andersen 2002, Foss 2000]

### 3.2.2 Durchflusssystem

In der Standardausführung müssen die Proben manuell unter dem Ansaugarm platziert werden. Optional ist ein Autosampler für 64 Proben erhältlich. Mittels zweier Pumpen wird die Probe angesaugt und passiert einen Wärmetauscher, welcher sie auf  $40 \text{ °C}$  thermostatisiert. Größere Schwankungen der Temperatur könnten zum einen ein Verschieben des Spektrums, zum anderen aber auch eine Veränderung der optischen Komponenten sowie eine Veränderung der optischen Pfadlänge zur Folge haben. [Cozzolino 2007a] Darüber hinaus wird von jeder analysierten Probe das Spektrum der Nullpunktprobe (Wasser) abgezogen, welches bei größeren Temperaturschwankungen nach kurzer Zeit nicht mehr gültig wäre und daher vor jeder einzelnen Probe neu aufzunehmen wäre. Nach dem Wärmetauscher durchläuft die Probe einen Inlinefilter und gelangt in den Abfallbehälter. Dies stellt sicher, dass keine Kontamination mit der vorherigen Probe oder etwa Spülflüssigkeit auftritt.

Nachdem etwa 85 % des erforderlichen Probenvolumens (35 – 40 ml) die Konditionierung des Systems gewährleistet haben, schließt ein Ventil und die Probe gelangt durch den Inlinefilter in die Küvette.

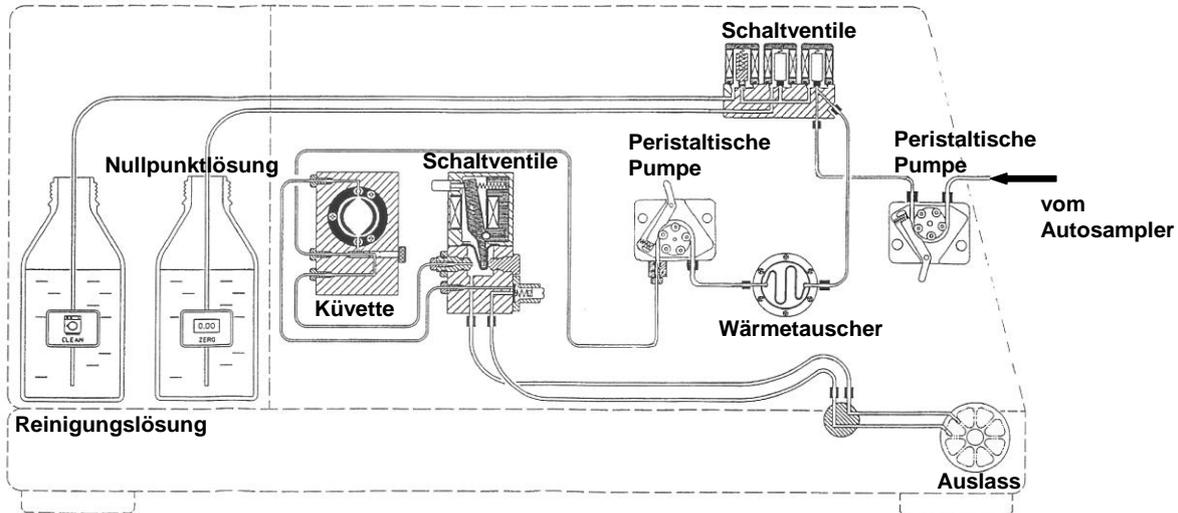
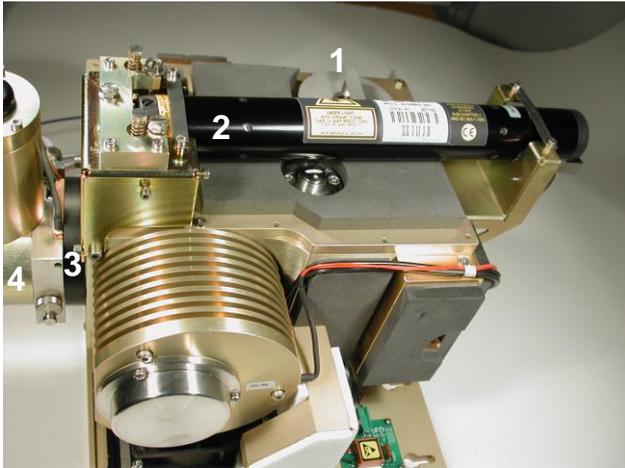


Abb. 20 Nassteil des Foss FT 120 [Foss 2000]

Mit Hilfe eines Rückschlagventils wird ein konstanter Druck von 1,5 bar sichergestellt, der bis zur nächsten Probe bzw. bis zum nächsten Reinigungsvorgang bestehen bleibt. Ein Reinigungsschritt mit verdünnter Hypochloritlösung erfolgt automatisch nach jeder Probenserie. Dabei wird das Durchflusssystem auch rückwärts gespült, um das Risiko von Blockierungen durch grobe Partikel zu minimieren. Ein Nullpunktgleich wird ebenfalls automatisch in Intervallen von 2 Stunden durchgeführt, so dass sich das Gerät jederzeit in einem messbereiten Zustand befindet.

Der Elektronikteil ist vom Nassteil hermetisch abgetrennt und nur durch Öffnen eines Deckels an der Geräteoberseite zugänglich. Dies verhindert, etwa im Falle des Platzens eines Schlauches, ein Eindringen von Flüssigkeit in den Bereich der Elektronik.

In Abbildung 21 ist der Laser (2) sowie die mit Silicagel gefüllte Patrone (1) zu erkennen. Dies stellt sicher, dass die Messung nicht durch eventuell noch vorhandene Restfeuchtigkeit beeinträchtigt werden kann.



**Abb. 21** IR- Box und Interferometer teil des Foss FT 120

Linker Hand ist die Detektorzelle (4) mit dazwischen liegender Messküvette (3) zu erkennen. [Foss 2000]

### **3.2.3 Messablauf**

#### **3.2.3.1 Nullpunkteinstellung**

Ein Nullpunkt wird in zeitlich definierbaren Intervallen (in der Regel 2 Stunden) mit einer Lösung bestehend aus destilliertem Wasser mit Zusatz eines Salzes, um die Leitfähigkeit für den Pegelfühler zu erhöhen, automatisch eingestellt. Die Nullpunktmessung erfolgt dabei in 5-facher Wiederholung. Nur bei einem Nullpunkt, der sich innerhalb definierter Toleranzen im Vergleich zum vorangegangenen Nullpunkt bewegt, wird der neue Nullpunkt automatisch akzeptiert. Größere Abweichungen zum vorherigen Nullpunkt deuten auf eine Störung im Messsystem, etwa durch Verunreinigungen oder Luftblasen, hin. Anschließend erfolgt die Spektrenaufnahme gegen dieses Nullpunktspektrum (Wasserspektrum).

#### **3.2.3.2 Standardisierung**

Die Standardisierung ist ein zentraler Punkt der FT-MIR Messung. Sie stellt die Vergleichbarkeit aller baugleichen Geräte untereinander sicher. Einer Standardisierung geht dabei immer eine Nullpunktmessung voran. Anhand einer vom Hersteller vertriebenen sog. Equalizer Lösung (Mischung aus Alkohol und Wasser)

wird die Spektrenaufzeichnung der Geräte in regelmäßigen Abständen auf ein Referenzspektrum hin abgeglichen. Die Wellenzahlachse wird korrigiert, indem die Wellenzahl zweier Peaks mit dem Sollwert, der in der Software hinterlegt ist, abgeglichen wird. Die Differenz wird berechnet und über alle Wellenzahlen hinweg interpoliert. Die Abweichung der optischen Achse (bedingt durch eine Differenz in der optischen Pfadlänge der Messzelle) wird mit Hilfe einer einfachen Slope/ Intercept Korrektur angepasst. [Andersen 2002] Somit ist es möglich, erstellte Kalibrationen auf andere Geräte zu übertragen, ohne dass jeder einzelne Anwender den Aufwand einer eigenen Kalibrierung leisten muss. Kleinere gerätespezifische Unterschiede können gegebenenfalls durch eine Slope/ Intercept Korrektur der Kalibration weitgehend ausgeglichen werden.

### **3.2.3.3 Kalibrierung**

Bei der FT-MIR- Analytik handelt es sich um ein indirektes Messverfahren. Somit besteht ein wesentlicher Teil der FT-MIR- Analytik in der Erstellung einer umfassenden Kalibration, in der die sehr hohe, aber vorerst wertlose Informationsdichte der aufgenommenen Spektren mit der Konzentration der für die Traubenqualität relevanten Traubeninhaltsstoffe in Beziehung gesetzt wird.

Eine Kalibration mit synthetisch hergestellten wässrigen Standardlösungen ist nicht möglich, da die komplexe Matrix des Traubenmostes nicht hinreichend genau nachzustellen ist. [Urtubia 2008] Für eine robuste Kalibration ist die Verwendung von Proben mit möglichst unterschiedlicher Matrix, welche den später zu vermessenden realen Proben in ihrer komplexen Zusammensetzung ähnlich sind, unabdingbar. [Blieke 2005, Diework 2001, Kramer 1998] Der Kalibrationsdatensatz muss dabei den gesamten Bereich der nachfolgenden, unbekanntenen Probenmatrices abdecken. Je größer die Datengrundlage des Probensatzes, desto stabiler zeigt sich die darauf basierende Kalibration. Aus diesem Grund muss für die Erstellung einer Kalibration für Traubenmost mit zahlreichen Proben verschiedener Jahrgänge gearbeitet werden, um möglichst viele Einflussfaktoren (Rebsorte, Klima, Lage etc.) zu erfassen. Der Probensatz sollte dabei im Idealfall homogen, sprich normalverteilt sein. [Patz 2004]

Das Softwaremodul des Foss FT 120 bietet die Optionen zur Kalibrierung mittels PLS, MLR (multiple Lineare Regression) oder auch der einfachen Anpassung durch

eine Slope/ Intercept Korrektur. Am Anfang steht die Erstellung eines sogenannten Probensatzes. Hierbei werden Proben im Kalibriermodus mit FT-MIR vermessen und die ermittelten Spektren abgespeichert. Anschließend werden den einzelnen Proben die Daten der Referenzanalytik in einer Tabelle zugeordnet. Der erste Schritt der eigentlichen Kalibrierung ist die Auswahl relevanter Wellenlängen des entsprechenden Parameters. Wellenlängenbereiche, in denen die Absorptionsbanden des Wassers dominieren, sind dabei von der Selektion ausgeschlossen. Die für die Quantifizierung des jeweiligen Parameters relevanten Wellenlängen werden von der Software automatisch nach den in Kapitel 3.2.4.2 dargestellten Kriterien selektiert. Anschließend erfolgt die Erstellung einer Regressionsgleichung mit PLS oder MLR. Die Einschätzung der Qualität der erstellten Kalibration erfolgt anhand der Kenngrößen RMSECV bzw. RMSEC, Wiederholbarkeit, Bias sowie  $R^2$ . Der Wert des RMSEC kann dabei nur bedingt eine Aussage über die Qualität der Kalibration treffen, vielmehr beschreibt er primär, wie gut die Regressionsgleichung an das vorhandene, zur Kalibrierung verwendete Probengut angepasst ist. Erst anhand der Werte des RMSECV und des RMSEP ist eine realistische Aussage über die Güte der Kalibration in Hinblick auf die Vorhersage unbekannter Proben möglich. [Patz 2004]

### **3.2.4 Softwareoberfläche**

In der Regel wird automatisch eine Doppelbestimmung durchgeführt. Mittelwert und Standardabweichung werden berechnet und dem Anwender dargestellt. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, für jeden einzelnen Parameter Limits zu definieren. Dies gilt sowohl für die absoluten Werte wie auch für die Standardabweichung der Doppelbestimmung. Über- oder unterschreiten die Messwerte die definierten Limits, wird der entsprechende Wert markiert. Erhöhte Standardabweichungen können ein Hinweis auf Fehler bei der Messung sein, wie z.B. Verstopfung durch Trubpartikel oder aber Luftblasen durch zu hohen  $\text{CO}_2$ - Gehalt.

#### **3.2.4.1 Produktauswahl**

Die FT-MIR Messung wird von der Gesamtmatrix der Probe stark beeinflusst. Deshalb ist es notwendig, für jeden Probentyp ein eigenes sogenanntes „Produkt“

mit entsprechender Kalibrierung zu erstellen. Nur die Probenmatrices, die auch in der Kalibrierung hinterlegt sind, können mit dem jeweiligen Produkt untersucht werden. Die Messung von Wein auf Basis einer Mostkalibrierung führt zu stark erhöhten Differenzen zwischen den Werten der Referenzanalytik und dem mit FT-MIR vorhergesagten Wert. [Patz 2004] Darüber hinaus ist es nicht möglich, eine Kalibrierung auf Basis von Standards zu erstellen, da die Matrix von Standards nicht mit der Matrix der realen Proben vergleichbar ist. Einer Validierung mit realen Proben hält eine solche Kalibration in der Regel nicht stand. [Urtubia 2008] Nur reale Proben sind deshalb für die Kalibrierung zu verwenden, da ausschließlich bei solchen Proben eine korrekte Auswahl der relevanten Wellenlängen erfolgen kann, die auch bei realen Proben die Variation des entsprechenden Parameters optimal beschreiben. Bei Proben, welche in zeitlichen Abständen wiederholt vermessen werden, deren Matrix sich aber im Messzeitraum stark verändert, muss deshalb ein Kompromiss eingegangen werden. So ist eine Gärkontrolle mit FT-MIR unter Verwendung einer Wein- Kalibration durchaus möglich, doch sind die ersten Messungen der in Gärung befindlichen Proben noch mit einem größeren Fehler behaftet. Um den Verlauf der Gärung zu überwachen ist die Präzision jedoch durchaus zufriedenstellend, da anfangs weniger die absoluten Werte sondern vielmehr die Veränderung dieser Werte von Bedeutung ist. [Patz 2006]

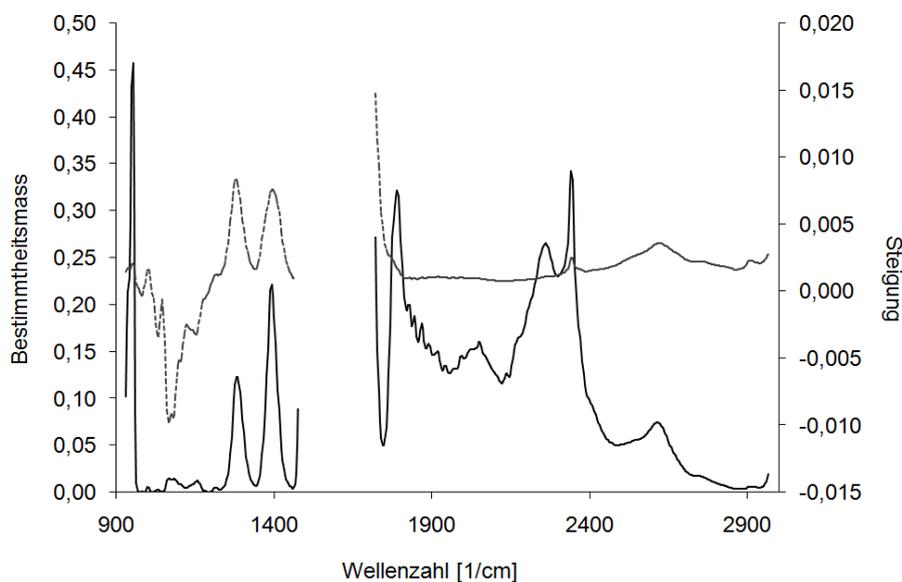
### **3.2.4.2 Filterselektion**

Da die aufgenommenen Spektren eine Vielzahl von Informationen, also auch eine Vielzahl an nicht relevanten Informationen beinhalten, muss eine Selektion der für den entsprechenden Parameter Informationen beinhaltenden Bereiche erfolgen. Ziel der Filterselektion ist es also, den überflüssigen Teil vom aussagekräftigen Teil abzutrennen.

Die Filterselektion der Foss- Software berechnet dabei mit Hilfe linearer Regression für jede Wellenzahl die quadrierten Steigungen zwischen Referenzdaten und den Spektraldaten. Die Konzentrationsänderung des entsprechenden Parameters bedingt eine umso stärkere Absorptionsänderung, je höher die Steigung der Geraden im Diagramm „Konzentration zu Absorption“ ist. Das Bestimmtheitsmaß zeigt die Intensität der Korrelation bei der entsprechenden Wellenzahl zwischen den Werten der Referenzanalytik und den Spektraldaten.

Auf der x- Achse der Abbildung 22 ist die Wellenzahl in  $[\text{cm}^{-1}]$  aufgetragen, auf der y- Achse das Bestimmtheitsmaß, ermittelt mit den Daten der Referenz dem Absorptionswert der jeweiligen Wellenzahl gegenübergestellt. Je höher der Wert des Bestimmtheitsmaßes desto relevanter ist die dazugehörige Wellenzahl in Bezug auf den entsprechenden Parameter.

Darüber hinaus ist auch die Empfindlichkeit an den entsprechenden Wellenlängen von Bedeutung. Sie geht aus dem Zusammenhang von Konzentration zu Absorptionsveränderung hervor und sollte möglichst groß sein, um auch geringe Konzentrationsveränderungen noch sicher und präzise erfassen zu können.



**Abb.22** Bestimmtheitsmaß (—) und Steigung (----) bei verschiedenen Wellenzahlen, Parameter Essigsäure, Wellenzahlbereiche der Wasserbanden nicht dargestellt

Selektiert werden nun die Wellenzahlen mit den höchsten Bestimmtheitsmaßen bei entsprechender Empfindlichkeit. Die Anzahl der Wellenzahlen, die ausgewählt werden, ist Parameter- abhängig. Eine Auswahl von 20 Punkten ist in der Regel ausreichend. [Otto 1997]

### 3.2.5 Integrierte Statistikmodule

#### 3.2.5.1 Partial Least Square Regression (PLS)

Mit Hilfe der PLS- Regression wird eine Gleichung berechnet, die den Zusammenhang zwischen den selektierten Wellenlängen bzw.

Wellenlängenbereichen und den ermittelten Daten der Referenzanalytik am besten beschreibt.

Am weitesten verbreitet sind die PCR (Principal component regression) sowie die PLSR (Partial least square regression), um rechnerisch den Zusammenhang zwischen Spektrum und Konzentration zu definieren. Gegenüber der MLR liefern PLSR und PCR speziell bei hoch miteinander korrelierten und redundanten Variablen bessere Ergebnisse. [Cozzolino 2009, Andersen 2002, Garrido Frenich 1999]

### **3.2.5.2 Kennwerte der Kalibrierung**

Zur Kalibrierung wird nach erfolgter Selektion der relevanten Wellenlängen mittels PLS eine Regressionsgleichung errechnet, die die bestmögliche Übereinstimmung der Referenzdaten mit den spektralen Informationen der FT-MIR Messung aufweist. Kenngrößen der Kalibration sind die Anzahl der verwendeten Wellenlängen (= Filter), der Messbereich der verwendeten Proben sowie der Median der Proben. Darüber hinaus erfolgt auch die Angabe des SEC, des Standardfehlers der Kalibrierung. Diese beschreibt dabei lediglich, wie gut die Kalibration an den entsprechenden Datensatz angepasst ist. Eine Beurteilung erstellter Kalibrationen allein auf Basis des SEC sollte stets kritisch betrachtet werden, da Aussagen hinsichtlich der Messung unbekannter Proben in der Regel nicht möglich sind. [Kramer 1998]

### **3.2.5.3 Kennwerte der Validierung**

Um die Qualität erstellter Kalibrationen objektiv einschätzen zu können, ist die Verwendung unabhängiger Proben zur Validierung notwendig. Wiederum erfolgt die Angabe des Messbereiches, darüber hinaus auch die Anzahl der eingesetzten Proben sowie des Mittelwertes und des Medians der Proben. Die Angabe des Bestimmtheitsmaßes  $R^2$  trifft eine Aussage über den Zusammenhang zwischen den Daten der Referenz und den mit FT-MIR ermittelten Werten. Ein hohes Bestimmtheitsmaß reicht jedoch nicht aus, um die Qualität einer Kalibration in Bezug auf die Vorhersage unbekannter Proben korrekt einschätzen zu können. [Patz 2004, Davies 2006] Weiterhin erfolgt die Angabe des RMSECV, des Standardfehlers der Kreuzvalidierung sowie des RMSEP, des Standardfehlers der Vorhersage sowie des Bias, der den systematischen Fehler beschreibt. Idealerweise wird bei der

Validierung ein vollkommen unabhängiger Datensatz verwendet, wie etwa Daten aus dem Folgejahrgang. Nur so lässt sich das Risiko minimieren, dass das Kalibrationsmodell zu gut an den Datensatz der Validierung angepasst ist und demzufolge der RMSEP ein zu optimistisches Bild ergibt.

Eine realistische Einschätzung der Qualität einer erstellten Kalibration sollte immer anhand des RMSEP auf Basis unabhängiger Daten erfolgen. [Kramer 1998] Der oftmals in der Literatur verwendete RMSECV lässt kein wirkliches Urteil insbesondere hinsichtlich der Robustheit erstellter Kalibrationen zu, so dass in dieser Arbeit vor allem ein mit unabhängigen Daten (in der Regel auf Basis des Folgejahrganges) ermittelter RMSEP verwendet wurde.

### 3.2.5.4 Wiederholbarkeit

Die Wiederholbarkeit der Messungen wird von der Foss- Software berechnet nach

$$= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{k_j} (x_i - \bar{x}_j)^2}{k_j - 1}} S_{rj}$$

mit  $i$  = Zahl der Wiederholungen,  $k_j$  = Anzahl der Beobachtungen in der Gruppe  $j$  und  $N$  = Anzahl der Proben

$$= \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^N S_{rj}^2}{N}} S_r$$

[Foss 2000]

### 3.2.5.5 Median

Bei Verteilungen, die nicht symmetrisch sind, kann es sinnvoll sein, anstelle des Mittelwertes den Median anzugeben. Bei einer sortierten Reihe von Messwerten ( $x_1 < x_2 < x_3 < \dots < x_n$ ) ist der Median der Wert, der in der Mitte liegt. Für ein gerades  $n$  ist der Median definiert nach

$$Median = \frac{x_{(n/2)} - x_{(n/2)+1}}{2}$$

Für ein ungerades n ist der Median definiert nach

$$Median = x_{(n+1)/2}$$

### 3.2.5.6 Bestimmtheitsmaß

Das Bestimmtheitsmaß beschreibt die Qualität des Zusammenhangs zwischen den Daten der Referenzanalytik und den mit FT-MIR ermittelten Werten. Würde man die Werte gegeneinander auftragen, so ergäbe sich im Idealfall eine Regressionsgerade mit  $y = x$ , einer Steigung von 1 und einem Achsenabschnitt 0. In diesem Falle wäre das Bestimmtheitsmaß 1,0. Je näher nun der ermittelte Wert an 1,0 liegt, desto geringer ist die Streubreite der Werte um die Regressionsgerade.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (x_{Ref_i} - x_{FTIR_i})^2}{\sum_{i=1}^n (x_{Ref_i} - \bar{x})^2}$$

mit  $\bar{x}$  = Mittelwert

Zu beachten ist jedoch, dass das Bestimmtheitsmaß in hohem Umfang von der Art des Datensatzes, insbesondere des Wertebereiches des Datensatzes, abhängig ist. Als alleinigem Kennwert ist dem Bestimmtheitsmaß keine Aussagekraft in Hinblick auf eine objektive Charakterisierung der Qualität einer Kalibration zuzuschreiben. [Davies 2006]

### 3.2.5.7 Standardfehler der Kalibrierung

Die Beschreibung einer Kalibrierung erfolgt oftmals mit dem Wert des SEC (Standard Error of Calibration). Der SEC berechnet sich wie folgt:

$$SEC = \sqrt{\frac{\sum (y - \bar{y})^2}{DF}}$$

mit  $\bar{y}$  = Wert der Vorhersage und DF = Freiheitsgrade; für PLS mit A Faktoren gilt

$$DF = n - (A + 1)$$

Es ist jedoch nicht möglich, allein aufgrund dieses Wertes die Güte einer Kalibrierung korrekt abzuschätzen. Ein niedriger SEC zeigt lediglich, dass die Kalibration den Kalibrationsdatensatz gut repräsentiert. Die Gefahr des overfittings kann allein anhand des SEC nicht korrekt eingeschätzt werden. Sinnvoller ist deshalb die Betrachtung der Kennwerte RMSECV und RMSEP. [Kramer 1998]

### 3.2.5.8 Standardfehler der Kreuzvalidierung

Um die Qualität einer Kalibration einzuschätzen, wird häufig der RMSECV angegeben. Er basiert auf der Berechnung der Wurzel der Quadratsumme aller Differenzen zwischen Referenz und FT-MIR nach

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{Ref_i} - x_{FTIR_i})^2}{n-1}}$$

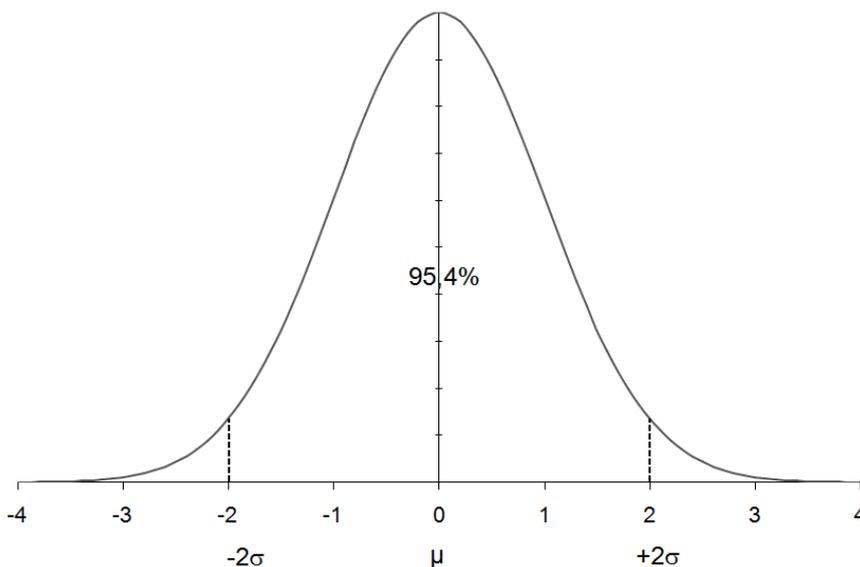
Jeder einzelne Wert wird dabei einmal aus dem Kalibrationsmodell entfernt und auf Basis einer neuen Kalibration mit den verbliebenen Werten neu berechnet. Dieses Vorgehen wird für alle Proben des Datensatzes wiederholt und der mittlere Fehler berechnet. Im konkreten Fall wird durch die Foss- Software der Datensatz in vier Teile aufgeteilt, wobei je ein Viertel der Validierung und drei Viertel der Kalibrierung dient. Diese Vorgehensweise wird dreimal wiederholt, bis jedes Viertel einmal zur Validierung verwendet worden ist. Die Ergebnisse der Validierung werden anschließend gemittelt und dem Anwender als RMSECV dargestellt. [Foss 2000]

### 3.2.5.9 Standardfehler der Vorhersage

Ein wirklich objektives Bild über die Qualität einer bestehenden Kalibration erhält man durch Validierung mit einem unabhängigen Datensatz. Auch ein RMSECV muss kritisch betrachtet werden, da die verwendeten Datensätze oftmals miteinander „verwandte“ Proben beinhalten, die sich mehr oder weniger ähnlich sind. Es ist offensichtlich, dass eine Kreuzvalidierung mittels One-Leave-Out Verfahren zu besseren Resultaten (in Form von niedrigeren RMSECV) führt als eine Validierung

mit einem vollständig unabhängigen Datensatz. Die Berechnung des RMSEP erfolgt analog zum RMSECV.

Trägt man die Verteilung der Differenzen zwischen den mit FT-MIR ermittelten Werten und den Daten der Referenzanalytik auf, ergibt sich theoretisch eine Gauss'sche Normalverteilung. Der Bereich  $\pm 1\sigma$  wird mit einer statistischen Sicherheit von 68,3 % nicht überschritten,  $\pm 2\sigma$  mit einer statistischen Sicherheit von 95,4 % und  $\pm 3\sigma$  mit einer statistischen Sicherheit von 99,7 %. Demzufolge liegen 68,3 % der Differenzen zwischen Referenz und FT-MIR unterhalb des Wertes des RMSEP. Da über 95 % der Abweichungen innerhalb von  $\pm 2\sigma$  liegen, scheint dieser Wert geeignet, die tatsächliche Qualität einer Kalibration objektiv abzuschätzen. [Gottwald 1997]



**Abb. 23** Graph der Wahrscheinlichkeitsdichte nach Gauss mit  $\mu$  = Mittelwert und  $\sigma$  = Standardabweichung [Gottwald 1997]

### 3.2.5.10 Systematische Abweichung Bias

Der Bias ist definiert als mittlere Differenz zwischen den Werten der Referenz und den mit FT-MIR ermittelten Werten.

$$Bias = \frac{\sum_{i=1}^n (x_{Ref_i} - x_{FTIR_i})}{n}$$

Im Idealfall beträgt der Bias null. Eine Korrektur ist nicht notwendig, solange der Bias das 0,3 - 0,5fache des Standardfehlers nicht übersteigt. [Baltes 2004]

### **3.2.5.11 Slope Intercept**

Unter Slope versteht man die Steigung ( $m$ ) der Regressionsgeraden  $y = mx + b$ , der Intercept ist entsprechend der Achsenabschnitt ( $b$ ). In der zweistufigen Kalibrierung der Foss FT- MIR Geräte ist nach der Grundkalibrierung mittels PLS eine individuelle Anpassung durch eine Slope/Intercept Korrektur vorgesehen. Diese dient dazu, mögliche individuelle (aber dennoch systematische) Abweichungen zu kompensieren, was über eine entsprechende Modifikation von Achsenabschnitt und Steigung der Kalibration des jeweiligen Parameters erfolgen kann. Beim Übertragen von Kalibrationen zwischen Geräten kann eine Anpassung mittels Slope/Intercept gerätespezifische Unterschiede minimieren. [Foss 2000]

## **3.3 Weiterführende statistische Untersuchungen**

### **3.3.1 Hauptkomponentenanalyse**

Ziel der Hauptkomponentenanalyse ist es, mit Hilfe einer Datenreduktion Zusammenhänge zwischen Parametern und Strukturen oder Gruppierung von Einzelproben zu visualisieren. Hierzu werden die Daten eines Datensatzes zuerst einer Normierung unterzogen, um im zweiten Schritt eine Korrelationsmatrix zwischen den verschiedenen Variablen erstellen zu können. Als Ergebnis erhält man eine mehrdimensionale Matrix, in welcher die Variablen mittels Koordinaten dargestellt werden, wobei diese als „Loading“ bezeichnet werden. Je höher die Loadings für eine einzelne Variable des entsprechenden Faktors ausfallen, desto stärker ist der Einfluss des jeweiligen Parameters bzw. die Korrelation des Parameters mit dem Faktor. Zeigen die Parameter ähnliche Loadings, so sind sie auch untereinander korreliert. Bei Winkeln von  $90^\circ$  besteht keine Korrelation, bei Winkeln von  $180^\circ$ , also gegenüberliegenden Parametern, besteht eine hohe negative Korrelation. Eine weitere Variante ist die Darstellung von Einzelproben, auch Scores genannt, in diesem Koordinatensystem. Hierdurch lassen sich Homogenität oder

Differenzierbarkeit von Einzelproben in Bezug auf die entsprechenden Faktoren anschaulich darstellen. [Kos 2003]

Für die Durchführung der Hauptkomponentenanalysen wurde die Software „Statistica® ´99 Edition“ (StatSoft Inc., Tulsa, USA) verwendet.

### **3.3.2 Differenzierung mittels t-Test**

Mit Hilfe des t-Tests lassen sich Mittelwerte zweier Datenreihen auf signifikante Unterschiede analysieren. Grundvoraussetzung ist zum einen eine Normalverteilung der Daten, zum anderen gleiche Varianzen. Die ermittelten p- Werte geben dabei die Wahrscheinlichkeit an, dass die Mittelwerte trotz nicht vorhandener Differenzen als voneinander verschieden beurteilt werden. Dabei gilt eine Irrtumswahrscheinlichkeit unter 5 % ( $p < 0,05 = *$ ) als signifikant, unter 1 % ( $p < 0,01 = **$ ) als hoch signifikant und unter 0,1 % ( $p < 0,001 = ***$ ) als höchst signifikant.

Die Berechnung der p- Werte erfolgte ebenfalls mit der Software „Statistica® ´99 Edition“ (StatSoft Inc., Tulsa, USA).

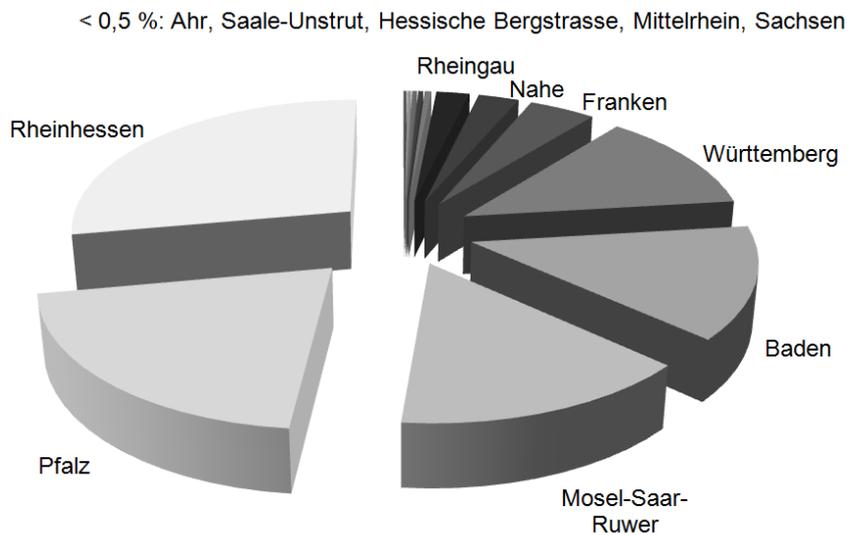
## **3.4 Untersuchungsmaterial**

### **3.4.1 Charakterisierung des Anbaugebietes (Pfalz)**

Das Anbaugebiet Pfalz umfasste in 2005 eine Gesamtanbaufläche von insgesamt 23.363 Hektar.

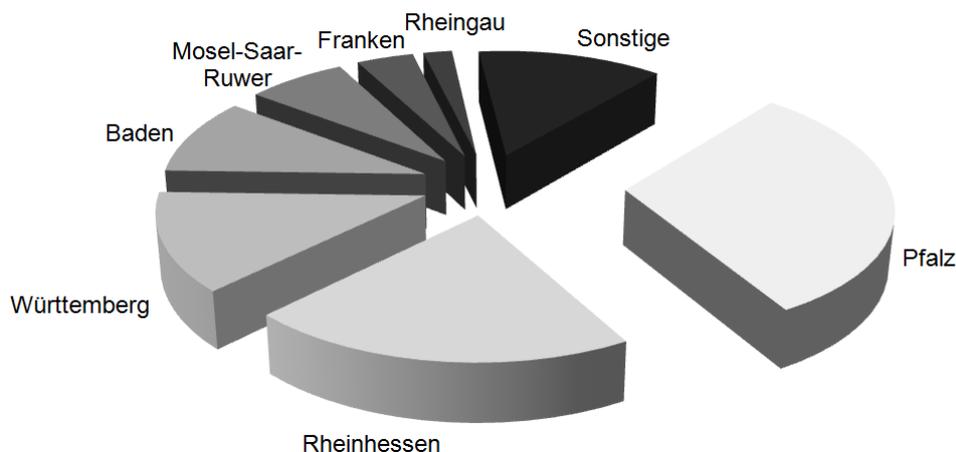
Die gesamte Weinproduktion des Anbaugebietes Pfalz im Jahr 2005 betrug 1.884.891 Hektoliter.

Der Anteil an der gesamtdeutschen Weinproduktion 2005 belief sich demzufolge auf 20,6 %, womit das Anbaugebiet Pfalz hinter dem Anbaugebiet Rheinhessen (27,9 %) und vor dem Anbaugebiet Mosel-Saar-Ruwer (14,8 %) den zweiten Rang belegt. Betrachtet man die Verteilung der Marktanteile (Deutscher Handel) der Anbaugebiete in 2005, so liegt das Anbaugebiet Pfalz mit 31 % klar an der Spitze.



**Abb. 24** Weinerzeugung 2005 nach Anbaugebieten [Deutsches Weininstitut 2005]

Das Anbaugebiet Rheinhausen besitzt trotz der größeren absolut erzeugten Menge lediglich einen Marktanteil von 21 %.



**Abb. 25** Marktanteil Handel 2005 (ohne Direktbezug von Winzern und Genossenschaften) [Deutsches Weininstitut 2005]

Auf Basis dieser Daten ist das Anbaugebiet Pfalz, neben dem Anbaugebiet Rheinhausen, als das wichtigste Anbaugebiet Deutschlands zu charakterisieren.

Bezüglich der Rebsortenverteilung des Anbaugebietes Pfalz ist die Rebsorte Riesling klar dominierend. Im Vergleich zur nächsten bedeutenden weißen Rebsorte, in diesem Fall Müller-Thurgau, umfasst der Anteil an Rebfläche mehr als das Doppelte.

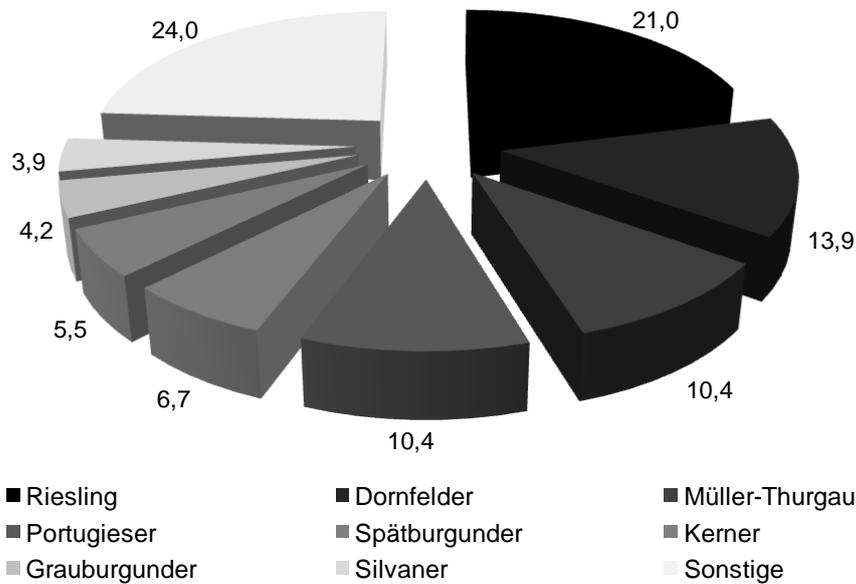


Abb. 26 Pfalz 2005: Rebsortenverteilung nach Rebfläche in % [Deutsches Weininstitut 2005]

Hinsichtlich der roten Rebsorten ist Dornfelder als bedeutendste Sorte zu charakterisieren, gefolgt von Portugieser und Spätburgunder.

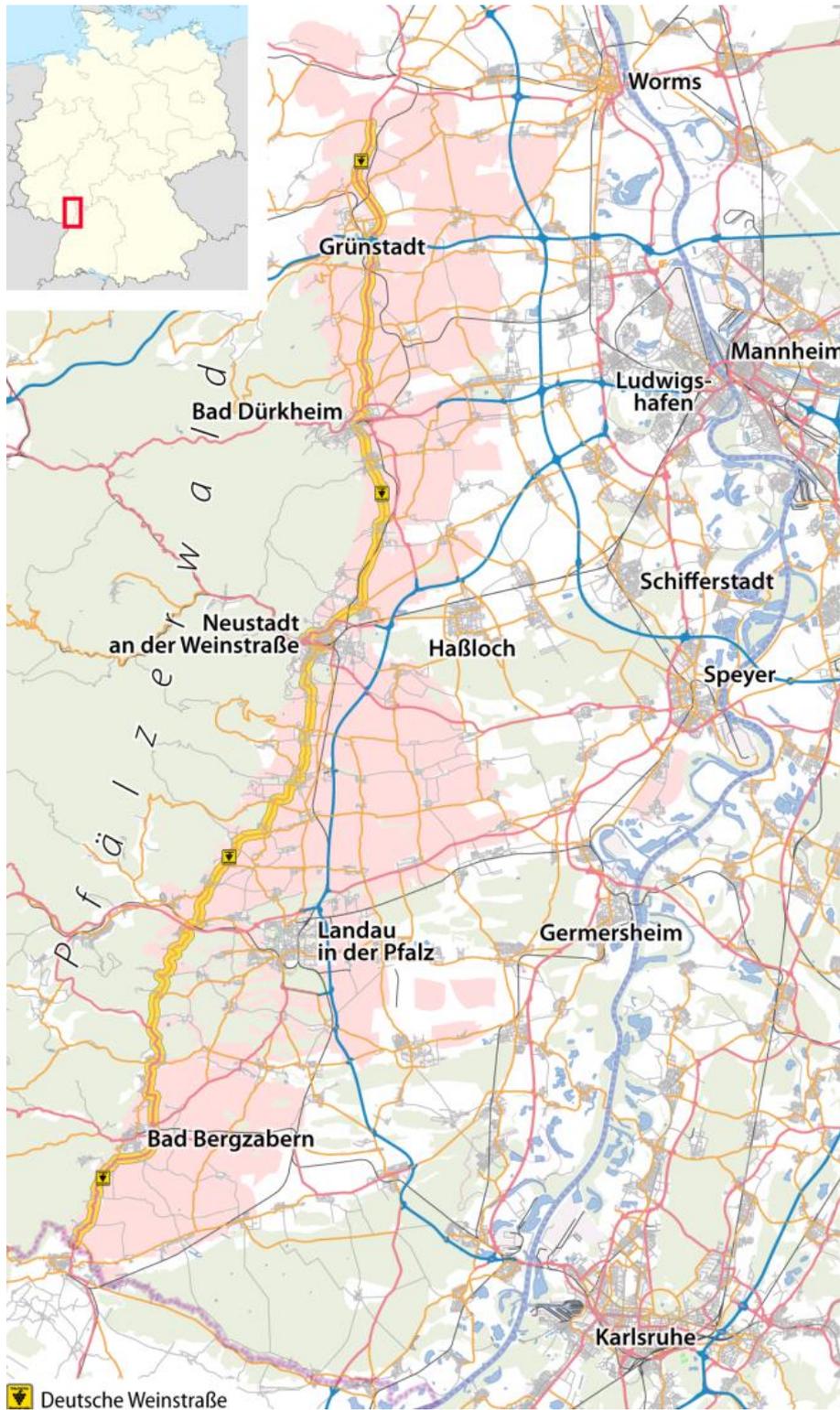
### 3.4.2 Charakterisierung der Probenzusammensetzung

Proben der Reifemessung wurden auf die Majorkomponenten hin untersucht. Zur Reifemessung gelangten die häufigsten Rebsorten des Anbaugebiets Pfalz.

Die Proben der Reifemessung wurden für einen Untersuchungszeitraum von 12 Wochen, jeweils umgehend nach Probenahme, auf folgende Parameter hin untersucht: Mostgewicht, pH- Wert, titrierbare Gesamtsäure sowie Weinsäure und Äpfelsäure. Näheres zu der Durchführung der Referenzuntersuchungen Kapitel 3.4.6.3 zu entnehmen.

#### 3.4.2.1 Regionale Charakterisierung

Regional gliedern sich die Ursprungsorte der Proben der Reifemessung in vier Gebiete: Grünstadt, Bad Bergzabern, Edenkoben/Landau sowie Neustadt/Bad Dürkheim.



**Abb. 27** Anbaugebiet Pfalz<sup>1</sup>

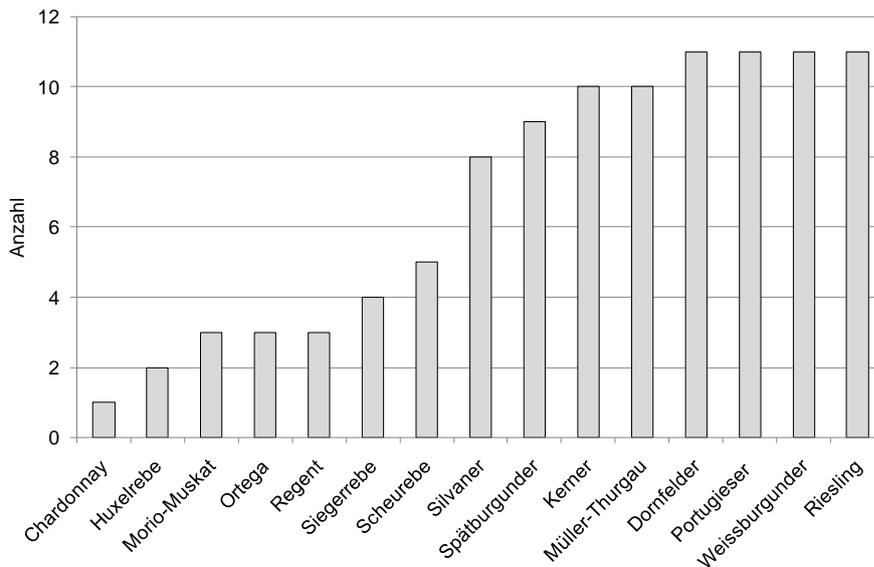
Die exakte Zusammensetzung dieser Proben ist nachfolgender Tabelle zu entnehmen.

<sup>1</sup> Bildnachweis: Maximilian Dörrbecker, Wikimedia Commons, lizenziert unter CreativeCommons-Lizenz by-sa-2.0-de

**Tab. 9** Zusammensetzung der Reifeverlaufproben

Raum	Rebsorte	Anzahl	Raum	Rebsorte	Anzahl	
Grünstadt	Siegerrebe	1	Bad Dürkheim/ Neustadt	Chardonnay	1	
	Ortega	1		Huxelrebe	1	
	Dornfelder	2		Regent	1	
	Kerner	2		Scheurebe	1	
	Müller-Thurgau	2		Siegerrebe	1	
	Portugieser	2		Bacchus	2	
	Riesling	2		Kerner	2	
	Scheurebe	2		Müller-Thurgau	2	
	Silvaner	2		Ortega	2	
	Spätburgunder	2		Silvaner	2	
	Weissburgunder	2		Spätburgunder	2	
Bad	Scheurebe	1	Edenkoben/ Landau	Dornfelder	3	
				Portugieser	3	
Bergzabern	Morio-Muskat	2		Weissburgunder	3	
	Regent	2		Riesling	4	
	Siegerrebe	2		Morio-Muskat	1	
	Silvaner	2			Huxelrebe	1
	Spätburgunder	2			Scheurebe	1
	Dornfelder	3			Kerner	2
	Kerner	4			Müller-Thurgau	2
	Müller-Thurgau	4			Portugieser	2
	Portugieser	4			Riesling	2
	Riesling	4	Silvaner		2	
Weissburgunder	4	Weissburgunder	2			
			Dornfelder		3	
			Spätburgunder	3		

Die Rebsorten Portugieser, Dornfelder und Riesling sind jeweils mit 11 Proben vertreten. Die für die Pfalz wichtigsten Rebsorten sind also am stärksten repräsentiert. Darüber hinaus sind ebenfalls 11 Partien Weissburgunder enthalten, Spätburgunder, Müller- Thurgau und Kerner gehen mit jeweils 9 bzw. 10 Partien ein.



**Abb. 28** Rebsortenverteilung der Reifmessungen 2001 – 2004 (Kalibration/Validierung)

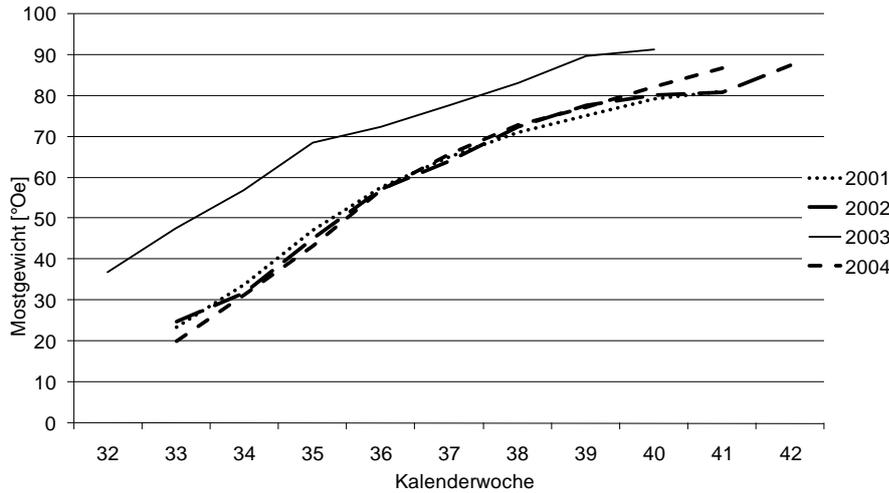
Des Weiteren sind auch Rebsorten wie Regent oder Chardonnay vertreten, die für das Anbaugebiet Pfalz eine eher geringe Bedeutung einnehmen.

Darüber hinaus wurden auch Proben verschiedener lokaler Genossenschaften (z.B. Winzergenossenschaft Leiningerland, Grünstadt; Winzergenossenschaft Vier Jahreszeiten, Bad Dürkheim; Weinkellerei Lorch, Bad Bergzabern; EZG Altes Schlössel, St. Martin; Winzergenossenschaft Edenkoben eG; Wein- und Sektkellerei Holz- Weisbrodt, Weisenheim am Berg; Winzergenossenschaft Weinbiet, Neustadt-Mußbach) analysiert.

### 3.4.2.2 Jahrgangsspezifische Charakterisierung

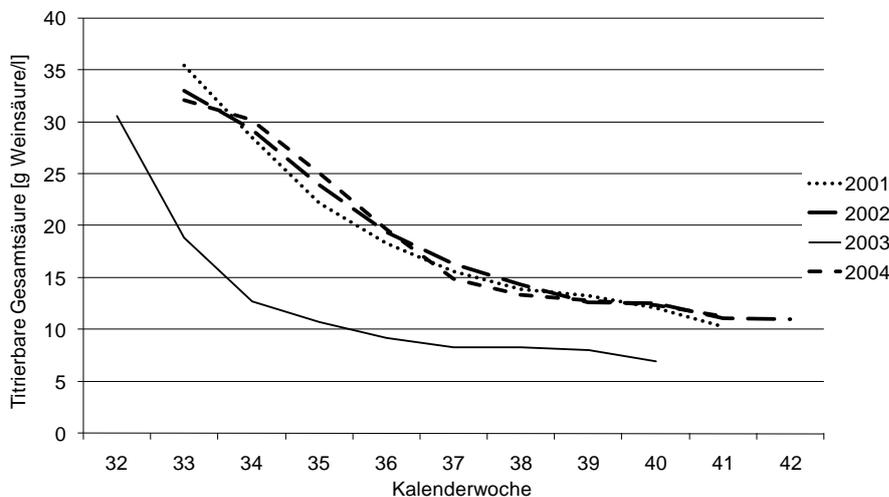
Die jeweils erste Reifemessung eines jeden Jahrganges erfolgte in den Kalenderwochen 31 bis 33, die letzte Reifemessung in Kalenderwoche 41 bis 43. Die unterschiedlichen Start- bzw. Endpunkte waren durch die verschiedenen Reifefortschritte des jeweiligen Jahrgangs bedingt. Die Untersuchung der Proben erfolgte im Wochenrhythmus. Es wurden nicht alle Proben zu allen Terminen untersucht, sondern nur die Partien, die noch nicht gelesen waren, so dass sich der Probenumfang im Verlauf der Reifemessung entsprechend reduzierte.

Von den untersuchten Jahrgängen ist insbesondere der des Jahres 2003 hervorzuheben.



**Abb. 29** Vergleich der Jahrgänge 2001 bis 2004, Darstellung der Wochenmittelwerte der Rebsorte Riesling, Parameter Mostgewicht

Witterungsbedingt zeigte dieser Jahrgang einen erheblichen Reifevorsprung, aber auch eine deutliche Reduzierung der Gehalte an titrierbarer Gesamtsäure, teilweise bis auf unter 6 g/l für Rieslingproben. Die Jahrgänge 2001, 2002 sowie 2004 sind dagegen in ihrer Reifeentwicklung als eher unauffällig einzustufen.



**Abb. 30** Vergleich der Jahrgänge 2001 bis 2004, Darstellung der Wochenmittelwerte der Rebsorte Riesling, Parameter titrierbare Gesamtsäure

Der Anteil der verschiedenen Jahrgänge am gesamten Datensatz ist für die Jahrgänge 2002 – 2004 in etwa identisch, so dass jeder Jahrgang gleich stark Gewichtung findet.

Um nicht nur die Majorkomponenten der „gesunden“ Proben kalibrieren zu können, wurden auch Proben mit Botrytisinfektion bzw. anderen Infektionsarten untersucht. Diese wurden zum Teil aktiv am Stock infiziert, zum überwiegenden Teil aber in der

Region Pfalz selbst gelesen bzw. von den kooperierenden Betrieben zur Verfügung gestellt. Die Art und Häufigkeit der mit einer Infektion versehenen Traubenproben war durch den besonders warmen und trockenen Jahrgang 2003 ungleich den Jahrgängen 2001, 2002 und 2004. Speziell bedingt durch die extremen Temperaturen in 2003 konnten nur wenige Proben mit erhöhten Gehalten an flüchtiger Säure oder Glukonsäure gewonnen werden.

### **3.4.3 Ringversuche**

#### **3.4.3.1 Allgemeine Einführung**

Um die Leistungsfähigkeit wie auch die Umsetzbarkeit einer analytischen Methode objektiv einschätzen zu können, sollten Bedingungen, wie sie bei der Anwendung vor Ort tatsächlich vorherrschen, möglichst genau nachgestellt werden und Analysen auf Messgeräten unterschiedlicher Standorte bzw. Anwender verwendet werden. Als Goldstandard hierfür bieten sich Ringversuche an. Diese dienen, insbesondere auch bei Akkreditierungen von Methoden nach EN ISO 17025, als Beleg, qualitativ hochwertige Ergebnisse zu erzielen. [EN 2005] Die nachfolgend dargestellten Ringversuche wurden in den Jahren 2007/2011/2012 durchgeführt; Initiator wie auch Koordinator war in 2007 die Felsengartenkellerei Besigheim, in 2011/2012 das DLR Rheinpfalz (mit Unterstützung der Firma Foss). Ziel war es dabei, dem Anwender der Technik Rechtssicherheit zu verschaffen – insbesondere auch in Hinblick auf mögliche rechtliche Auseinandersetzungen, wie sie beispielsweise zwischen Mitgliedern und der jeweiligen Genossenschaft auftreten können. Das sehr hohe Interesse der Endanwender an der FT-MIR Technologie zeigt sich unter anderem auch dergestalt, dass in 2011/2012 jeweils mehr als 30 Teilnehmer für die Ringversuche gewonnen werden konnten, obwohl von den Teilnehmern ein entsprechendes Teilnahme- Entgelt entrichtet werden musste. Die FT-MIR Technik ist demzufolge in der Anwendung sowohl verbreitet (aktuelle Übersicht aller Anwender der FT-MIR Technologie für den Most/Weinbereich in D/AT siehe Anhang), als auch anerkannt. Dies trifft nachweislich nicht nur für die Untersuchung von Weinen zu, für die die Technik (mit anderer Kalibrierung – siehe hierzu auch Absatz 2.2.6) bereits seit längerer Zeit erfolgreich eingesetzt wird, sondern auch für

die Analyse von Traubenmost, etwa um diese Daten nachfolgend als Basis der Entgeltzahlungen heranzuziehen. [Patz 2004, Blicke 2005, Cozzolino 2009a]

### 3.4.3.2 Bewertung mittels Z-Score

Um die Ergebnisse der an Ringversuch teilnehmenden Parteien untereinander vergleichbar zu machen, aber auch um unterschiedliche Ringversuche miteinander vergleichen zu können, wird im Allgemeinen der sogenannte Z-Score herangezogen.

$$z = (x - x_a) / \sigma_p$$

mit  $x$  = Messwerte des Teilnehmers,  $x_a$  entspricht hierbei dem Zielwert, also dem Wert, der näherungsweise dem „wahren Wert“ entspricht, und  $\sigma_p$  als Vergleichs- oder Zielstandardabweichung. [Thompson 2006]

Diese Zielstandardabweichung kann entweder a priori als feste Größe (beispielsweise 10%) festgelegt werden, oder alternativ auf Basis der in Ringversuchen ermittelten Kenndaten bzw. der Methode nach Horwitz [Horwitz 1983] vorgegeben werden. Im vorliegenden Fall orientieren sich die Zielstandardabweichungen unter anderem an den Daten der Methodvalidierung, die im Zuge der Akkreditierung der entsprechenden Methoden am DLR Rheinpfalz ermittelt wurden.

Die individuellen Werte des Z-Score sind dabei wie folgt zu interpretieren:

- Als Idealwert ist ein Z- Score von 0,0 anzusehen
- In der Regel liegen 95 % aller Z- Scores in einem Bereich von +/- 2,0; dieser Wertebereich gilt als akzeptabel bzw. ausreichend.
- Etwa 5 % aller Z- Scores liegen in der Regel im Bereich zwischen +2,0 bis +3,0 bzw. -2,0 bis -3,0 und werden als fragwürdig bezeichnet. Unmittelbare Handlungen sind bei vereinzeltm Auftreten nicht erforderlich.
- Ein Z- Score von > +/- 3,0 ist als nicht ausreichend zu bewerten; es wird empfohlen, den Grund für die Abweichung zu prüfen und die Untersuchungsmethode einer umfassenden Evaluierung zu unterziehen. [Thompson 2006, Van der Heyden 2007]

Eine Gesamteinschätzung, ob der Ringversuch per se für den jeweils untersuchten Parameter als erfolgreich zu charakterisieren ist, kann auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen. Neben dem Kriterium, dass der ermittelte Z- Score im Mittel einen Wert von  $> |2|$  nicht überschreiten sollte, sollten maximal 22,2% der Ergebnisse als Ausreißer ausgeschlossen werden [Horwitz 1988, Ristow 2003, OIV 2005]. Ein solcher Ausschluss extremer Ausreißer kann erfolgen, wenn etwa der jeweilige Wert um mehr als  $\pm 50\%$  vom Median abweicht oder die Zielstandardabweichung des Teilnehmers für den jeweiligen Parameter um mehr als das Fünffache überschritten ist. [Thompson 2006, Ristow 2003] In vorliegender Arbeit wurden Daten mit einem Z- Score  $> |5|$  als Ausreißer aus dem jeweiligen Datensatz entfernt. Alle weitergehenden Betrachtungen basieren auf einem entsprechend reduzierten Datensatz, wie etwa die Berechnung des Anteil an Proben mit einem Z- Score  $> |3|$ . Zusätzlich kann der Quotient aus der Standardabweichung der Teilnehmer und der Zielstandardabweichung als Erfolgskriterium herangezogen werden. Dieser (auch als HORRAT- Wert bezeichnete) Quotient sollte maximal einem Wert von  $\leq 2,0$  bzw. idealerweise  $\leq 1,5$  erreichen. [Van der Heyden 2007, Ristow 2012]

### 3.4.4 Probenaufarbeitung Reifemessung/Validierung

Die Proben wurden von Hand abgebeert und mit Hilfe eines Stabmixers, welcher die Kerne nicht zerstört, eingemaischt. Anschließend wurde die Maische mit einer Kartoffelpresse abgepresst und der Saft durch Zentrifugation für 15 min bei 8000 rpm (Zentrifuge Sorvall RC 2 B) geklärt.

Für die Validierung des Gesundheitsindex wurde eine spezielle Aufarbeitung entwickelt.



**Abb. 31** Aufarbeitungsschema zur Validierung des Gesundheitsindex

Nach der manuellen Trennung gesunder und fauler Beeren aus einer Vielzahl von Traubenproben wurden diese analog der normalen Probenaufarbeitung separat

aufgearbeitet. Über den variablen Verschnitt beider Partien konnte nun ein exakter prozentualer Infektionsgrad in den resultierenden Mostproben eingestellt werden.

### **3.4.5 Probenaufarbeitung/Ablauf Ringversuche 2011/2012**

Lesegut mit einer Chargengröße von je 25 kg Trauben wurde abgepresst, anschließend geschwefelt und mittels Zentrifugation geklärt. Jeweils 100 ml wurden in entsprechende Probenfläschchen abgefüllt, zur Stabilisierung mit Natriumazid sowie Velcorin (Dimethyldicarbonat) versetzt und nachfolgend an die Teilnehmer des Ringversuches versandt.

Um nicht nur die Majorkomponenten einer entsprechenden Validierung unterziehen zu können, sondern auch für die Minorkomponenten eine ausreichende Anzahl von 0 verschiedener Messwerte zu erhalten, wurde ein Teil des Lesegutes im Jahr 2012 mit typischen Fäulnis- Erregern inokuliert. Hierzu wurden die Beeren nach der Lese gezielt mit einem Nadelhandschuh verletzt und anschließend mit einer Mischung einer Sporensuspension aus *Botrytis cinerea* sowie *Hanseniaspora uvarum* (*Kloeckera apiculata*) behandelt. Nach zwei Wochen Inkubationszeit in einer Klimakammer bei 20°C wurden die Trauben definiert mit nicht infizierten Trauben rückverschnitten.

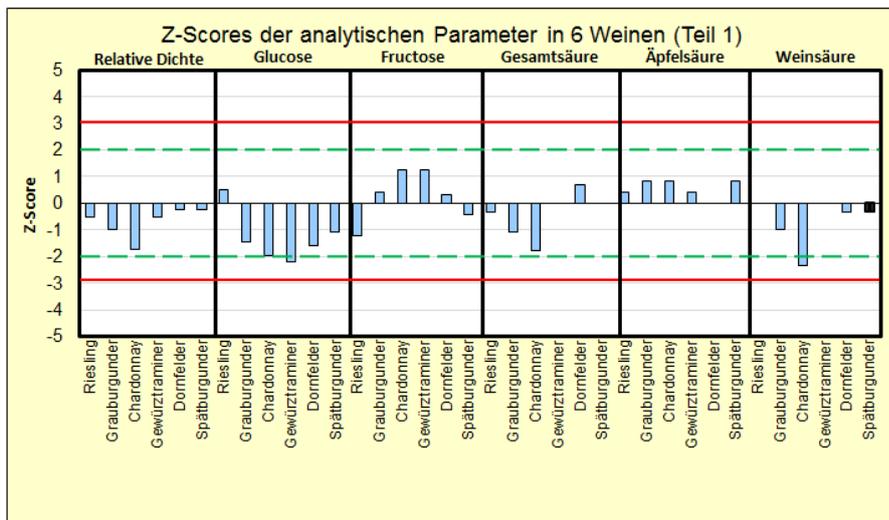
Im Jahr 2011 wurde für die Überprüfung der erfolgten Slope/Intercept Korrektur lediglich bei einer Rebsorte (Weißburgunder) eine Differenzierung in gesund/faul vorgenommen, wohingegen in 2012 ein Anteil von 50% der Proben zur Überprüfung der erfolgten Slope/Intercept Korrektur signifikante Anteile an faulem Lesegut aufwiesen. Demzufolge musste von einer detaillierten Überprüfung der Kalibration der Minorkomponenten in 2011 abgesehen werden.

Verbunden mit der Messung der Proben vor Ort war jeweils auch eine kurze Einschulung der Teilnehmer, wie die Messung durchzuführen ist. Insgesamt wurden in der ersten Runde an 32 Teilnehmer je 15 Moste unterschiedlicher Rebsorten ausgegeben. Anhand der Messdaten dieser Proben wurde eine individuelle Slope/Intercept Korrektur der Grundkalibration vorgenommen. Der Erfolg dieser Anpassung/modifizierten Kalibration wurde innerhalb von 14 Tagen anhand 6 weiterer Proben nachfolgend angeführter Rebsorten verifiziert.

**Tab. 10** Rebsorten des Ringversuchs 2012

- Riesling
- Grauburgunder
- Gewürztraminer
- Dornfelder
- Chardonnay
- Spätburgunder

Alle Teilnehmer erhielten ein Anschreiben, in welchem nochmals detailliert auf die Vorgehensweise eingegangen wurde. Dem Anschreiben wurde die jeweils individuelle Auswertung des Ringversuches in Form der Darstellung in Abbildung 32 beigefügt.



**Abb.32** Beispiel der an die Teilnehmer übermittelten individuellen Ringversuchs- Ergebnisse

Ebenso wurden die Teilnehmer auch darauf hingewiesen, wie die Werte für den Z-Score zu interpretieren sind. Bei Betragswerten des Z-Scores unter 2 wurde die Teilnahme für den jeweiligen Parameter als erfolgreich bewertet, für Betragswerte zwischen 2 und 3 wurde eine Kontaktaufnahme zum zuständigen Servicetechniker sowie die Überprüfung der Analytik empfohlen. Bei Betragswerten des Z- Score größer 3 war die Teilnahme für den Parameter als nicht erfolgreich zu bewerten.

### **3.4.6 Referenzmethoden der Kalibrations- / Validierproben**

#### **3.4.6.1 Überblick der Referenzmethoden zur Bestimmung der hefeverwertbaren Stickstoffkomponenten**

Für die Untersuchung der Stickstoffkomponenten stehen zahlreiche Referenzmethoden zur Auswahl. Mit dem größten Informationsgehalt bietet sicherlich die Analyse der Aminosäuren mittels HPLC. Diese Methode ist meist noch mit einem Derivatisierungsschritt verbunden, um die per se UV-inaktiven Aminosäuren mittels UV/Vis Detektion erfassen zu können. Nachteil dieser Methode ist der hohe Zeit- und Materialaufwand.

Von der Untersuchung der Formolzahl wurde in Anbetracht der Belastung für Umwelt und Personal durch das zum Einsatz kommende Formaldehyd Abstand genommen. Die Methode der Analyse mittels Ninhydrin zeigte eine sehr hohe Anfälligkeit für Störungen, da diese Methode extrem empfindlich ist und somit hohe Verdünnungen der Proben sowie sehr akkurates Vorgehen verlangt. Des Weiteren ermöglicht der erhebliche zeitliche Aufwand dieser Methode nur die Untersuchung einer relativ geringen Probenanzahl. Die Verwendung des sog. FernN- Tests (Erbslöh Geisenheim) kam aufgrund eingeschränkter Verfügbarkeit nicht in Frage. Darüber hinaus wird bei dieser Untersuchung lediglich der Gehalt an Arginin bestimmt. Arginin ist in der Regel die Hauptaminosäure in Trauben, doch kann ihr Anteil am gesamten Aminosäurepool in recht breiten Grenzen schwanken [Würdig 1989, Hernandez-Orte 1999], so dass es fragwürdig erscheint, allein aufgrund des Arginingehaltes die Stickstoffversorgung der Hefe korrekt einzuschätzen. Der Test zur manuellen Bestimmung mittels Photometer ist inzwischen nicht mehr erhältlich. Er wurde ersetzt bzw. übertragen auf das sog. EasyLab (Erbslöh, Geisenheim) System, welchem allerdings eine identische Reaktion (Arginasereaktion) zu Grunde liegen dürfte.

Als Referenzverfahren kam deshalb einerseits der enzymatische Test auf Ammonium (R- Biopharm) für die Bestimmung des Ammoniumgehaltes zum Einsatz, da natürlich nicht nur Aminosäuren von der Hefe als Stickstoffquelle verwertet werden können. Darüber hinaus wurden die Proben nach der Methode von Butzke analysiert, um auch den hefeverwertbaren Aminostickstoff zu erfassen [Dukes 1998]. Hierbei werden die primären Aminogruppen mit einem Reagenzgemisch aus N-

Ortho-Phtalsäuredialdehyd (OPA) sowie N-Acetylcystein zu einem farbigen Isoindolderivat umgesetzt. Dieses ist stabil und kann bei 335 nm photometrisch detektiert werden. Prolin, als für die Hefe nicht verwertbare Stickstoffquelle, wird dabei nicht umgesetzt. Beide Nachweismethoden wurden anfangs manuell durchgeführt, später jedoch analog den oben genannten enzymatischen Bestimmungen auf einen Random Access Analyseautomaten (Konelab 20i, Thermo Fisher) übertragen.

Das N-OPA Nachweisverfahren konnte bereits erfolgreich automatisiert werden: Muik, Edelmann Lendl et al entwickelten eine Methode, welche auf oben beschriebener Reaktion basiert. Diese Methode zeigte, dass die Nachweisreaktion mit N-OPA reproduzierbar und auf SIA übertragbar ist. Dabei erwiesen sich die mit SIA ermittelten Ergebnisse als vergleichbar mit der Referenzmethode (HPLC mit post-column Ninhydrin-Derivatisierung und Detektion bei 570 nm). [Muik 2002]

Auch Untersuchungen von Filipe-Ribeiro et al. belegen die gute Reproduzierbarkeit der NOPA- Methode nach Butzke im Vergleich zu einer Bestimmung mittels HPLC oder etwa der Ninhydrin- Methode. Dabei werden lediglich 3,5 % des vorhandenen Ammoniumgehaltes mit der NOPA- Methode mit erfasst. Signifikante Unterschiede zwischen den untersuchten Nachweismethoden (HPLC, FAN, Formoltitration, NOPA) konnten nicht nachgewiesen werden. [Filipe-Ribeiro 2007]

Im Rahmen einer Laborvergleichsuntersuchung (Daten nicht veröffentlicht) des WBI Freiburg mit 6 konservierten Most- bzw. Weinproben unter der Mitführung eines Standards lagen die relativen Standardabweichungen für die realen Proben zwischen 2,9 % und 8,5 %. Lediglich die relative Standardabweichung eines mitgeführten Standards war mit 33,8 % deutlich erhöht. Dies ist darauf zurückzuführen, dass dieser Standard nur eine sehr geringe Konzentration an hefeverwertbarem Aminostickstoff (8 mg/l) aufwies und somit als nicht repräsentativ für reale Proben anzusehen ist.

### **3.4.6.2 Bestimmung des hefeverwertbaren Aminostickstoffs nach Butzke (N-OPA)**

Vor Bestimmung der hefeverwertbaren Aminostickstoffs wird der Most durch Zentrifugation oder Filtration geklärt. Zum Einsatz kommen zwei Reaktionslösungen. Zur Herstellung von Lösung 1 löst man 671 mg OPA (Ortho-Phtaldialdehyd) in 100

ml Ethanol (95 % Vol.), diese Lösung wird in einen 1000 ml Kolben überführt, welcher eine wässrige Lösung mit 3,837g NaOH, 8,468g Borsäure sowie 0,816g NAC (N-Acetyl-L-Cystein) enthält. Mittels destilliertem Wasser wird anschließend auf 1000 ml aufgefüllt. Lösung 2 besteht aus der gleichen Menge Ethanol, allerdings ohne den Zusatz an OPA, die ebenfalls einer Lösung von NaOH, Borsäure sowie NAC zugesetzt und auf 1000 ml aufgefüllt wird. Beide Lösungen werden wöchentlich frisch hergestellt und bei Nichtgebrauch im Kühlschrank gelagert.

In einer UV- durchlässigen Standardküvette werden 3 ml der Lösung 1 zusammen mit 50 µl dest. Wasser gemischt und bei 335 nm nach 10 min spektralphotometrisch vermessen. Dieser Messwert dient zum Nullabgleich des Photometers. Als Probenblank werden 3 ml Lösung 2 mit 50 µl Probe vermischt und bei 335 nm vermessen, als Probe 3 ml Lösung 1 mit 50 µl Traubenmost.

Mit Hilfe einer 10 mM Isoleucinlösung wird durch Verdünnen eine Standardkurve von 0 mM bis 10 mM (= 140 mg Stickstoff/l) aufgenommen. Liegt die vermessene Probe außerhalb dieser Kalibrationskurve muss sie entsprechend verdünnt werden. [Dukes 1998]

### **3.4.6.3 Referenzmethoden zur Bestimmung der Minor- und Majorkomponenten**

Glukose/Fruktose/Glycerin/Ethanol:

HPLC mit RI- Detektion nach Verdünnung der Probe

- Säulenbezeichnung: Polyspher CHCA RT 300-6.5; Merck
- Säulenmaterial: Ca<sup>2+</sup>-belegtes, sulfoniertes Polystyroldivinylbenzol
- Abmessungen: 300 x 6.5 mm
- Ofentemperatur: 85°C
- Eluent: bidest. H<sub>2</sub>O
- Fluß: 0,6 ml/min
- Detektion: RI- Detektor, SunChrom, Range 8, temperiert auf 20°C
- Injektionsvolumen: 2 µl
- Autosampler: Mode: Partial Loopfill  
Run time: 18 min

Mostgewicht:

Hand- Refraktometer bei 20°C

Weinsäure/Äpfelsäure/Essigsäure:

HPLC mit UV- Detektion (Jasco)

- Säulenbezeichnung: Säurescreening, Sunchrom
- Abmessungen: 300 x 6.5 mm
- Ofentemperatur: 65°C
- Eluent: 0,5 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konz, mit bidest. Wasser ad 1l
- Flussrate: 0,5 ml/min
- Detektion: UV bei 223 nm (Jasco, Typ: UV 970)
- Injektionsvolumen: 4 µl
- Run time: 26 min

Titrierbare Gesamtsäure:

berechnet als Weinsäure, Titration mittels Titrator TitroLine alpha (Schott, Mainz) gegen 0,33 M NaOH bis pH 7,0

pH- Wert:

potentiometrisch bei 20°C

Gesamtphenole:

Photometrische Bestimmung mit Folin-Ciocalteu-Reagenz (Merck) bei 765 nm mittels Photometer Cary 100Conc (Varian Deutschland, Darmstadt)

Berechnet als Gallussäure

D-Glukonsäure:

Enzymatische Bestimmung (r-Biopharm)

Flüchtige Säure und Essigsäure:

Titration nach Wasserdampfdestillation/Enzymatisch (r-Biopharm)

Die Wasserdampfdestillation zur Bestimmung der flüchtigen Säure kam nur bei wenigen Proben zum Einsatz. Da die Essigsäure nicht die einzige Säure ist, welche bei der Bestimmung der flüchtigen Säure erfasst wird, sind die beiden Parameter

zwar nicht identisch, doch bildet die Essigsäure in der Regel den Großteil der flüchtigen Säure. [Amann 2007] Beide Messungen finden daher Einlass in die Kalibration/Validierung des Parameters flüchtige Säure.

Glycerin:

Enzymatisch (r-Biopharm)

Die enzymatischen Nachweise sowie die Bestimmung der Gesamtphenole und die Analyse des hefeverwertbaren Aminostickstoffs nach Butzke (NOPA) wurden anfangs händisch durchgeführt, später auf einen Random Access Analyseautomaten (Konelab 20i, Thermo Fisher) übertragen, wodurch Probendurchsatz sowie Präzision erheblich gesteigert werden konnten. Dies gilt zum Teil auch für die Bestimmung der Glukose und Fruktose, bei der die HPLC- Analyse teilweise durch eine enzymatische Untersuchung (r-Biopharm) ergänzt wurde.

### 3.4.7 Referenzmethoden Ringversuche

Nachfolgende Übersicht beschreibt die Referenzmethoden, die bei der Untersuchung der im Zuge des Ringversuches verwendeten Mostproben zum Einsatz kamen. Sämtliche Untersuchungen erfolgten im hierfür nach den Vorgaben der EN ISO 17025 akkreditierten Labor des DLR Rheinpfalz.

**Tab. 11** Übersicht Referenzanalytik Ringversuch 2011/2012

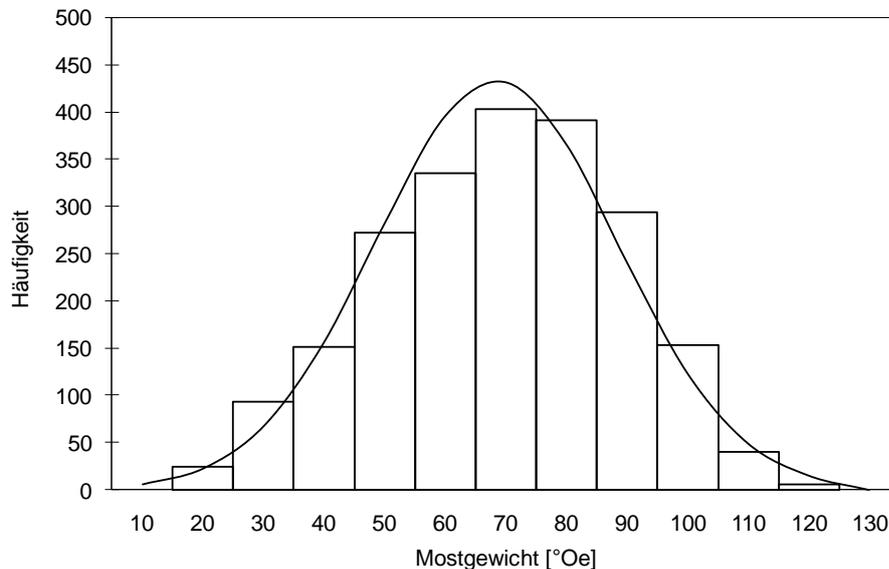
Parameter	Referenzanalytik
Dichte/Mostgewicht	Biegeschwinger
Glukose, Fruktose, Gesamtzucker	Enzymatisch
titrierbare Gesamtsäure, pH	Potentiometrisch
Weinsäure	HPLC mit UV- Detektion
Äpfelsäure, Glukonsäure, Glycerin	Enzymatisch
Flüchtige Säure	Titration nach Wasserdampfdestillation

## 4. Ergebnisse

### 4.1 Verteilung der Kalibrationsproben der Majorkomponenten

#### 4.1.1 Mostgewicht

Für die Kalibration des Parameters Mostgewicht wurden insgesamt 2161 Proben verwendet.

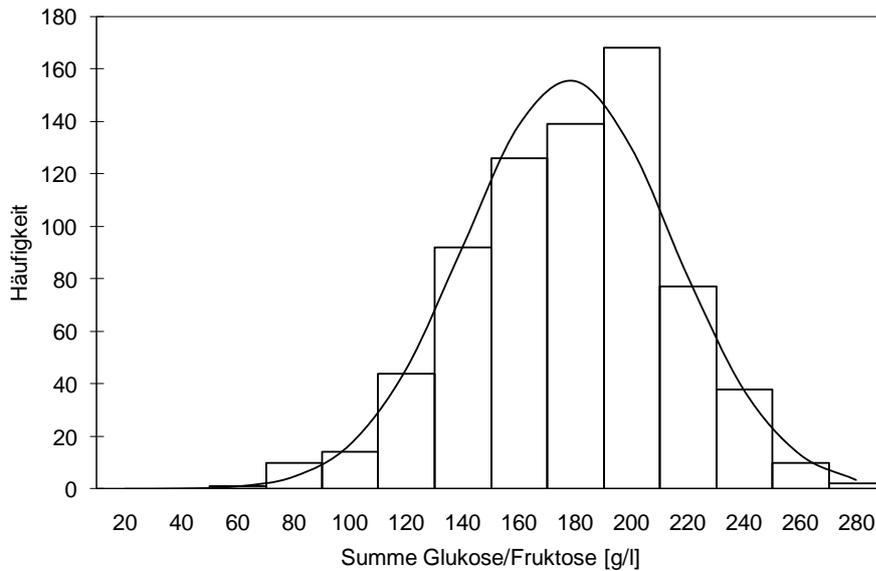


**Abb. 33** Probenverteilung der Kalibration, Parameter Mostgewicht, n = 2161

Gut zu erkennen ist die fast optimal normalverteilte Charakteristik des verwendeten Probensatzes (positiver Kolmogorov-Smirnov-Test bei Signifikanzniveau von 0,1%). Der Median lag bei 65°Oe, der Standardfehler der Kalibration bei 0,9 °Oe, ebenso der RMSECV. Es wurden 3 Faktoren zur Kalibration verwendet, das Bestimmtheitsmaß liegt bei 0.998.

#### 4.1.2 Summe Glukose/Fruktose

Für die Kalibration des Parameters Glukose/Fruktose (Summe) wurden 721 Proben verwendet. Die Proben stammen etwa zu gleichen Anteilen aus 2002 und 2003.

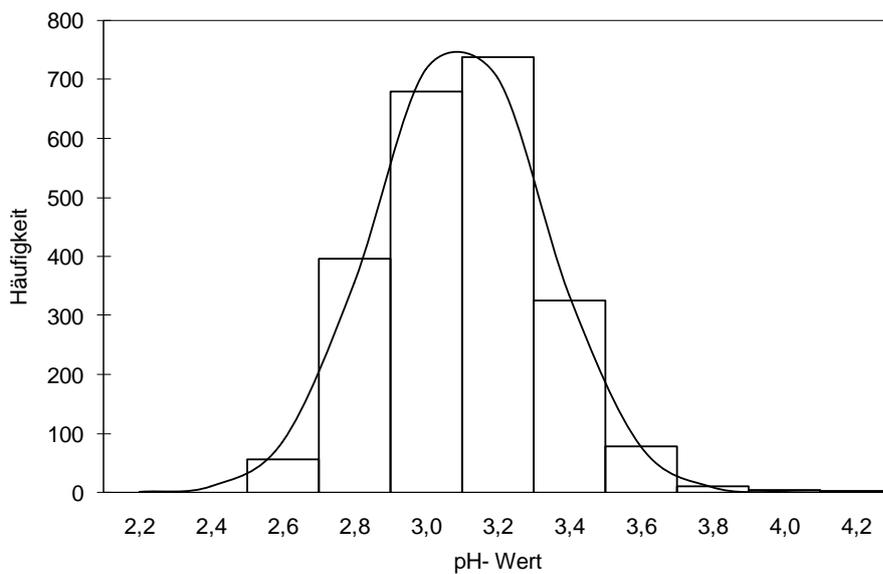


**Abb. 34** Probenverteilung der Kalibration, Parameter Summe Glukose/Fruktose, n = 721

Der Median der untersuchten Proben liegt bei 172 g/l, die Verteilung entspricht einer Normalverteilung (positiver Kolmogorov-Smirnov-Test bei Signifikanzniveau von 0,1%). Der RMSECV der Kalibration liegt bei 3,1 g/l. Es wurden 12 Faktoren zur Kalibration verwendet, das Bestimmtheitsmass liegt bei 0.994.

### 4.1.3 pH-Wert

Insgesamt 2294 Proben wurden für die Kalibration des Parameters pH-Wert verwendet.

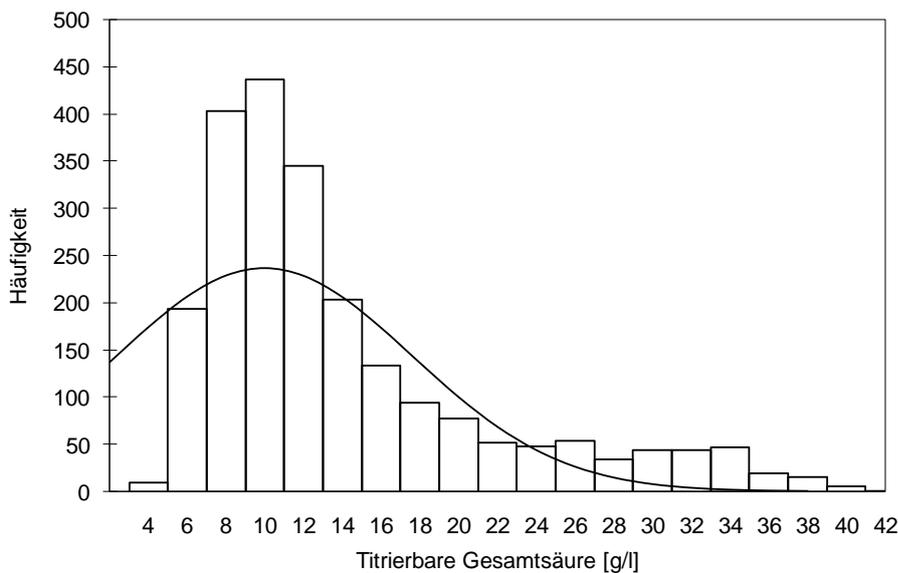


**Abb. 35** Probenverteilung der Kalibration, Parameter pH- Wert, n = 2294

Die Anzahl der Faktoren beläuft sich auf 6, das Bestimmtheitsmass liegt bei 0,923 und der RMSECV bei 0,06. Die Verteilung entspricht einer Normalverteilung (positiver Kolmogorov-Smirnov-Test bei Signifikanzniveau von 0,1%). Der Median der untersuchten Proben lag bei einem pH-Wert von 3,0. Gut zu erkennen ist der Einfluss des Jahrganges 2003, der bedingt durch seine extremen Witterungsverhältnisse zu teilweise sehr hohen pH-Werten führte.

### 4.1.4 Titrierbare Gesamtsäure

Insgesamt 2263 Proben wurden für die Kalibration des Parameters titrierbare Gesamtsäure verwendet. Es wurden 4 Faktoren verwendet, das Bestimmtheitsmaß liegt bei 0,999 und der RMSECV bei 0,18 g/l (berechnet als Weinsäure).

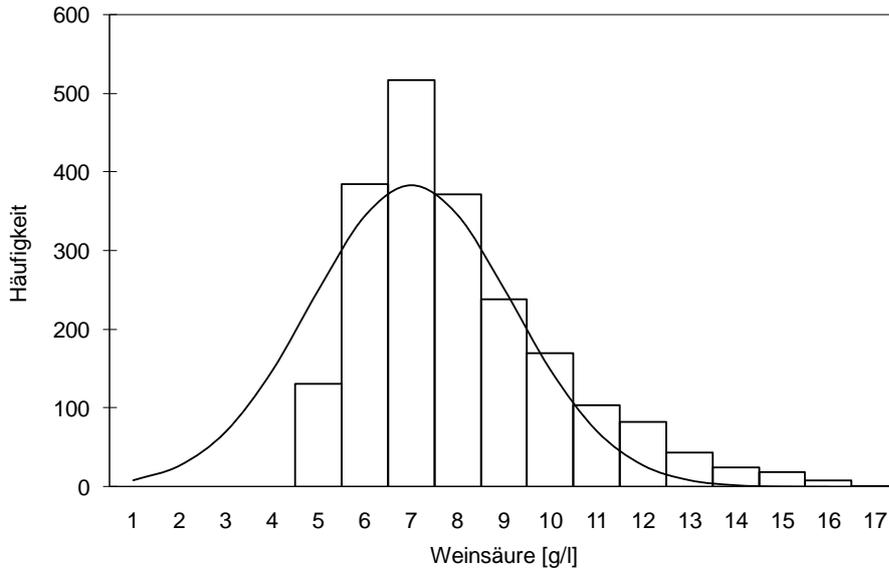


**Abb. 36** Probenverteilung der Kalibration, Parameter titrierbare Gesamtsäure (berechnet als Weinsäure), n = 2263

Der Median liegt bei einem Gehalt an titrierbarer Gesamtsäure von 10,4 g/l.

### 4.1.5 Weinsäure

Die Daten von insgesamt 2092 Proben fanden Einlass in die Kalibration des Parameters Weinsäure.

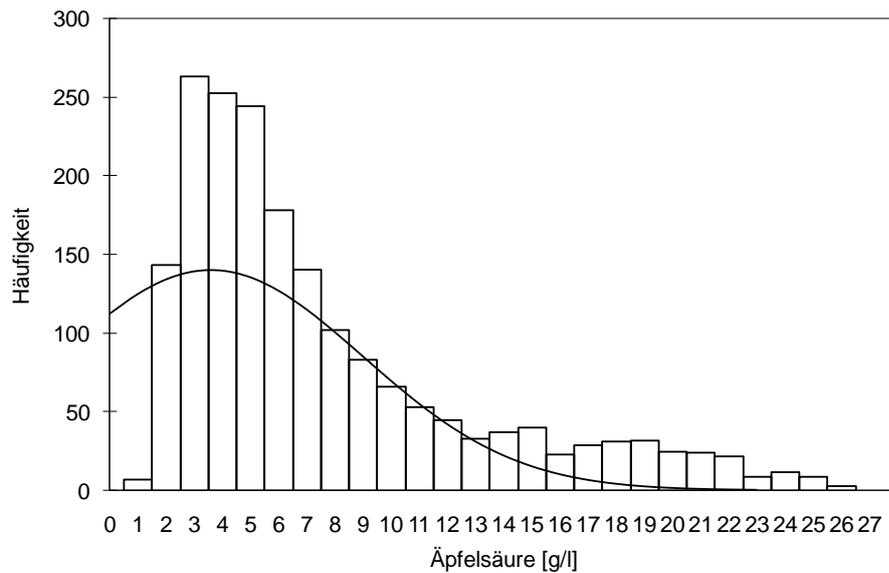


**Abb. 37** Probenverteilung der Kalibration, Parameter Weinsäure, n = 2092

Der Median der untersuchten Proben liegt bei einem Weinsäuregehalt von 7,0 g/l. Zur Kalibration wurden 4 Faktoren verwendet, der RMSECV liegt bei 0,41 g/l, das Bestimmtheitsmaß bei 0,964.

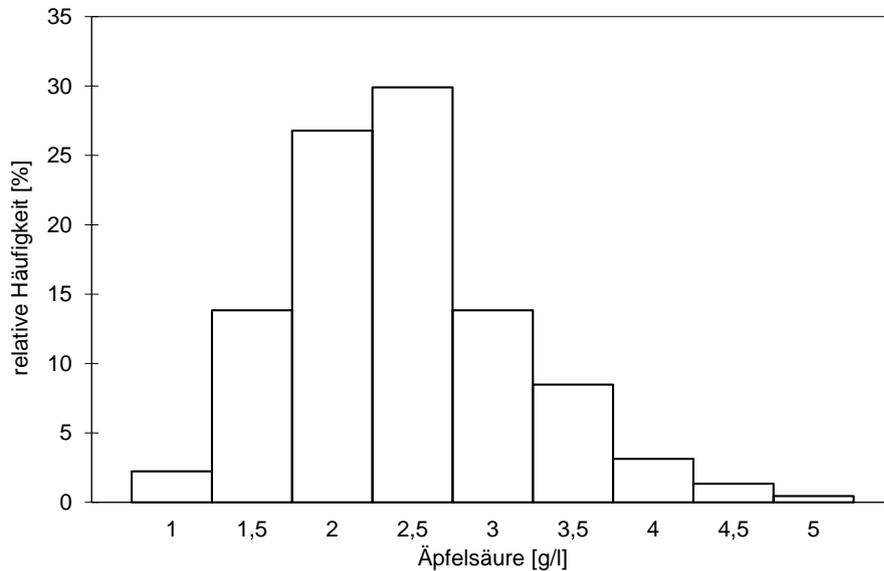
#### 4.1.6 Äpfelsäure

Zur Kalibration des Parameters Äpfelsäure wurden insgesamt 1905 Proben analysiert.



**Abb. 38** Probenverteilung der Kalibration, Parameter Äpfelsäure, n = 1905

Der Median liegt bei einem Gehalt von 5,2 g/l Äpfelsäure. Bedingt durch den Einfluss des Jahrganges 2003 traten in hohem Maße auch sehr niedrige Äpfelsäuregehalte von unter 2 g/l auf.



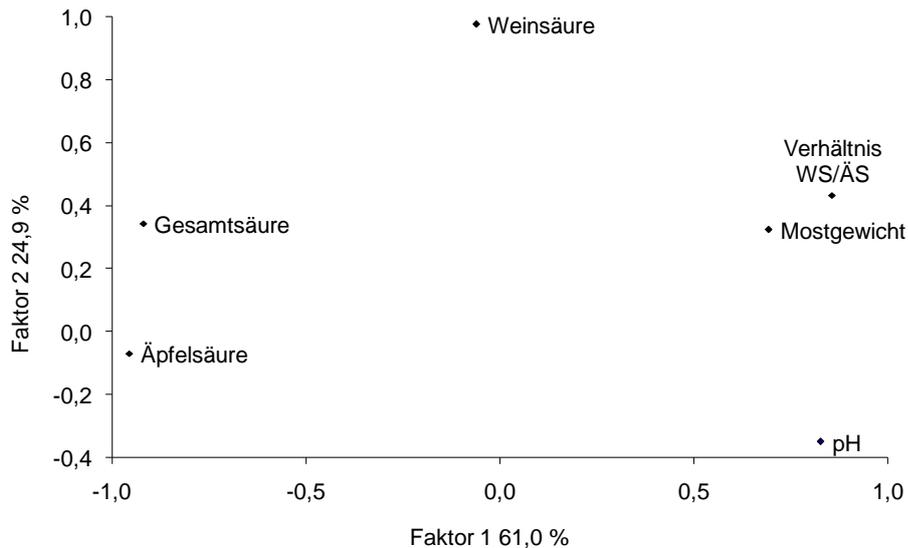
**Abb. 39** Verteilung Äpfelsäuregehalte Jahrgang 2003, Proben der Reifemessung KW 37-40

Zur Kalibration wurden 4 Faktoren verwendet, der RMSECV liegt bei 0,42 g/l, das Bestimmtheitsmaß bei 0,994.

### 4.2 Einfluss des Jahrganges: Hauptkomponentenanalyse Datensatz Herbst 2002/2003 (Reifeverlauf)

Mit Hilfe der Hauptkomponentenanalyse lassen sich die Proben der beiden Jahrgänge 2002/2003 leicht differenzieren. Für nachfolgende Analysen wurden lediglich die Proben der Kalenderwochen 37-40 ausgewählt. Basis bilden die mit Referenzanalytik ermittelten Daten.

## Ergebnisse



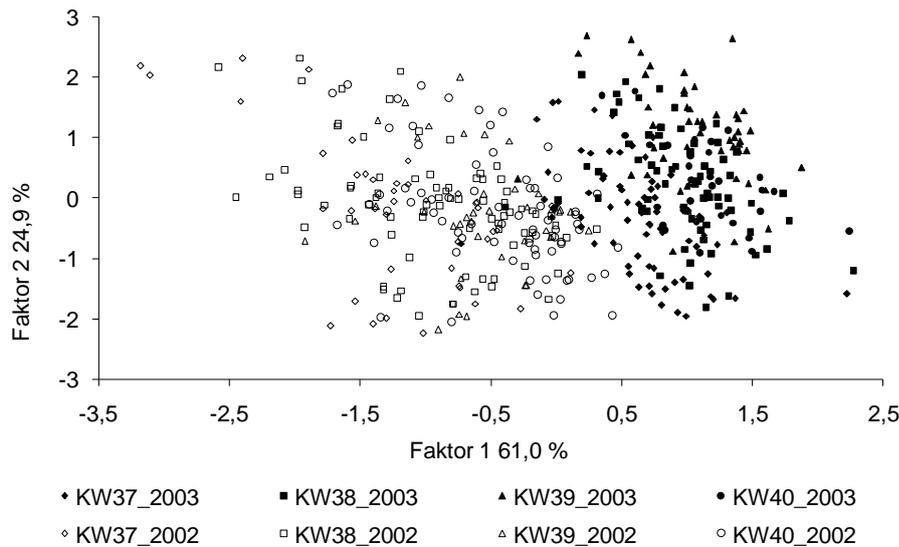
**Abb. 40** Datensatz Reifeverlauf 2002/2003, Hauptkomponentenanalyse, Faktorladungen 1/2

Die höchsten Faktorladungen entfallen auf die Parameter Gesamtsäure und Äpfelsäure für Faktor 1 sowie auf den Parameter Weinsäure für Faktor 2.

**Tab. 12** Datensatz Reifeverlauf 2002/2003, Hauptkomponentenanalyse Faktorladungen

	Faktor1	Faktor2
Gesamtsäure	-0,92	0,34
Äpfelsäure	-0,95	-0,07
pH- Wert	0,83	-0,35
Weinsäure	-0,06	0,98
Verhältnis Weinsäure/Äpfelsäure	0,86	0,43
Mostgewicht	0,69	0,32

Mit den ersten beiden Hauptkomponenten sind 86 % der Varianz des Datensatzes erklärbar. Das Mostgewicht spielt im Vergleich zu den Säureparametern eine weitaus geringere Rolle.



**Abb. 41** Datensatz Reifeverlauf 2002/2003, Hauptkomponentenanalyse Scores

Die beiden Jahrgänge sind klar voneinander zu unterscheiden, wobei vor allem Faktor 1 zur Differenzierung beiträgt. Demzufolge sind es primär die Parameter Äpfelsäure, Gesamtsäure sowie das Weinsäure/Äpfelsäureverhältnis, welche eine Differenzierung ermöglichen.

**Tab. 13** Datensatz Reife 2002/2003; Korrelationsmatrix, Werte > |0,6| markiert

	GS	ÄS	pH	WS	WS/ÄS
Gesamtsäure	1,0				
Äpfelsäure	<u>0,89</u>	1,0			
pH- Wert	<u>-0,82</u>	<u>-0,67</u>	1,0		
Weinsäure	0,39	0,00	-0,33	1,0	
Verhältnis Weinsäure/Äpfelsäure	<u>-0,67</u>	<u>-0,91</u>	0,50	0,38	1,0
Mostgewicht	-0,45	-0,55	0,51	0,21	0,58

Die höchsten Korrelationen ergeben sich zwischen den Parametern Gesamtsäure und pH-Wert bzw. Äpfelsäure sowie dem Parameter Verhältnis von Weinsäure/Äpfelsäure und dem Parameter Äpfelsäure.

### 4.3 Stickstoffkomponenten

#### 4.3.1 Bedeutung der Stickstoffversorgung für die Hefe

Der Stickstoffgehalt ist ein entscheidender Parameter für ein sicheres Durchgären und zur Verhinderung von Gärstockungen. Seine Verfügbarkeit ist überlebenswichtig

für mehrere Generationen der Hefe. Der Gehalt an hefeverwertbarem Stickstoff korreliert direkt mit der Biomasse der Hefezellen. Speziell für verschiedene Enzyme und Transporter, welche den pH- Wert innerhalb der Zelle neutral halten, benötigt die Hefezelle Stickstoff. Die beiden Hauptquellen für die Deckung des Bedarfes der Hefe sind einerseits das Ammonium, andererseits die Aminosäuren. Ein ausgewogenes Verhältnis dieser beiden Stickstoffquellen ist von großer Bedeutung, da eine übermäßige Versorgung mit Stickstoff durch Ammonium eine verstärkte Bildung von H<sub>2</sub>S zur Folge haben kann. Darüber hinaus kann durch sehr hohe Konzentrationen von Aminosäuren die Bildung von Ethylcarbamat, einem Karzinogen, begünstigt werden. Auch für die Bildung von höheren Alkoholen sowie Estern, die großen Einfluss auf die Sensorik der Weine ausüben, ist die Ausgewogenheit der Stickstoffversorgung von Bedeutung. [Watson 2001, Peyrot des Gachons 2005, Chone 2006, Hernandez-Orte 2006, Conde 2007, Garde-Cerdan 2007]

Als absoluter Minimalgehalt werden 140 mg/l hefeverwertbarer Stickstoff angesehen. Nach Butzke sind - abhängig vom Mostgewicht - folgende Mindestgehalte erforderlich, um ein sicheres Durchgären zu gewährleisten:

**Tab. 14** Abhängigkeit des Stickstoffbedarfs vom Mostgewicht nach Butzke [Dukes 1998]

Ausgangsmostgewicht [°Oe]	Hefeverwertbarer Stickstoff [mg/l]
86	200
95	250
105	300
114	350

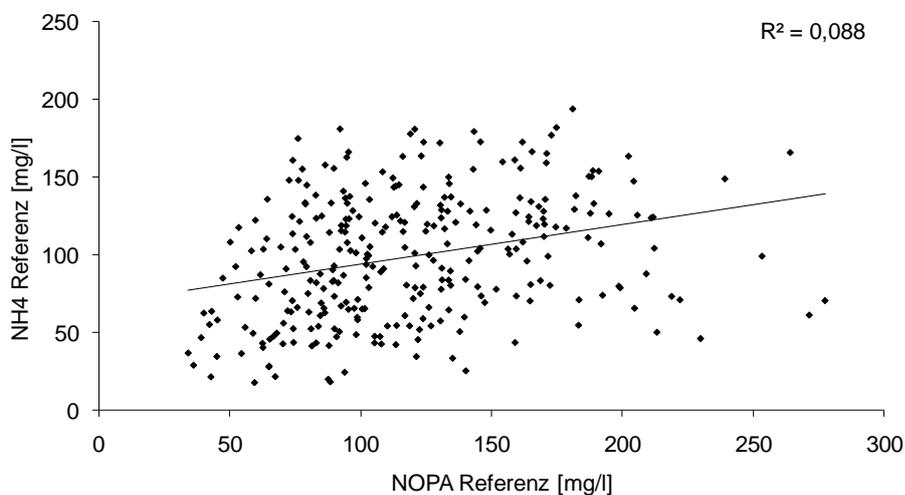
Darüber hinaus ist der minimal erforderliche Stickstoffgehalt natürlich auch von anderen Parametern, wie etwa der Art der verwendeten Hefe, abhängig.

Bei einer Unterversorgung sollten zwei Zugaben von Hefenährstoffen (Diammoniumphosphat oder auch komplexe Präparate) erfolgen: die erste Zugabe zu Anfang der Gärung, die zweite Zugabe sollte etwa in der Mitte der Gärung erfolgen. [Dukes 1998] Sehr hohe Konzentrationen an Ammonium bei Gärbeginn können dabei zu vermehrter H<sub>2</sub>S-Bildung führen. Auf der anderen Seite führen niedrige Gehalte an verwertbarem Stickstoff zu erhöhter Bildung von Pyruvat und alpha-Ketoglutarat, beides potente Bindungspartner von SO<sub>2</sub>. [Moreira N 2002, Barbe 2000] Ein Zusammenhang zwischen der Konzentration an hefeverwertbarem Stickstoff und dem Auftreten der sog. untypischen Alterungsnote (UTA) wird ebenso in der Literatur diskutiert. [Löhnertz 2002, Linsenmeier 2006]

## 4.3.2 Dynamik der Stickstoffkomponenten

### 4.3.2.1 Verhältnis von Aminostickstoffgehalt zu Ammoniumstickstoffgehalt

Bei der Untersuchung der Stickstoffgehalte an über 1500 Mosten ließ sich kein Zusammenhang zwischen dem Gehalt an Ammonium und dem Gehalt an primären Aminosäuren feststellen. Die folgende Darstellung zeigt auf der x-Achse die Daten der Untersuchung auf den Parameter Aminostickstoff, auf der y-Achse die Werte der Untersuchung auf den Ammoniumstickstoff. Trotz einer Beschränkung auf die Proben der Kalenderwoche 39 und höher ist keine Korrelation der beiden Parameter zu erkennen. Es kann also bei einem hohen Gehalt an Ammoniumstickstoff nicht unbedingt darauf geschlossen werden, dass auch der Gehalt an Aminostickstoff erhöht ist. Dies deckt sich auch mit den Ergebnissen der wissenschaftlichen Literatur. [Dukes 1998]

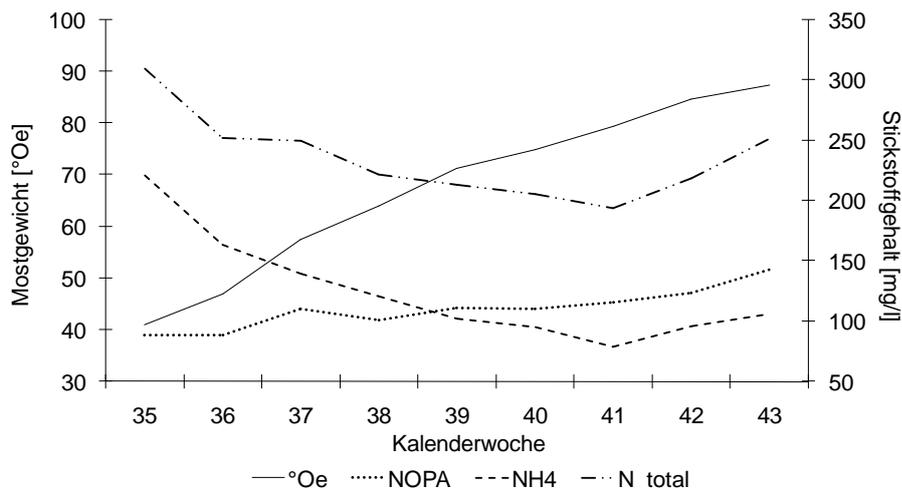


**Abb. 42** Verhältnis des Aminostickstoffgehaltes zum Ammoniumstickstoffgehalt für die Kalenderwochen 39 – 43 des Jahrgangs 2004 (n=301)

Demnach ist es also immer erforderlich, sowohl die Konzentration an Aminostickstoff wie auch die Konzentration an Ammoniumstickstoff bei der Beurteilung der Nährstoffversorgung der Hefe zu betrachten.

### 4.3.2.2 Entwicklung der Stickstoffparameter im Laufe der Traubenreife

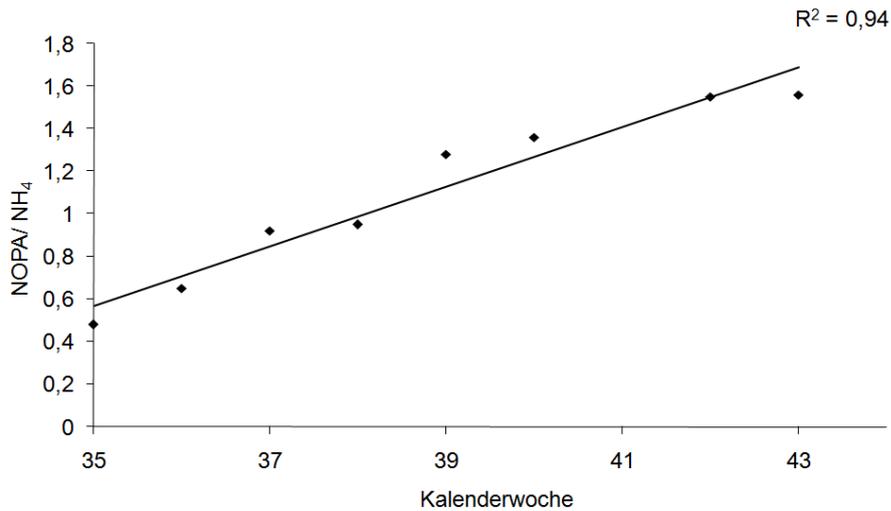
Abbildung 43 zeigt den Verlauf für die Parameter Ammoniumstickstoff sowie Aminostickstoff während der Traubenreife, gemittelt für die jeweilige Kalenderwoche des Jahres 2004. Deutlich ist die Abnahme des Ammoniumstickstoff sowie die leichte Zunahme des Aminostickstoff zu erkennen.



**Abb. 43** Verlauf der Stickstoffkomponenten während der Traubenreife 2004. Darstellung der Mittelwerte von KW 35 - 43

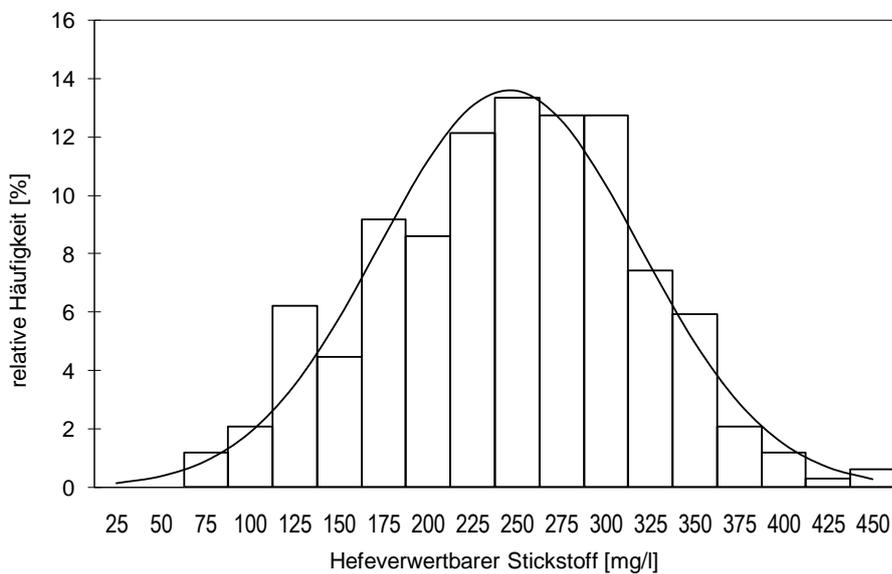
Insgesamt ist ein abnehmender Trend des Gesamtstickstoffgehaltes während der Traubenreife zu erkennen, lediglich bei den KW 41, 42 und 43 ist ein leichter Anstieg der Konzentration zu beobachten. Dies deckt sich auch mit den Ergebnissen von Hernandez-Orte et al. [Hernandez-Orte 1999]

Betrachtet man den Quotienten von Aminostickstoff zu Ammoniumstickstoff, so ist eine sehr gute Korrelation zwischen der Kalenderwoche sowie dem Verhältnis der beiden Stickstoffparameter zu erkennen. Mit einem  $R^2$  von 0,94 besteht eine hohe Korrelation zwischen dem Abbau des Ammoniumstickstoff und der Zunahme des Aminostickstoffs über die Traubenreife hinweg. Dementsprechend verfügen reifere Trauben zwar nicht zwangsläufig über mehr hefeverwertbaren Gesamtstickstoff, im Trend allerdings durchaus über mehr hefeverwertbaren Aminostickstoff.



**Abb. 44** Darstellung des Quotienten von N-OPA zu NH<sub>4</sub> in Abhängigkeit von der Reifeentwicklung

Da neben der Stickstoffversorgung auch das Reifestadium der Trauben bei der Lese als Faktor zur Bildung eines untypischen Alterungstones diskutiert wird [Löhnertz 2002] könnte dies auch ein Indiz dafür sein, dass die UTA- Problematik bei unreiferem Lesegut zum Teil auf einen Mangel an hefeverwertbaren Aminostickstoff zurückzuführen ist.



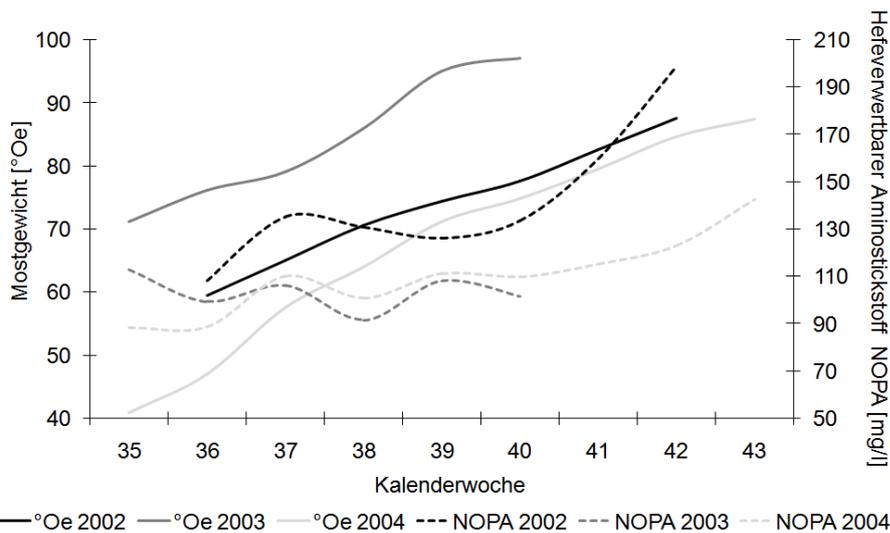
**Abb. 45** Stickstoffgehalte der Proben der Reifemessung 2004. Darstellung der %- Anteile an der Gesamtprobenzahl (n = 339) ab einem Mostgewicht > 70°Oe.

Die Verteilung der Proben in Abbildung 45 zeigt deutlich, dass auch im Jahr 2004 ungefähr 1/3 der Proben unterhalb von 200 mg/l hefeverwertbarem Gesamtstickstoff liegen. Über 10 % der Proben weisen nicht einmal den als absoluten Minimalwert angesehen Gehalt von 140 mg/l auf. Bei diesen Proben ist die Wahrscheinlichkeit

einer Gärstörung sehr hoch, wenn nicht entsprechende Maßnahmen (Nährstoffzugabe) getroffen werden.

### 4.3.2.3 Jahrgangsspezifische Entwicklung der Stickstoffgehalte

Deutlich ist der Trend der Zunahme der Aminostickstoffgehalte mit einem Ansteigen des Mostgewichts korreliert. Der Anstieg ist dabei speziell am Ende der Reifeentwicklung sehr stark.



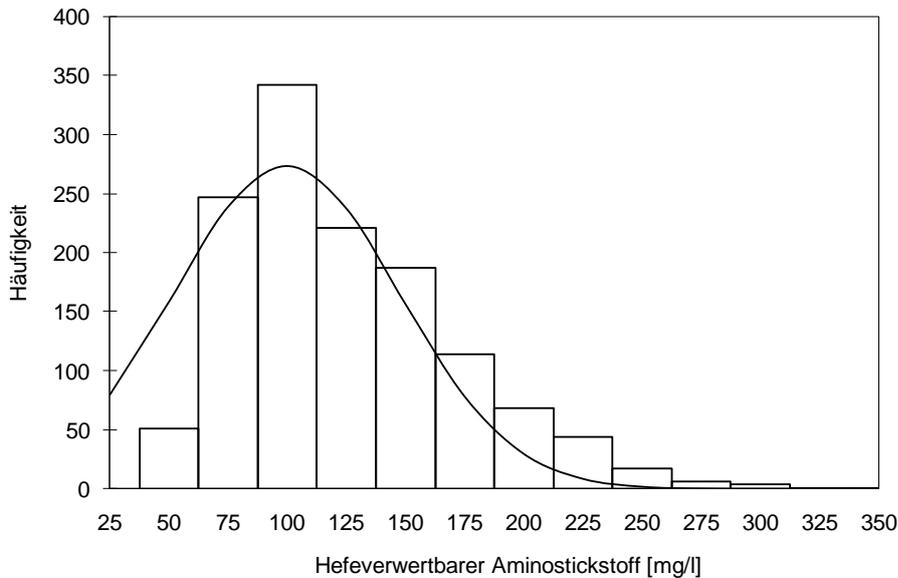
**Abb. 46** Verlauf der Aminostickstoffgehalte der Proben der Reifemessung in Abhängigkeit vom Mostgewicht; Datenpunkt NOPA 2002/KW 38 aufgrund fehlender Daten interpoliert

Tendenziell weisen die Proben des Jahres 2003 einen niedrigeren Aminostickstoffgehalt auf, auch bleibt hier der Anstieg zum Ende der Reifeperiode aus. Obwohl die Kurven der Mostgewichte für 2002 und 2004 sehr eng zusammenliegen, ist die Konzentration an Aminostickstoffkomponenten der Proben des Jahres 2002 ungleich höher.

### 4.3.3 Kalibration der Stickstoffparameter für Traubenmost

#### 4.3.3.1 Hefeverwertbarer Aminostickstoff

Die Daten von insgesamt 1302 untersuchten Proben fanden Einlass in die Kalibration des Parameters „hefeverwertbarer Aminostickstoff nach N-OPA“.

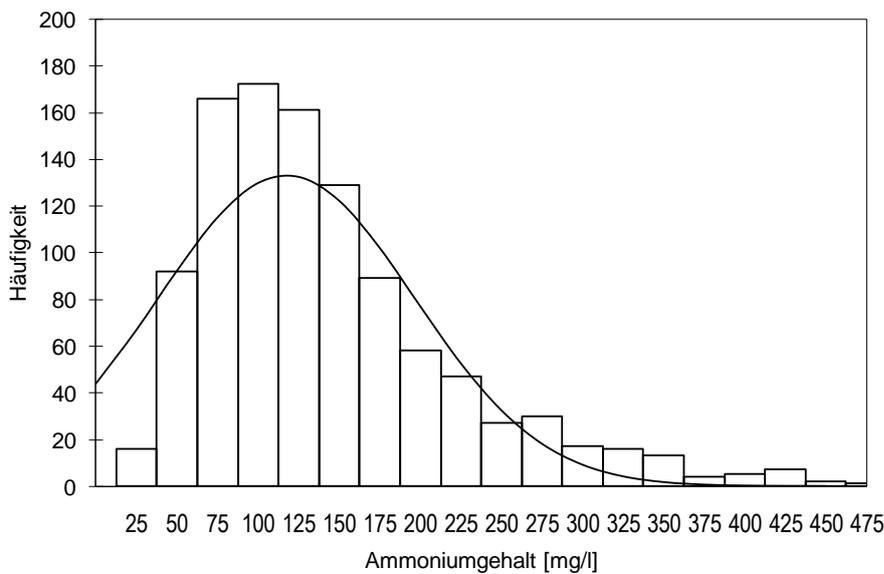


**Abb. 47** Probenverteilung der Kalibration, Parameter hefeverwertbarer Aminostickstoff

Der Median der untersuchten Proben liegt bei 101 mg/l hefeverwertbarem Aminostickstoff. 12 Faktoren wurden zur Kalibration verwendet, der RMSECV liegt bei 7,5 mg/l, das Bestimmtheitsmaß bei 0,976

#### 4.3.3.2 Ammoniumgehalt

Zur Kalibration des Parameters Ammoniumgehalt wurden 1064 Proben untersucht.



**Abb. 48** Probenverteilung der Kalibration, Parameter Ammoniumgehalt

Der Median der untersuchten Proben liegt bei einem Ammoniumgehalt von 114 mg/l.

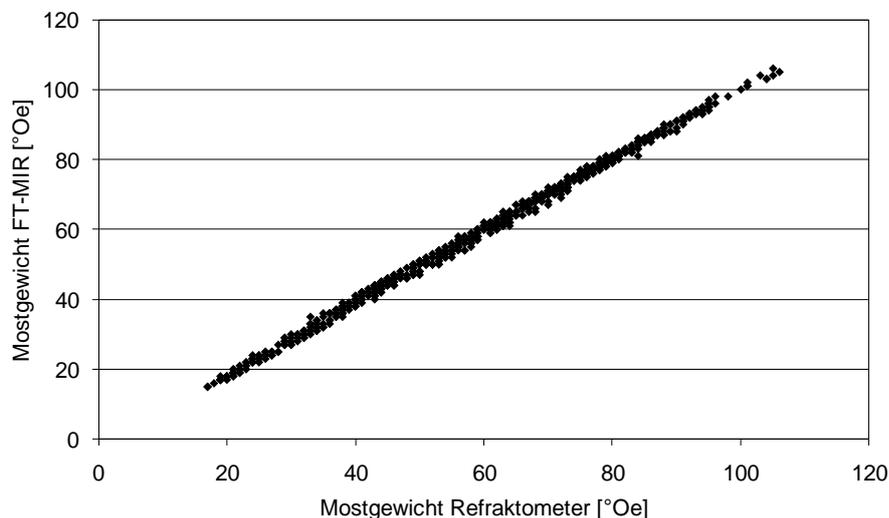
Insgesamt 9 Faktoren wurden zur Kalibration verwendet, der RMSECV liegt bei 9,5 mg/l, das Bestimmtheitsmaß bei 0,985.

## 4.4 Ergebnisse der Validierung

### 4.4.1 Validierung der Kalibration für Traubenmost – Majorkomponenten

Aussagen über die Güte und Genauigkeit einer Messmethode und der ihr zugrunde liegenden Kalibrierung können erst nach einer Validierung getroffen werden. Bei der Validierung werden Proben verwendet, z.B. aus dem nächsten Jahrgang, die nicht zur Erstellung der verwendeten Kalibrierung herangezogen wurden. In der vorliegenden Arbeit wurde die Kalibrierung, die primär mittels Mosten der Jahrgänge 2002 und 2003 erstellt wurde, mit Mosten des Jahrgangs 2004 validiert. Dabei wurde den Ergebnissen der FT-MIR Analytik die Ergebnisse der etablierten Referenzanalytik mittels Titration, HPLC, Enzymatik usw. gegenübergestellt.

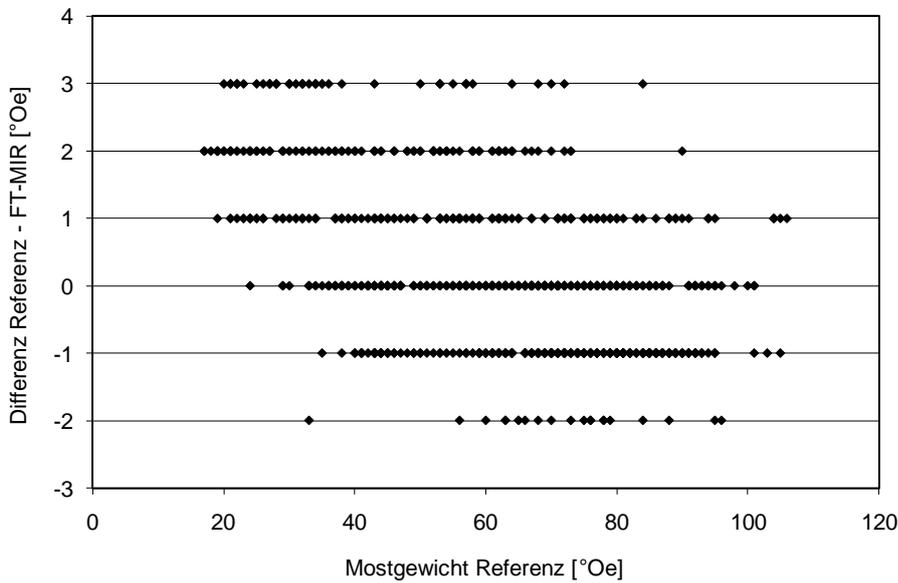
Für den Parameter Mostgewicht ergab die Validierung mit Mosten aus der Reifemessung 2004 das in Abbildung 49 dargestellte Ergebnis.



**Abb. 49** Validierung Mostgewicht mit Daten des Jahrgangs 2004

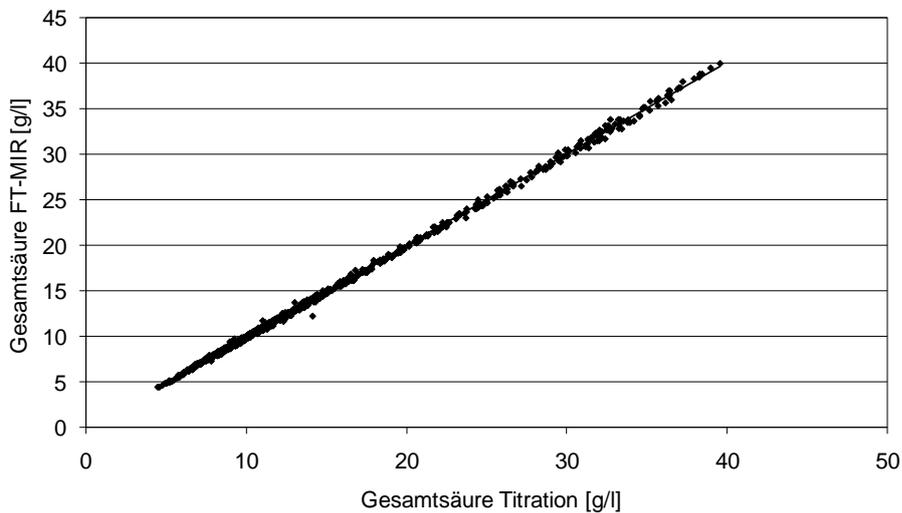
Auf der x-Achse sind die Werte der Referenzanalytik (Refraktometer) für die untersuchten Proben aufgetragen, auf der y-Achse die Werte der FT-MIR Untersuchung. Es ergab sich mit einem Bestimmtheitsmaß  $R^2$  von 0,998 eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den mit Refraktometer und den mit FT-MIR

ermittelten Werten. Die Mostgewichte der analysierten Proben lagen zwischen  $<20^{\circ}\text{Oe}$  bis über  $100^{\circ}\text{Oe}$ , die maximalen Differenzen bei  $3^{\circ}\text{Oe}$ .



**Abb. 50** Residuen der Validierung Mostgewicht, Daten des Jahrgangs 2004

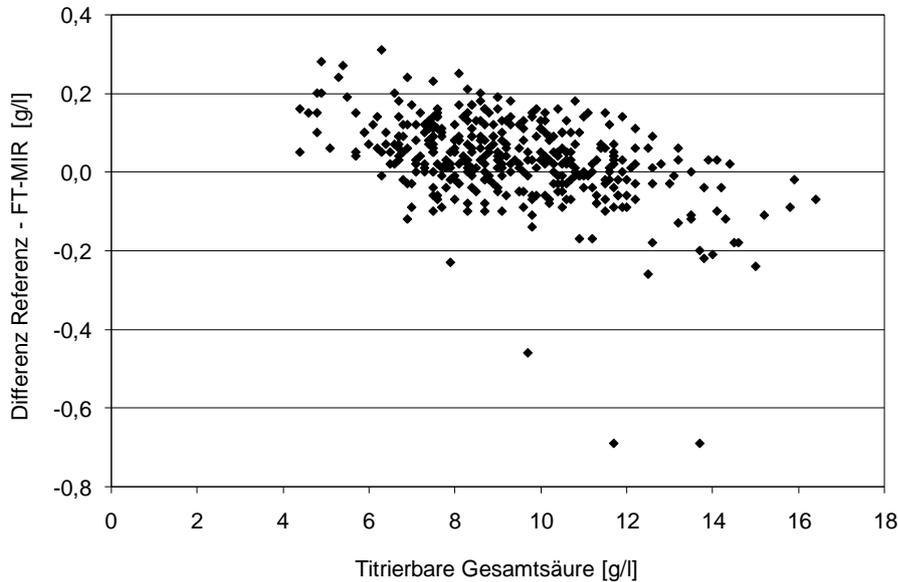
Eine ähnlich gute Beziehung zeigt Abbildung 51 für die Korrelation zwischen der Bestimmung der Gesamtsäure mittels Titration und der FT-MIR Messung.



**Abb. 51** Validierung Gesamtsäure mit Daten des Jahrgangs 2004

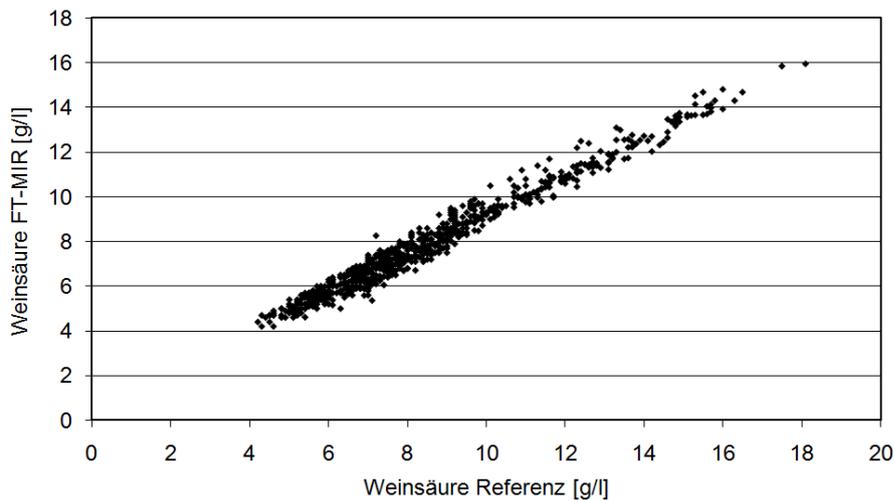
Der Messbereich der untersuchten Proben liegt zwischen  $40\text{ g/l}$ , also Proben in einem sehr frühen Reifestadium, bis hin zu sehr reifen Proben mit Werten unter  $5\text{ g/l}$ . Auch bei diesem Parameter ist die Korrelation zwischen den Werten der Bestimmung mittels Titration und den Werten der FT-MIR- Messung mit einem  $R^2$  von  $0,999$  ausgezeichnet. Eine Darstellung Residuen in Abbildung 52 (beschränkt auf den

Zeitraum ab Kalenderwoche 39) belegt Differenzen von bis zu 0,3 g/l. Sehr wenige Proben überschreiten diesen Wert – Grund dafür ist höchstwahrscheinlich ein Vertauschen der Proben.



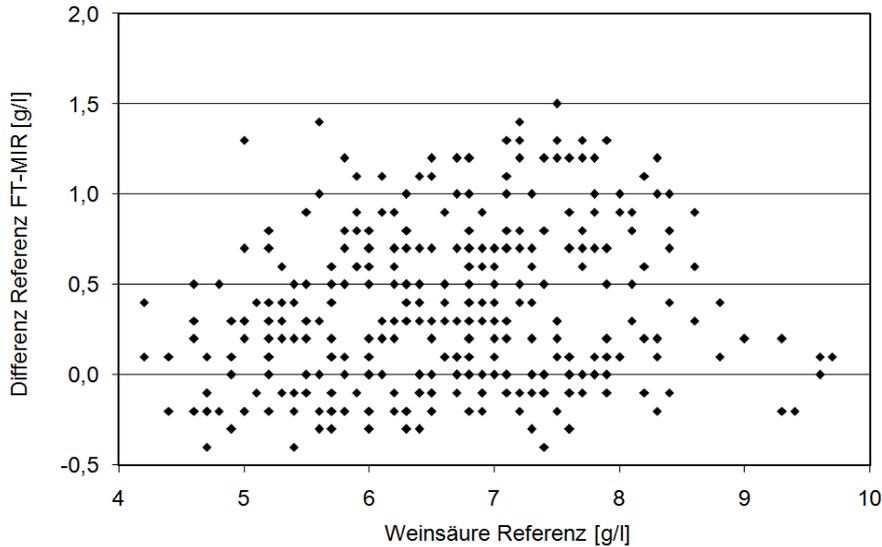
**Abb. 52** Residuen der Validierung Gesamtsäure ab KW 39, Daten des Jahrgangs 2004

Für den Parameter Weinsäure erstreckt sich die Validierung über einen Bereich von 4 bis über 18 g/l.



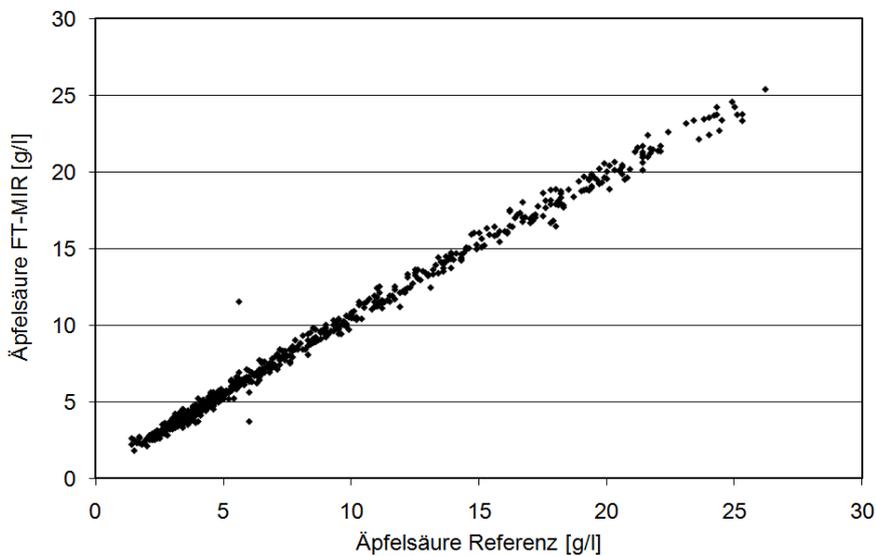
**Abb. 53** Validierung Weinsäure mit Daten des Jahrgangs 2004

Deutlich wird, dass im Vergleich zur Validierung der titrierbaren Gesamtsäure die Residuen etwas höher sind.



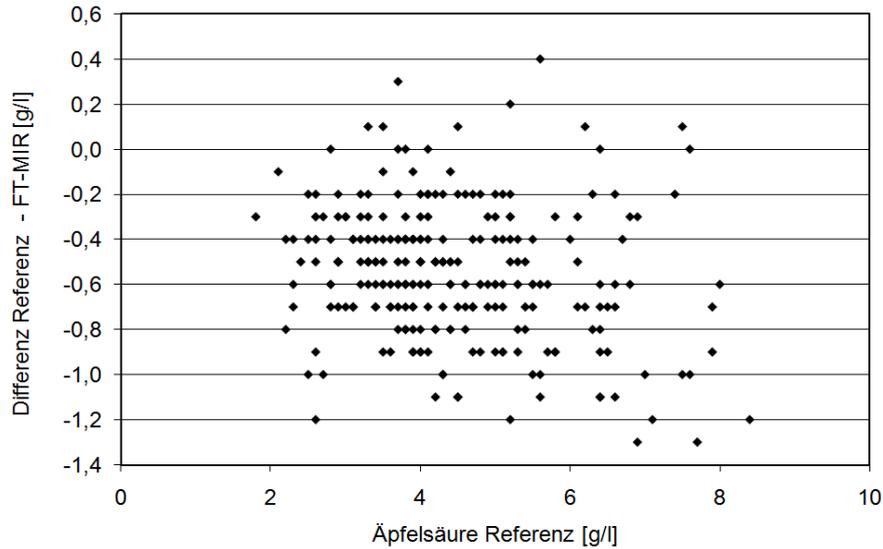
**Abb. 54** Residuen der Validierung Weinsäure ab KW 39, Daten des Jahrgangs 2004

Bei Reduzierung des Validierdatensatzes auf Proben ab der KW 39 ( $n = 334$ ,  $R^2 = 0,878$ ) liegt der RMSEP bei 0,43 g/l im Gegensatz zu einem RMSEP von 0,62 g/l bei Einbeziehung aller Proben ( $n = 721$ ,  $R^2 = 0,978$ ).



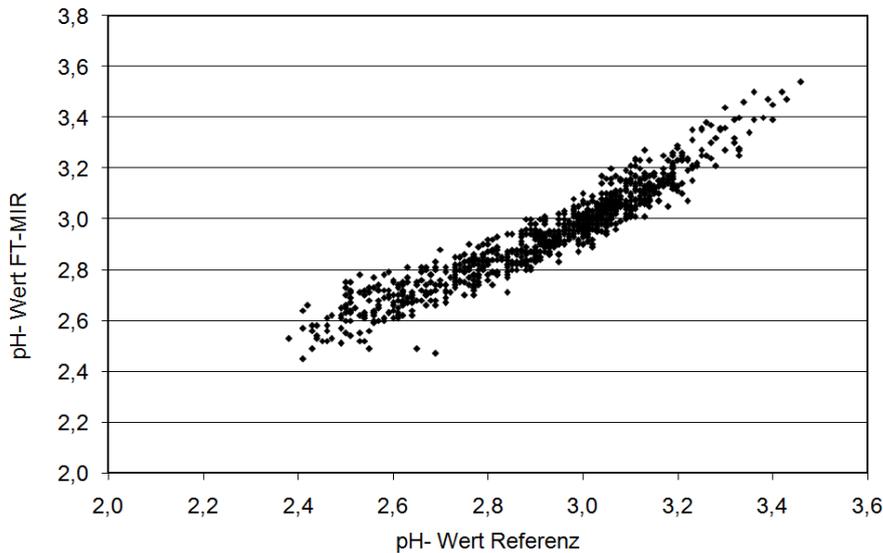
**Abb. 55** Validierung Äpfelsäure mit Daten des Jahrgangs 2004

Bei Einbeziehung aller Proben zur Validierung der Kalibration des Parameters Äpfelsäure wurden ein RMSEP von 0,54 g/l und ein  $R^2$  von 0,994 ermittelt. Eine Reduzierung der Proben auf Daten ab der KW 39 zeigte keine Verbesserung des RMSEP.

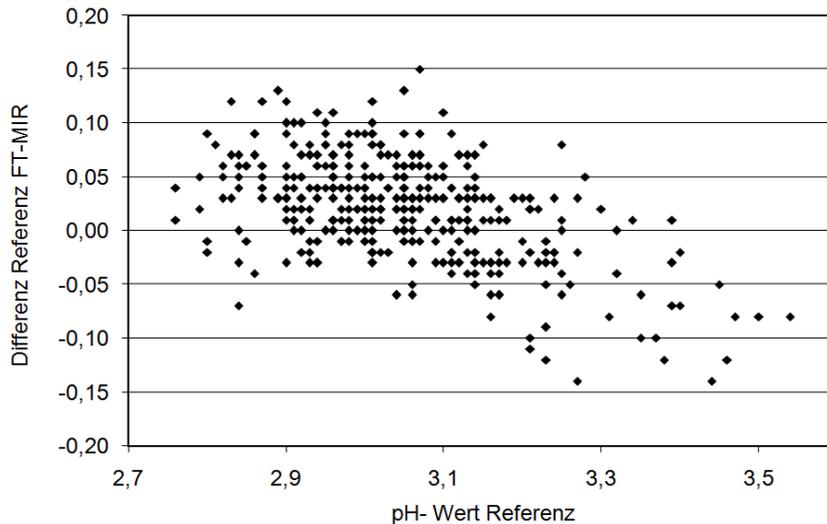


**Abb. 56** Residuen der Validierung Äpfelsäure ab KW 39, Daten des Jahrgangs 2004

Bei Validierung des Parameters pH- Wert mit allen Proben aus 2004 wurde ein RMSEP von 0,053 und ein  $R^2$  von 0,907 errechnet. Durch Reduzieren auf Proben ab KW 39 ließen sich diese Kennwerte noch geringfügig verbessern.



**Abb. 57** Validierung pH- Wert mit Daten des Jahrgangs 2004



**Abb. 58** Residuen der Validierung pH- Wert ab KW 39, Daten des Jahrgangs 2004

Zusammengefasst sind die Kenndaten der Validierung der in den Jahren 2002 und 2003 erstellten und in Folge mit Mostproben des Jahrgangs 2004 auf ihre Genauigkeit überprüften Kalibration in nachfolgender Tabelle. Die große Spannweite des Messbereichs resultiert aus der Tatsache, dass die FT-MIR Technologie auch zur Bestimmung des Reifeverlaufs der Trauben vor der Ernte eingesetzt wird. Da diese extremen Werte bei der Traubenannahme/Lese in der Praxis nicht vorkommen, wurde für manche Parameter auch die Genauigkeit in einem realistischeren Bereich angegeben.

**Tab. 15** Leistungsstand der FT-MIR- Analytik im Rahmen der Validierung, Majorkomponenten

Parameter	Einheit	n	Messbereich	R <sup>2</sup>	RMSEP x2
Mostgewicht	°Oe	863	15 – 106	0,998	1,8
Mostgewicht ab KW 39	°Oe	379	56 – 106	0,995	1,3
Gesamtsäure	g/l	867	4,5 – 40	0,999	0,3
Gesamtsäure ab KW 39	g/l	383	4,5 – 16,3	0,996	0,2
Weinsäure	g/l	721	4,2 – 18,1	0,971	1,2
Weinsäure ab KW 39	g/l	334	4,2 – 9,8	0,878	0,9
Äpfelsäure	g/l	641	1,8 – 25,4	0,994	1,1
pH-Wert		865	2,5 – 3,5	0,907	0,11
pH-Wert ab KW 39		380	2,8 – 3,5	0,881	0,08

Es wird deutlich, dass sich bei einer Beschränkung auf reifere Proben ab der Kalenderwoche 39 die maximalen Abweichungen in Form des RMSEP in der Regel reduzieren.

**Tab. 16** Kalibration des Parameters Dichte mit einem externen Datensatz

Messmethode	Einheit	Wiederholbarkeit	n	R <sup>2</sup>	RMSEP x2
Dichte mit Biegeschwinger	°Oe	0,0	1139	1,0	0,4
Dichte mit Refraktometer	°Oe	0,1	2712	1,0	2,0

In welchem hohen Maße die Genauigkeit der Kalibration von der Güte der zugehörigen Referenzanalytik abhängig ist, zeigt Tabelle 16. Basis dieser Daten sind Messungen des DLR Rheinhessen-Nahe-Hunsrück in Oppenheim. Zum Einsatz kam, anstelle des Handrefraktometers, ein Biegeschwinger. Durch den Ersatz des Handrefraktometers durch den Biegeschwinger konnte die maximale Abweichung (RMSEP\*2) von nahezu  $\pm 2$  °Oe auf  $\pm 0,4$  °Oe verbessert werden. Gleichzeitig konnte die Wiederholbarkeit auf  $< 0,1$  °Oe reduziert werden. An diesem sehr anschaulichen Beispiel wird deutlich, dass für Majorbestandteile in der Regel nicht allein die Messmethodik des FT-MIR ausschlaggebend für die Genauigkeit ist, sondern in erster Linie die Güte der verwendeten Referenzanalytik.

#### 4.4.2 Validierung der Kalibration für Traubenmost – Stickstoffkomponenten

Bei der Validierung der Kalibrationen der Stickstoffkomponenten kamen ebenfalls Proben der Reifemessung 2004 zum Einsatz.

**Tab. 17** Validierung der Kalibration der Stickstoffkomponenten mit Proben aus 2004

Parameter	Einheit	n	Messbereich	R <sup>2</sup>	RMSEP x2
N-OPA	mg/l	673	34 – 282	0,889	31
N-OPA ab KW 39	mg/l	301	34 – 277	0,956	17
NH <sub>4</sub>	mg/l	669	18 – 425	0,974	42
NH <sub>4</sub> ab KW 39	mg/l	296	18 – 194	0,963	26
N <sub>total</sub>	mg/l	669	64 – 515	0,909	60
N <sub>total</sub> ab KW 39	mg/l	297	64 – 430	0,960	33

Durch die Beschränkung auf reifere Proben (ab Kalenderwoche 39) verringert sich der Wert des RMSEP zum Teil erheblich. Interessant erscheint der Aspekt, dass der Wert des RMSEP für den Gesamtstickstoffgehalt (N<sub>total</sub> = Summe aus N-OPA und NH<sub>4</sub>) deutlich kleiner als die Summe der Einzel-Stickstoffparameter ist. Für die Anwendung in der Praxis ist die Präzision der hier validierten Kalibration

ausreichend. Absolut gesehen bewegen sich die Konzentrationen der Stickstoffparameter an der Grenze der Leistungsfähigkeit der FT-MIR Analytik, liefern jedoch durchaus zufriedenstellende Resultate, um zumindest halbquantitative Aussagen bezüglich der Stickstoffversorgung der Hefe für die nachfolgende Gärung treffen zu können.

#### 4.4.3 Validierung der Kalibration der Stickstoffkomponenten für den Gärverlauf

Bei Validierung der Kalibration zum Gärverlauf wurde auf einen vollkommen unabhängigen Datensatz zurückgegriffen, so dass ausgeschlossen werden kann, dass die Proben, etwa in einem früheren Stadium der Gärung, schon einmal zur Kalibration herangezogen wurden. Im Gegenzug konnten hierfür lediglich 34 Proben verwendet werden. Die Gehalte an Restzucker lagen zwischen 0,6 g/l und 179 g/l. Die Proben des sehr heterogenen Validierdatensatzes verteilen sich auf mindestens 13 verschiedene Rebsorten (Rebsorte teilweise unbekannt).

**Tab. 18** Validierung der Kalibration zur Gärkontrolle

Parameter	Einheit	n	Messbereich	R <sup>2</sup>	RMSEP
N-OPA	mg/l	34	14 – 160	0,820	13,6
NH <sub>4</sub>	mg/l	34	0 – 197	0,959	10,5
N_total	mg/l	34	15 – 341	0,922	16,8

Ähnlich der Validierung der Kalibration auf Basis der Moste konnte die Summe des RMSEP (Root Mean Standard Error of Prediction) der Parameter N-OPA und NH<sub>4</sub> im Vergleich zum Parameter N\_total wesentlich reduziert werden. Anzumerken ist jedoch, dass die in der Kalibration hinterlegten Daten auf der Untersuchung von lediglich einem einzigen Jahrgang (2004) basieren. Weiterer Bedarf an zusätzlichen Untersuchungen zur Verbesserung der Kalibration ist mit Sicherheit gegeben. Um den Verlauf der Stickstoffkomponenten in eine Gärkurve zu integrieren, sollte die aktuelle Kalibration allerdings schon ausreichend robust sein.

## 4.5 Verteilung der Kalibrationsproben der Minorkomponenten

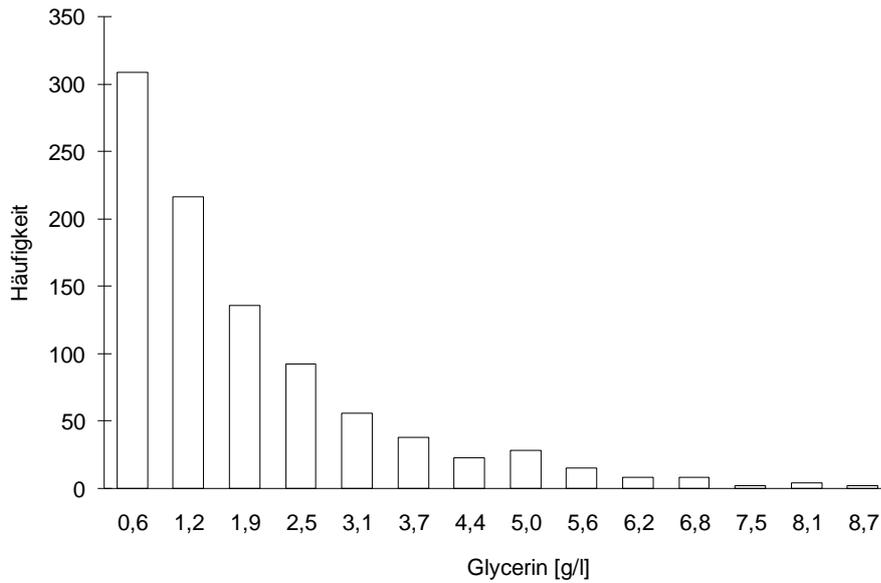
Für die Kalibration der Minorkomponenten kamen primär Proben der Jahre 2002 bis 2004 zum Einsatz. Dabei wurde nicht jede Probe auf jeden Parameter hin untersucht. Da die Referenzmessung der Proben zum Teil sehr hohe Konzentrationen ergab, wie sie bei einer realen Messung eines Anwenders der FT-MIR Technik (Genossenschaft etc.) nicht zu erwarten wären, wurden die Mostproben nach erfolgter Aufarbeitung (siehe hierzu 3.4.4) in gesund und befallen rückverschnitten, um so entsprechend niedrigere Konzentrationen der Minorkomponenten zu erhalten. Die Kalibration der Minorkomponenten kann somit verstärkt in dem Konzentrationsbereich erfolgen, in dem auch reale Proben zu erwarten sind. In die Kalibrationen wurden bewusst auch Proben mit einbezogen, deren Gehalte im Konzentrationsbereich gesunder Proben lagen. Durch Verwendung dieser Proben wird die entsprechende Kalibration robuster. Selbst wenn die Mehrheit der Proben dadurch eine Konzentration nahe null dieser Komponente aufweist, leisten sie dennoch einen wichtigen Beitrag zur Stabilität der Kalibration. [Hansen 1998]

### 4.5.1 Glycerin

Für die Kalibration des Parameters Glycerin wurden 957 Proben untersucht. Der Anteil verteilt sich dabei wie folgt auf die Jahrgänge:

Jahrgang	Anteil [%]
2004	20,0
2003	18,4
2002	57,1
2001	4,5

Die überwiegende Mehrzahl der Proben wies Konzentrationen unter 1 g/l auf, jedoch lag bei einigen Proben (vor Verschnitt mit der gesunden Partie) die Glycerinkonzentration bei über 30 g/l.



**Abb. 59** Verteilung Kalibrationsproben Glycerin

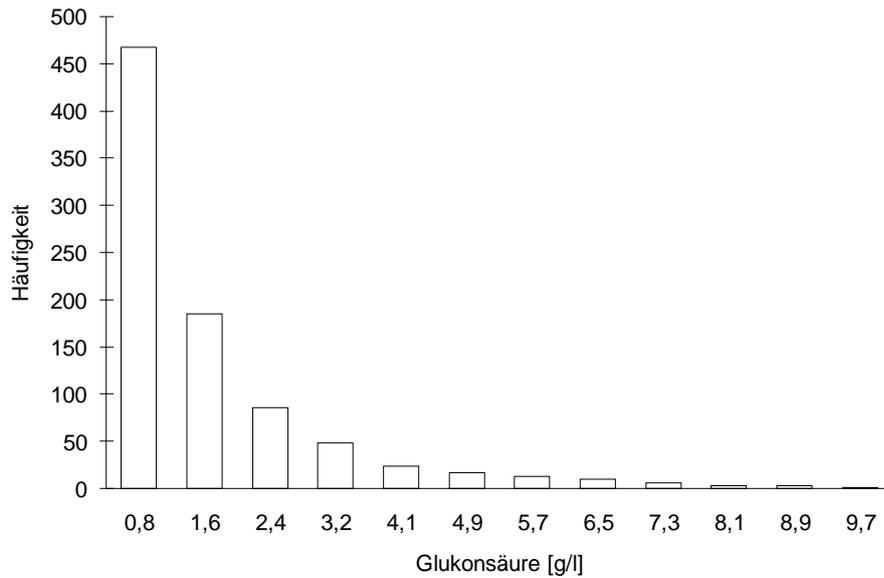
Der Median der untersuchten Proben lag bei 1,1 g/l Glycerin. Verwendet wurden insgesamt 8 Faktoren, das Bestimmtheitsmaß liegt bei 0,9626, der RMSECV bei 0,3 g/l und die Wiederholbarkeit bei 0,12 g/l.

#### 4.5.2 Glukonsäure

Insgesamt 877 Proben fanden Einlass in die Kalibration des Parameters Glukonsäure. Die Anteile der verschiedenen Jahrgänge gliedern sich in ähnlicher Weise wie bei dem Parameter Glycerin.

Jahrgang	Anteil [%]
2004	21,2
2003	22,8
2002	46,9
2001	9,1

Der Medianwert der untersuchten Proben liegt bei 0,7 g/l Glukonsäure. Bei unverschnittenen Proben lagen die Glukonsäurekonzentrationen teilweise über 30 g/l.

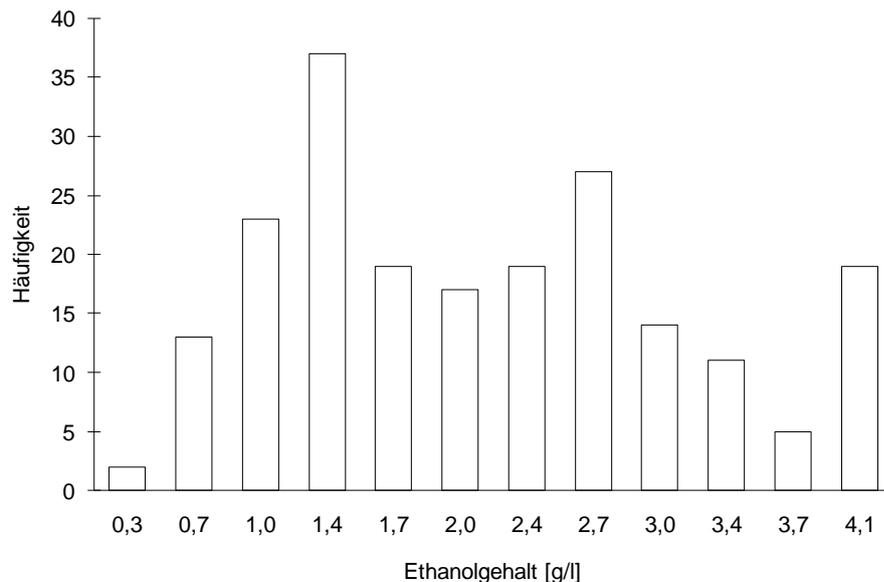


**Abb. 60** Verteilung Kalibrationsproben Glukonsäure

Wiederum wurden 9 Faktoren verwendet, das Bestimmtheitsmaß liegt bei 0,9188. Der RMSECV liegt bei 0,44 g/l, die Wiederholbarkeit bei 0,16 g/l.

### 4.5.3 Ethanol

Es fanden 206 Proben Verwendung in der Kalibration des Parameters Ethanol. Darunter befinden sich einerseits Proben, welche auch zur Kalibration der Komponenten Glycerin und Glukonsäure verwendet wurden.



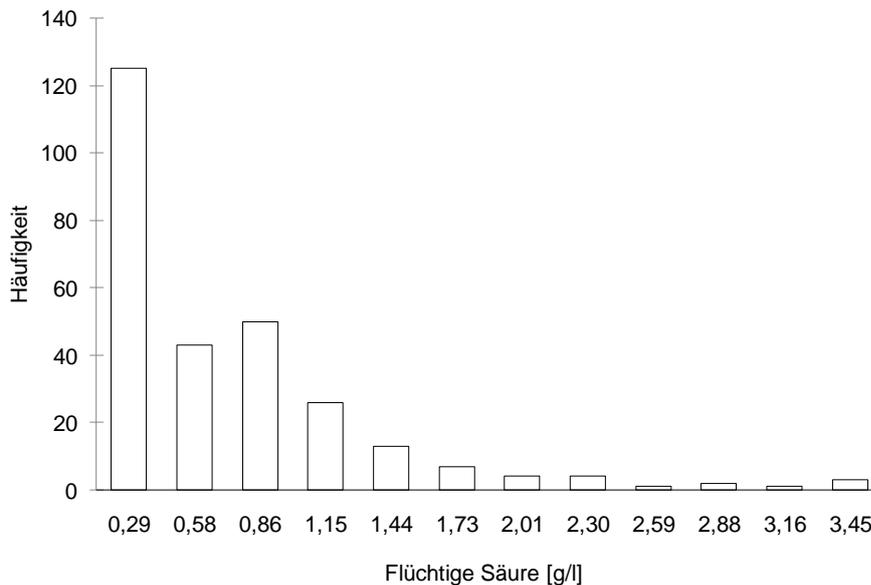
**Abb. 61** Verteilung Kalibrationsproben Ethanol

Darüber hinaus wurden auch Proben der Reifemessung bewusst für 24h bei Raumtemperatur inkubiert (einsetzende Spontangärung) und am nächsten Tag

untersucht. Es wurde darauf geachtet, dass hierbei nur reife Proben der späteren Kalenderwochen zum Einsatz kamen. Der Median der untersuchten Proben liegt bei 2 g/l Ethanol. Die Kalibration basiert auf 10 Faktoren, das Bestimmtheitsmaß liegt bei 0,925, der RMSECV bei 0,3 g/l und die Wiederholbarkeit bei 0,17 g/l.

#### 4.5.4 Flüchtige Säure

Für die Kalibration des Parameters flüchtige Säure wurden Insgesamt 279 Proben verwendet.



**Abb. 62** Verteilung Kalibrationsproben flüchtige Säure

Der Medianwert liegt bei 0,4 g/l flüchtige Säure. Die untersuchten Proben stammen dabei zu 2/3 aus dem Jahre 2002 und zu 1/3 aus 2004. Witterungsbedingt konnten 2003 keine Proben mit erhöhten Gehalten an flüchtiger Säure gewonnen werden. Es wurden 10 Faktoren verwendet, das Bestimmtheitsmaß liegt bei 0,986, der RMSECV bei 0,08 g/l und die Wiederholbarkeit bei 0,02 g/l.

#### 4.6 Analytische Bestimmung des Gesundheitszustandes

Eine besondere Herausforderung stellt die objektive Einschätzung des Gesundheitszustandes der Trauben dar, welcher sich – insbesondere bei Vollernterlesegut – einer visuellen Beurteilung weitgehend entzieht (Abbildung 63).



**Abb. 63** Vollernterlesegut (rechts) und Handlesegut (links)

Auch eine korrekte Einschätzung von händisch gelesenem Material in Punkto Reife und Gesundheit gestaltet sich insofern als schwierig, da jeweils nur der Teil beurteilt werden kann, welcher im entsprechenden Gebinde oben aufliegt. Eine detaillierte Untersuchung des gesamten angelieferten Gebindes ist in dem engen Zeitfenster der Traubenannahme im Zuge der Lese nicht möglich. A priori wird demnach eine homogene Verteilung des einzuschätzenden Lesejahres vorausgesetzt, um überhaupt eine gültige optische Bewertung vornehmen zu können.

Bei einer Bonitur im Weinberg ist zum einen der sehr hohe Personal- und Zeitaufwand zu berücksichtigen. Darüber hinaus liegt oftmals zwischen Bonitur und Lese ein Zeitraum von mehreren Tagen bis hin zu zwei oder gar drei Wochen. Dies hat zur Folge, dass in der Zwischenzeit eingetretene Veränderungen der Qualität nicht berücksichtigt werden können. Zentraler Kritikpunkt sind häufig auch die Unabhängigkeit, Objektivität und Reproduzierbarkeit der Bewertung.

Grundsätzlich greift eine rein visuelle Einschätzung/Beurteilung der Qualität zu kurz. [Versari 2008] Die Schimmelpilze, vor allem *Botrytis cinerea*, sind meist erst bei der Ausbildung der Fruchtstände erkennbar. Durch ihren Metabolismus können sie jedoch bereits vor Ausbildung dieser Fruchtstände die Traubenqualität signifikant mindern. Unabhängig vom Grad der sichtbaren *Botrytis*-infektion können auch Sekundärinfektanten, wie etwa Hefen und Bakterien, unerwünschte Substanzen wie Essigsäure oder Ethanol bilden. [Dittrich 1989]

### 4.6.1 Gesundheitsindex

Ein bereits vom Hersteller (Foss) implementierter Gesundheitsindex, der sogenannte Sanitary Index, basiert auf französischem und spanischem Traubenmaterial.

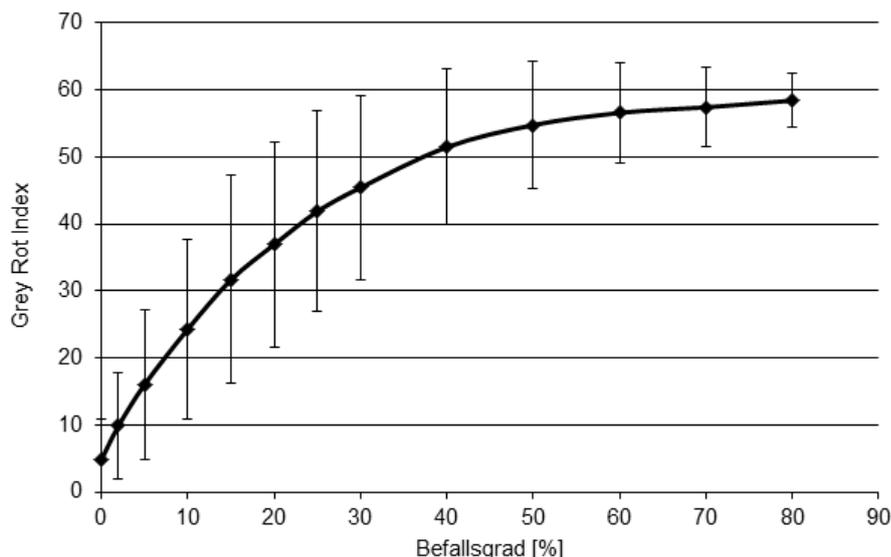
Parameter, auf deren Konzentrationen die komplexe Berechnung durch die Anwendersoftware basierte, sind nachfolgender Übersicht zu entnehmen:

**Tab. 19** Berechnungsgrundlage des Foss- eigenen Sanitary Index

2,3-Butandiol	Glukonsäure
3-methly-1-Butanol	Glycerin
Acetaldehyd	Isoamylacetat
Arabitol	Mannitol
Ethanol	Mesoinositol
Ethylacetat	Milchsäure
Flüchtige Säure	Sorbitol

Dabei handelt es sich, abgesehen von Ethanol, Glycerin und Glukonsäure, zum Großteil um Substanzen, deren Konzentration selbst in durch Botrytis und Sekundärinfektanten bereits erheblich in ihrer Qualität gemindertem Lesegut deutlich unter 1 g/l liegen. Dittrich et al konnte selbst in Trockenbeeren maximal 1,1 g/l myo-Inositol, 0,9 g/l Arabit sowie 0,4 g/l Sorbit detektieren. Lediglich für Mannit wurden Konzentrationen über 1,5 g/l nachgewiesen. D,L- Milchsäure konnte ebenfalls nicht in Konzentrationen über 1 g/l detektiert werden. [Dittrich 1987]

Dieser Index wurde anhand von Proben, welche entsprechend dem unter 3.4.4 beschriebenen Schema aufgearbeitet wurden, validiert.



**Abb. 64** Realer Befallsgrad zu Foss GreyRot- Index, n = 1032, Mittelwerte

Hierzu wurden durch definierten Verschnitt Befallsgrade von 2,5/ 5/ 10/ 15/ 20/ 25/ 30/ 40 / 50 / 60/ 70 und 80 % eingestellt. Diese Proben wurden anschließend mittels

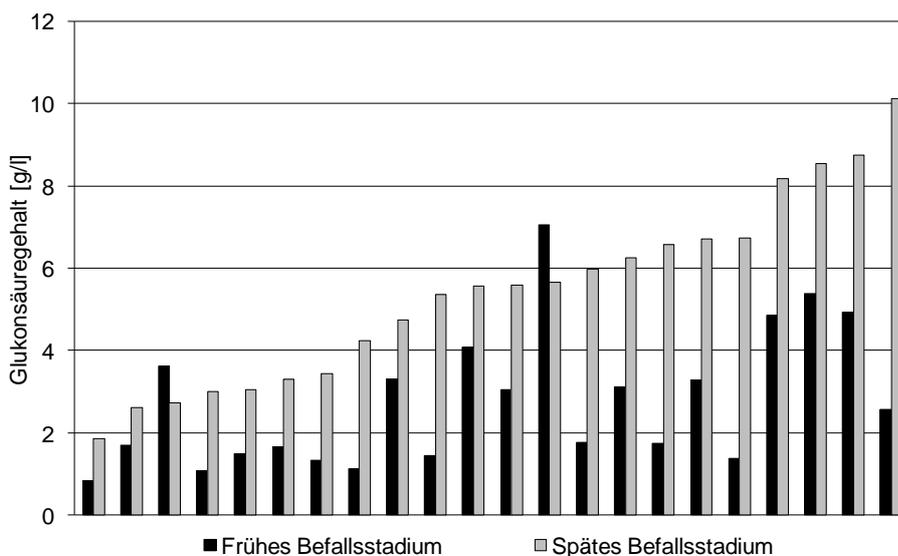
FT-MIR analysiert und der so erhaltene Wert des Grey Rot Index gegen den eingestellten Befallsgrad aufgetragen.

Der auf den FT-MIR-Spektren beruhende Botrytis-Index war nicht in der Lage, zwischen Proben mit 5% und 15% Fäulnisgrad zu differenzieren. Auch der Versuch, einen eigenen Index, basierend auf dem optischen Befallsgrad des Lesegutes zu etablieren, konnte nicht voll zufrieden stellen. [Berger 2002]

Da eine Qualitätsbeschreibung mit einer einzigen Zahl der Komplexität der Fragestellung in der Regel nicht gerecht werden kann (siehe auch 2.1), wurden Qualitätsparameter definiert, welche einerseits die Qualitätsbeeinträchtigung wiedergeben, andererseits aber auch mit der verwendeten Technik der FT-MIR Spektrometrie sicher erfassbar sind. Hierzu sollten die Zielanalyten möglichst in Konzentrationen über 1 g/l in der entsprechenden Probe vorliegen. [Patz 2005] Anhand dieser Parameter wird eine differenzierte Darstellung und Beurteilung der Qualität des untersuchten Leseguts ermöglicht.

#### 4.6.2 Befallsstadium

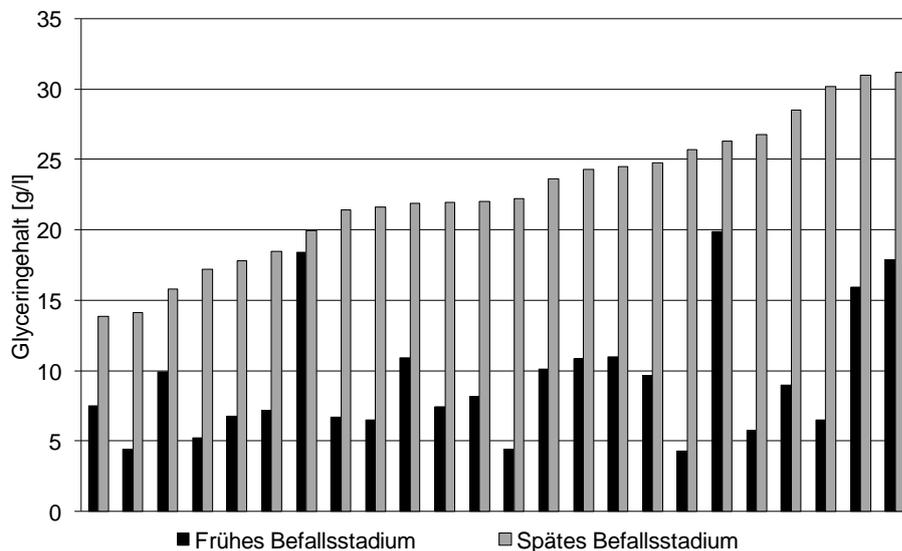
Im Jahrgang 2003 wurde zusätzlich die Länge der Befallsperiode berücksichtigt und in Traubenmosten aus 100% faulen Beeren der Einfluss eines frühen und späten Botrytisbefalls untersucht.



**Abb. 65** Enzymatisch bestimmte Glukonsäuregehalte (in g/l) nach kurzem (frühes Stadium) und langem (spätes Stadium) Befallszeitraum (n = 22 Probenpaare)

Wie aus Abbildung 65 hervorgeht nehmen die Gehalte an Glukonsäure, eines wichtigen Markers für den Botrytisbefall, beträchtlich mit der Befallsperiode zu. [Dittrich 1989, Redl 2001] Während kurz befallene Traubenproben (frühes Befallsstadium) im Durchschnitt nur 2,5 g/l Glukonsäure aufwiesen, konnten bei längerer Befallszeit (gleicher Stock) bis zu 10 g/l Glukonsäure nachgewiesen werden. Bei einer optischen Bonitur wären beide Proben gleich worden und hätten somit unzureichend die unterschiedlichen Glukonsäuregehalte reflektiert.

Ein ähnliches Bild wurde bei der Untersuchung des Glycerins in Abbildung 66 erhalten, wobei für diesen Parameter die Absolutgehalte zum Teil deutlich mehr als 20 g/l betragen.



**Abb. 66** Enzymatisch bestimmte Glycerinegehalte (in g/l) nach kurzem (frühes Stadium) und langem (spätes Stadium) Befallszeitraum (n = 22 Probenpaare)

Die visuelle Bonitur kann also nur unzureichend die Gehalte der beiden Markersubstanzen für Fäulnis wiedergeben, was sich mit den Untersuchungen von Versari et al deckt. [Versari 2008] Objektiver erscheint es, die analytisch erfassbaren Parameter für eine Beurteilung der Traubenqualität heranzuziehen.

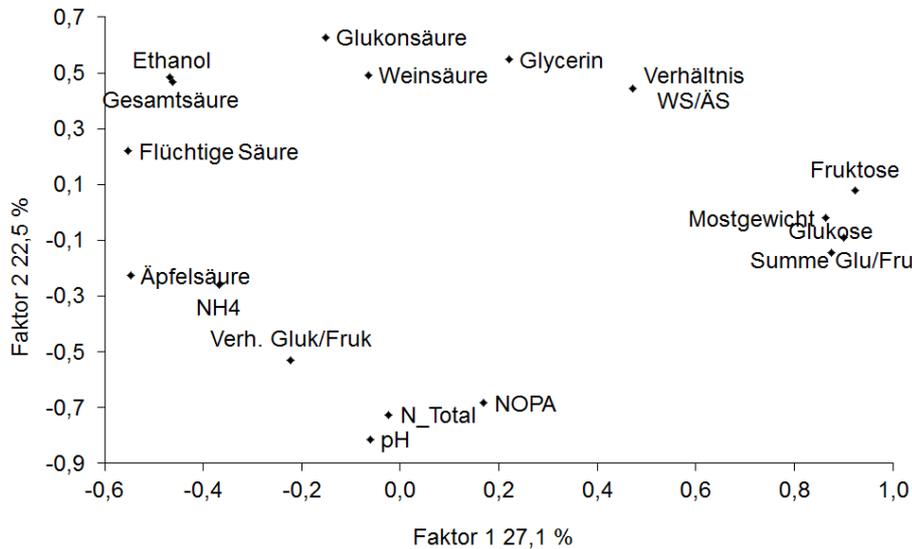
#### 4.6.3 Hauptkomponentenanalyse des Datensatzes Herbst 2004 (Botrytisproben)

Nachfolgend wird anhand eines Datensatzes aus 2004 eine weitergehende Betrachtung bezüglich der Differenzierung nach Gesundheitsgrad durchgeführt. Die

## Ergebnisse

Aufarbeitung der Proben erfolge dabei wie unter Kapitel 3.4.4 beschrieben in gesund und befallen. Insgesamt fanden 68 Probenpaare Einlass in die statistische Untersuchung.

Die Durchführung einer Hauptkomponentenanalyse ergab für die Faktoren 1 und 2 folgendes Resultat:



**Abb. 67** Botrytis-Datensatz 2004, Hauptkomponentenanalyse, Faktorladungen der Faktoren 1/2

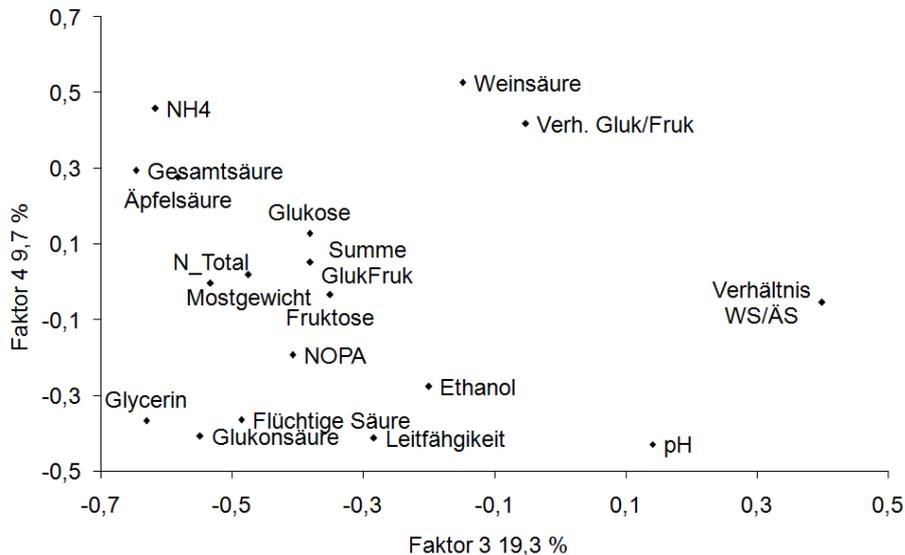
Sehr gut zu erkennen ist die hohe Faktorladung der Reifeparameter Glukose/ Fruktose sowie Mostgewicht. Die Faktoren 1 und 2 erklären zusammen knapp 50 % der Varianz.

**Tab. 20** Botrytis-Datensatz 2004; Faktorladungen > |0,6| markiert

	Faktor 1	Faktor 2	Faktor 3	Faktor 4
Glukose	<u>0,87</u>	-0,14	-0,38	0,13
Fruktose	<u>0,92</u>	0,08	-0,35	-0,03
Verh. Gluk/Fruk	-0,22	-0,53	-0,05	0,42
GS	-0,47	0,49	<u>-0,65</u>	0,30
WS	-0,06	0,49	-0,15	0,53
ÄS	-0,55	-0,23	-0,58	0,28
WS/ÄS	0,47	0,45	0,40	-0,05
Mostgewicht	<u>0,86</u>	-0,02	-0,47	0,02
pH	-0,06	<u>-0,81</u>	0,14	-0,43
Flüchtige S.	-0,55	0,22	-0,49	-0,36
GlcA	-0,15	<u>0,63</u>	-0,55	-0,41
EtOH	-0,46	0,47	-0,20	-0,28
Glyc	0,22	0,55	<u>-0,63</u>	-0,37
NH4	-0,37	-0,26	<u>-0,62</u>	0,46
Leitfähigkeit	-0,40	-0,57	-0,28	-0,41
NOPA	0,17	<u>-0,68</u>	-0,41	-0,19
N_Total	-0,02	<u>-0,72</u>	-0,53	0,00
Summe GlukFruk	<u>0,90</u>	-0,09	-0,38	0,05

## Ergebnisse

Für den Faktor 2 ergeben sich die höchsten Faktorladungen für die Parameter pH-Wert, Glukonsäure sowie die Stickstoffkomponenten NOPA und N<sub>total</sub>.



**Abb. 68** Botrytis-Datensatz 2004, Hauptkomponentenanalyse, Faktorladungen der Faktoren 3/4

Für den Faktor 3 ergibt sich die höchste Faktorladung mit dem Parameter Gesamtsäure sowie Ammonium, für Faktor 4 liegen die Faktorladungen unter einem Betrag von 0,6. Die Faktoren 3 und 4 erklären insgesamt weitere 29 % der Varianz.

**Tab. 21** Botrytis-Datensatz 2004, Korrelationsmatrix; Korrelationen > |0,5| markiert

	Gluk	Fruk	Verh. Glu/Fru	GS	WS	ÄS	WS/ÄS	°Oe	pH	Flücht. Sre.	GlcA	EtOH	Glyc	NH <sub>4</sub>	Leitf.	NOPA	N_Tot
Glukose	1																
Fruktose	<u>0,92</u>	1															
Verh. Glu/Fru	0,09	-0,30	1														
GS	-0,19	-0,17	-0,01	1													
WS	-0,04	-0,01	-0,08	<u>0,52</u>	1												
ÄS	-0,20	-0,28	0,25	<u>0,66</u>	-0,01	1											
WS/ÄS	0,19	0,28	-0,26	-0,32	0,42	<u>-0,89</u>	1										
°Oe	<u>0,96</u>	<u>0,97</u>	-0,13	-0,09	-0,03	-0,14	0,15	1									
pH	0,00	-0,14	0,32	<u>-0,57</u>	<u>-0,57</u>	0,01	-0,27	-0,08	1								
Flüchtige Sre	-0,30	-0,30	0,04	<u>0,59</u>	0,09	0,40	-0,27	-0,22	0,11	1							
GlcA	-0,05	0,08	-0,30	<u>0,60</u>	0,24	0,07	0,09	0,10	-0,41	<u>0,66</u>	1						
EtOH	-0,39	-0,34	-0,09	0,42	0,07	0,01	0,09	-0,34	-0,27	<u>0,55</u>	0,57	1					
Glyc	0,28	0,47	<u>-0,51</u>	0,45	0,09	0,07	0,03	0,46	-0,47	0,31	<u>0,77</u>	0,33	1				
NH <sub>4</sub>	-0,02	-0,17	0,40	<u>0,51</u>	0,25	<u>0,61</u>	-0,42	-0,04	-0,06	0,25	0,03	0,21	-0,02	1			
Leitfäh.	-0,24	-0,30	0,15	0,01	-0,21	0,40	-0,45	-0,21	<u>0,64</u>	0,35	0,05	-0,13	-0,04	0,23	1		
NOPA	0,32	0,21	0,22	-0,25	-0,22	0,07	-0,15	0,27	0,48	-0,09	-0,12	-0,10	-0,02	0,37	0,49	1	
N_Total	0,23	0,07	0,37	-0,05	-0,13	0,33	-0,34	0,18	0,45	0,04	-0,13	-0,09	-0,07	<u>0,63</u>	<u>0,56</u>	<u>0,94</u>	1
Σ Glu/Fru	<u>0,98</u>	<u>0,97</u>	-0,07	-0,19	-0,04	-0,21	0,20	<u>0,98</u>	0,00	-0,27	-0,01	-0,41	0,33	-0,07	-0,24	0,29	0,19

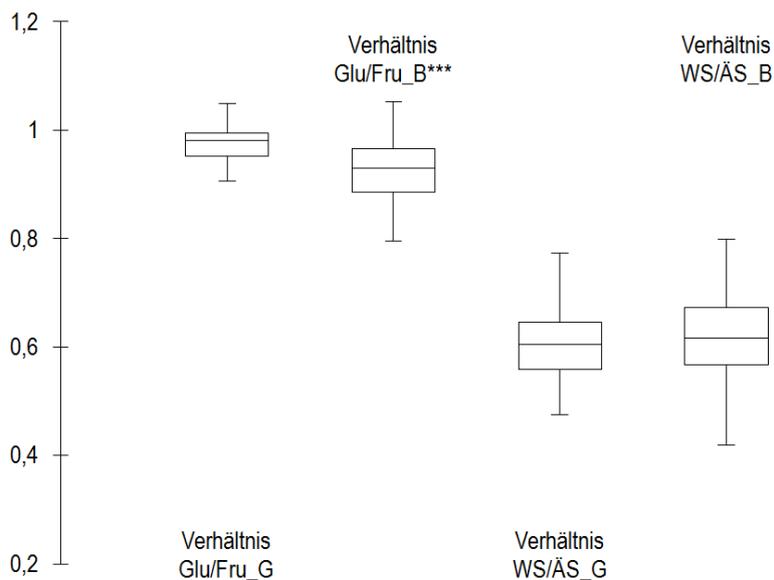
Analog der Korrelationsmatrix des Datensatzes aus 2006 (siehe auch Tab. 25/26) ergeben sich die höchsten Korrelationen zwischen den Parametern Mostgewicht und

Glukose sowie Fruktose. Darüber hinaus sind auch die Parameter Gesamtsäure mit den Einzelsäuren hoch korreliert. Zwischen den Parametern Glycerin und Verhältnis Glukose zu Fruktose besteht ebenfalls eine hohe Korrelation.

#### 4.6.4 Auswahl relevanter Minorkomponenten

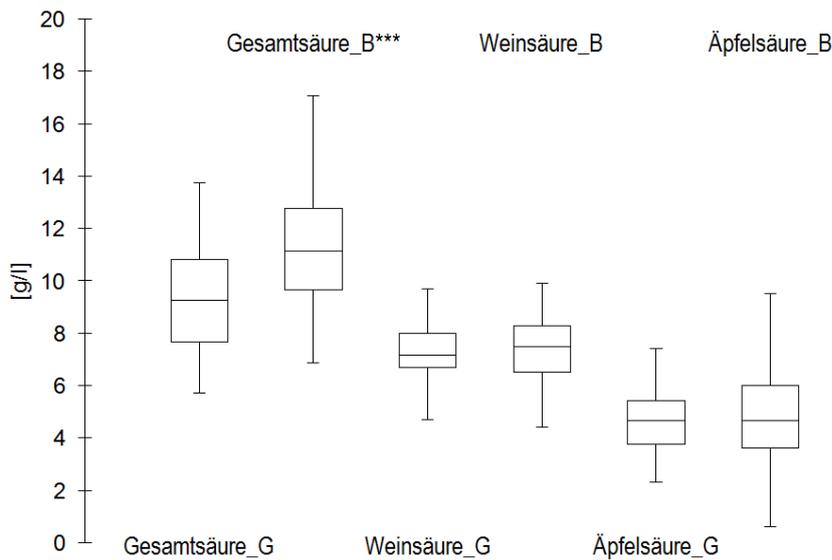
Da letztendlich der sensorische Einfluss auf den späteren Wein und nicht die optische Qualität einer Traube zählt, wurde der Gesundheitszustand der Trauben in 2003 und 2004 anhand der analytisch erfassten Traubenzusammensetzung definiert. Eine Varianzanalyse wies u.a. Glukonsäure, Glycerin, Ethanol, das Verhältnis Glukose zu Fruktose und flüchtige Säure als besonders signifikante (und mit FT-MIR erfassbare) Marker für Fäulnis aus. [Berger 2002] Dies deckt sich auch mit den Angaben der Literatur. [Dittrich 1989, Würdig & Woller 1989, Redl 1991]

Nachfolgend wird anhand eines Datensatzes aus 2004 die analytische Differenzierung zwischen gesunden und befallenen Proben verifiziert. Als Datengrundlage dienen dabei wiederum die FT-MIR Daten der 68 Probenpaare aus 2004, welche manuell nach gesund/befallen wie unter 3.4.4 beschrieben aufgearbeitet wurden. Beurteilungsgrundlage bilden die Ergebnisse des durchgeführten t-Tests (siehe hierzu auch Kapitel 3.3.2).



**Abb. 69** Box-Whisker-Plot der Parameter Verhältnis Glukose zu Fruktose sowie Verhältnis Weinsäure zu Äpfelsäure; n = 68 Probenpaare (G = gesund, B = befallen) aus 2004

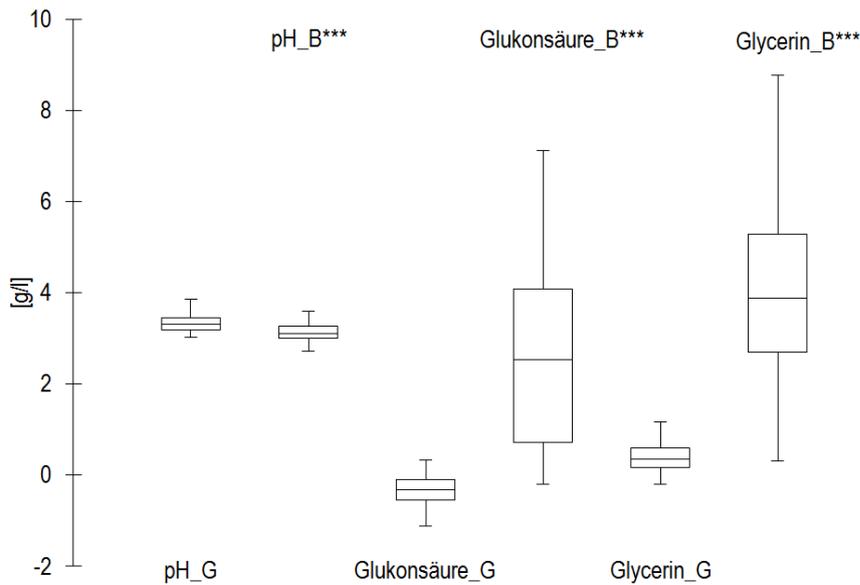
Die Medianwerte des Glukose/Fruktoseverhältnisses liegen bei 0,98 für die gesunden Proben gegenüber 0,93 für die befallenen Proben, es besteht ein statistisch höchst signifikanter Unterschied zwischen den beiden Gruppen ( $p < 0,001$ ). Ein statistisch signifikanter Unterschied bei dem Parameter Weinsäure-Äpfelsäureverhältnis ist hingegen nicht auszumachen.



**Abb. 70** Box-Whisker-Plot der Parameter, titrierbare Gesamtsäure sowie Weinsäure und Äpfelsäure; n = 68 Probenpaare (G = gesund, B = befallen) aus 2004

Der pH-Wert der gesunden Proben liegt mit einem Medianwert von pH 3,3 geringfügig über dem der befallenen Proben (pH 3,1), auch die Medianwerte der befallenen Probe für den Parameter der titrierbaren Gesamtsäure um etwa 2 g/l höher. In beiden Fällen sind die Unterschiede zwischen den Gruppen höchst signifikant. Ursache sind jedoch nicht unterschiedliche Konzentrationen an Äpfelsäure (Medianwert beider Gruppen 4,7 g/l) oder Weinsäure (Median der befallenen Proben um 0,3 g/l erhöht).

## Ergebnisse



**Abb. 71** Box-Whisker-Plot der Parameter pH-Wert, Glukonsäure sowie Glycerin; n = 68 Probenpaare (G = gesund, B = befallen) aus 2004

Für die Parameter Glukonsäure und Glycerin wurden Medianwerte der befallenen Partien von 2,5 g/l Glukonsäure und 3,9 g/l Glycerin bestimmt. Interessant erscheint, dass auch in gesunden Proben leicht erhöhte Glyceringehalte (maximal 1,3 g/l) nachgewiesen werden konnten, wohingegen die Gehalte an Glukonsäure in gesunden Proben stets unter 0,4 g/l lagen. Die Unterschiede zwischen den beiden Gruppen sind sowohl für den Parameter Glukonsäure als auch für den Parameter Glycerin höchst signifikant.



**Abb. 72** Box-Whisker-Plot der Parameter Flüchtige Säure sowie Ethanol; n = 68 Probenpaare (G = gesund, B = befallen) aus 2004

Bei der Untersuchung der flüchtigen Säure ergaben sich für die gesunden Proben ein Maximalwert von 0,15 g/l und ein Medianwert von 0,0 g/l. Der Medianwert der befallenen Proben liegt bei lediglich 0,12 g/l, der Maximalwert jedoch über 3 g/l. Für den Parameter Ethanol ergaben sich Medianwerte von 0,7 g/l (gesund) und 1,4 g/l (befallen). Wiederum sind die Differenzen zwischen den Gruppen bei beiden Parametern statistisch höchst signifikant.

#### 4.6.5 Validierung der Kalibration für Minorkomponenten

Zur Validierung der Kalibrationen der Minorkomponenten wurde die Kalibration mit Proben aus 2004 validiert.

**Tab. 22** Validierung der Kalibration 2003 mit Proben des Jahrganges 2004, Minorkomponenten

Parameter	Einheit	n	Messbereich	R <sup>2</sup>	2x RMSEP
Glukonsäure	g/l	240	0 – 7,0	0,768	± 2,2
Glycerin	g/l	255	0 – 7,0	0,933	± 0,9
Flüchtige Säure	g/l	58	0 – 1,6	0,926	± 0,18
Ethanol	g/l	174	0 – 4,0	0,849	± 1,3

Bei der FT-MIR Messung im Rahmen der Traubenannahme wird die Konzentration eines jeden Parameters getrennt ermittelt und zusätzlich das Lesegut in einer Gesamtbetrachtung des Gesundheitszustandes als „auffällig“, „stark auffällig“ und „nicht akzeptabel“ klassifiziert. Berücksichtigung finden hierbei auch die noch vorhandenen Unsicherheiten in der Kalibration der Minorkomponenten, um das Risiko falsch positiver Ergebnisse zu minimieren. Berücksichtigt wird hierbei auch, dass zum Teil auch in Mosten aus gesunden Trauben geringe Konzentrationen an Glycerin und Glukonsäure nachweisbar sind. [Dittrich 1974]

**Tab. 23** Einstufungshilfe der Messergebnisse der Minorkomponenten

Parameter	Einheit	auffällig	stark auffällig	nicht akzeptabel
Glukonsäure	g/l	> 1,5	> 3,0	> 5,0
Glycerin	g/l	> 1,5	> 3,0	> 5,0
Flüchtige Säure	g/l	> 0,3	> 0,5	> 1,0
Ethanol	g/l	> 1,5	> 3,0	

Um die Erfassbarkeit und Einschätzung der analytisch ermittelten Daten zu optimieren ist auch die Implementierung eines Ampelsystems mit farblicher

Markierung der Werte denkbar. Je nach Jahrgang und Rebsorte kann eine individuelle Anpassung der Richtwerte erfolgen. Diese Angleichung ist in Abhängigkeit von der Fragestellung letztlich von jedem Anwender selbst vorzunehmen. In Jahren mit sehr hohem Fäulnisdruck, wie etwa 2006, sind bei Fäulnis-anfälligen Rebsorten andere Grenzen zu definieren als in unproblematischen Jahrgängen und weniger anfälligen Rebsorten.

## 5. Implementierung in der Praxis

### 5.1 FT-MIR als Teil des Qualitätsmanagements

Für ein dynamisches, flexibel auf das jeweilige Traubengut oder den angestrebten Weinstil reagierendes Qualitätsmanagement spielt die FT-MIR-Analytik des Mostes, der gärenden Weine und der Jungweine eine ganz zentrale Rolle. Letztendlich müssen aber bereits über die Auszahlungspreise Anreize geschaffen werden, damit die benötigte Traubenqualität auch angeliefert wird.

Bisher werden bei der Festsetzung der Auszahlungspreise vor allem die Faktoren

- Mostgewicht
- Ertrag
- Gesundheitszustand
- weinbauliche Qualitätsmaßnahmen

berücksichtigt. Je hochwertiger der angestrebte Weintyp, desto stärker fällt die Honorierung von qualitativ gutem Lesegut aus und desto eher werden weinbauliche Qualitätsparameter zusätzlich entlohnt. Mit Nutzung der FT-MIR Technik kann der Umfang der berücksichtigten Faktoren ausgeweitet und die Bestimmung des Gesundheits- und Reifezustandes aufgrund chemischer Parameter objektiviert und vereinfacht werden.

Zu hohe Mostsäurewerte etwa zeigen unreifes Lesegut, möglicherweise an bedarf es zusätzlicher Entsäuerungsmaßnahmen. Grundsätzlich sind höhere Weinsäure-Gehalte positiv zu beurteilen, da Weinsäure den pH-Wert stärker absenkt als die Äpfelsäure. Gleichzeitig führt eine bessere Besonnung der Traube und eine lange Hängzeit zu einem forcierten Abbau der Äpfelsäure, so dass das Weinsäure zu Äpfelsäure-Verhältnis als ein Indikator für die oft zitierte, selten aber sauber definierte, physiologische Reife dienen kann. [Du Plessis 1984, Dokoozlian 2000, Bisson 2001, Conde 2007] Ferner kann anhand der Gehalte an Weinsäure und des pH-Wertes besser abgeschätzt werden, ob Maischestandzeiten zur Säurereduzierung angewandt werden können, oder ob eine Entsäuerung oder gar Doppelsalzensäuerung durchgeführt werden sollte.

Während die flüchtige Säure direkt zur Beurteilung der Lesegutqualität herangezogen werden kann, sollten die Parameter Glycerin, Glukonsäure, Ethanol

und das durch Mikroorganismenaktivität abgesenkte Glucose-Fructose-Verhältnis stets im Zusammenhang betrachtet werden.

Die Angaben zum hefeverwertbaren Amino-Stickstoff im Most sind hilfreich für den Kellermeister bei der Entscheidung ob und wie viel Gärsalz bzw. sonstige Hefenährstoffpräparate der Most benötigt, um ein sicheres Durchgären gewährleisten zu können.

## 5.2 Datensätze deutscher Genossenschaften, Herbst 2006

In Folge werden Datensätze, die von Anwendern/Genossenschaften unter Realbedingungen generiert wurden, auf charakteristische Kenngrößen und Plausibilität hin untersucht. Aufgrund der bei diesen Datensätzen/Kalibrationen nicht erfolgten Korrektur mittels Slope/Intercept können im Einzelfall auch minimal im negativen Bereich liegende Konzentrationsergebnisse erhalten werden, die auf das per se indirekte F-MIR Messverfahren zurückzuführen sind.

### 5.2.1 Verteilung der Minor- und Majorkomponenten der Rebsorte Riesling, Genossenschaft A

Der nachfolgend untersuchte Datensatz einer süddeutschen Genossenschaft zeigt eine sehr heterogene Verteilung auf. Es werden nur die Proben der Rebsorte Riesling diskutiert, da diese Rebsorte mit über 1/3 aller Proben am besten im Probenkollektiv repräsentiert ist.

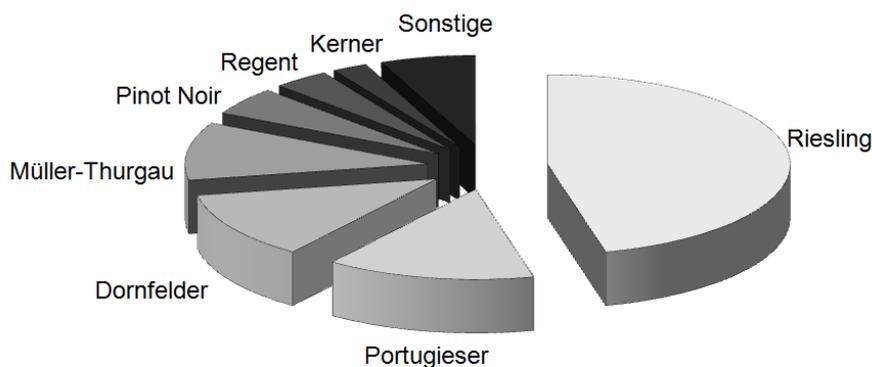
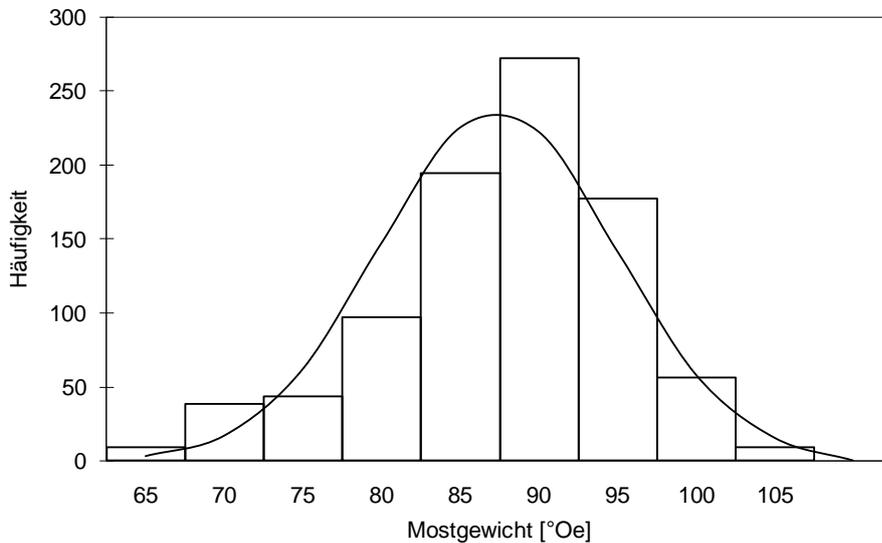


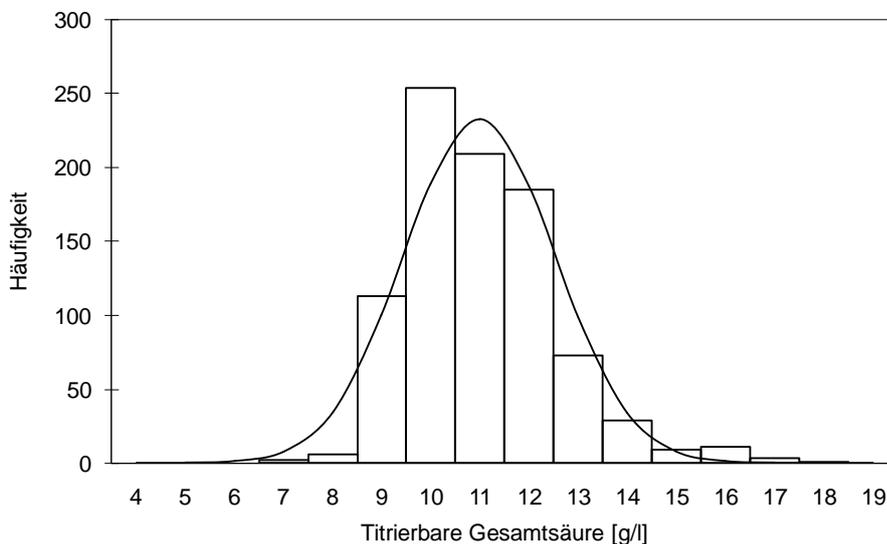
Abb. 73 Rebsortenverteilung Genossenschaft A

Darüber hinaus zählt Riesling, neben der Rebsorte Müller-Thurgau, zu den wichtigsten weißen Rebsorten des Anbaugebietes.



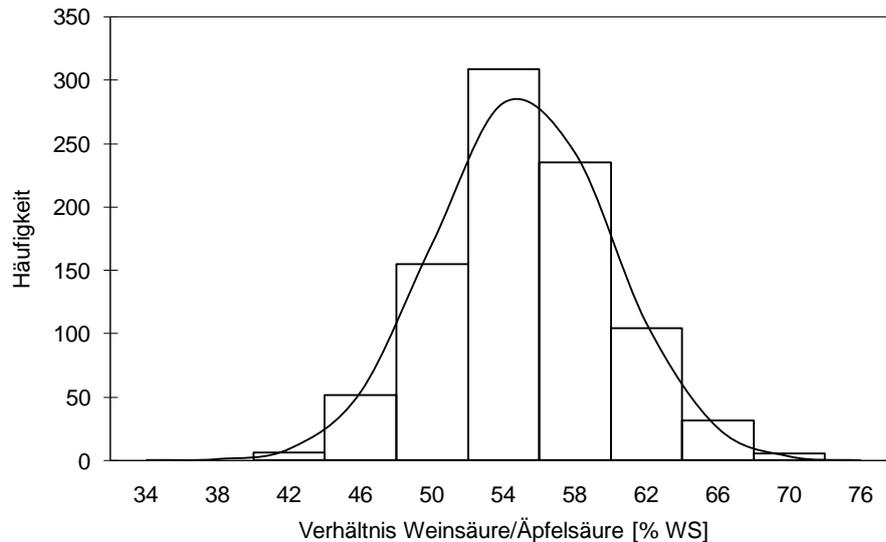
**Abb. 74** Riesling 2006 Genossenschaft A; Mostgewicht in °Oechsle, n = 894

Im Mittel bewegt sich das Mostgewicht der analysierten Rieslingproben bei 84 °Oe. Über 50 Proben zeigten Mostgewichte unter 70 °Oe, was 6,6 % entspricht.



**Abb. 75** Riesling 2006 Genossenschaft A; titrierbare Gesamtsäure (berechnet als Weinsäure) in g/l, n = 894, absolute Häufigkeit

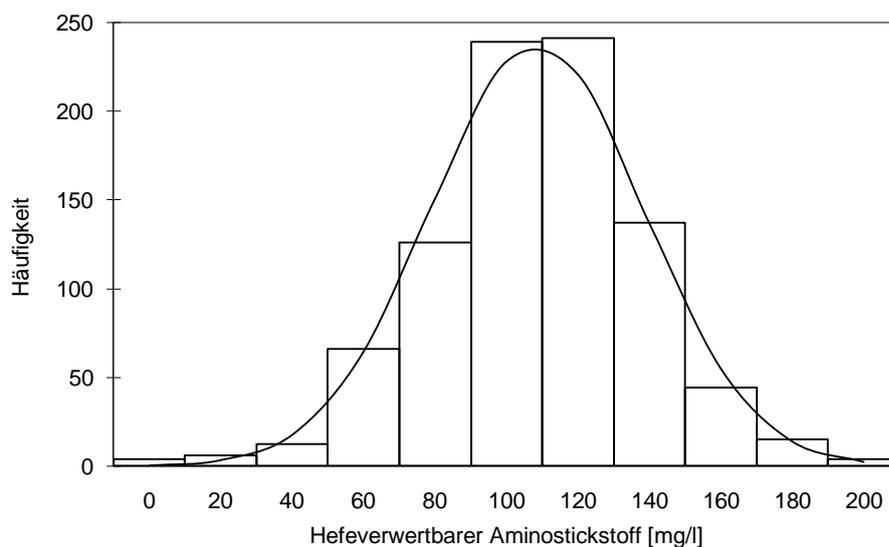
Bei den ermittelten Gesamtsäuregehalten liegt der Mittelwert bei 10,5 g/l. Es befinden sich mehr als 13 % der Proben unterhalb eines Gesamtsäuregehaltes von 9 g/l, 6 % der Proben weisen Gesamtsäuregehalte von 13 g/l und mehr auf.



**Abb. 76** Riesling 2006 Genossenschaft A; Verhältnis Weinsäure zu Äpfelsäure in % Weinsäureanteil, n = 894, absolute Häufigkeit

Das Verhältnis von Weinsäure zu Äpfelsäure liegt im Mittel bei 53,1 % Anteil Weinsäure an der Summe aus Weinsäure und Äpfelsäure. Nahezu 5 % der untersuchten Proben zeigten ein Verhältnis von < 45 % Weinsäureanteil auf, sind also als eher unreif einzuschätzen. [De La Hera Orts 2005]

Problematisch erweisen sich auch die Gehalte an hefeverwertbarem Aminostickstoff nach Butzke (N-OPA).

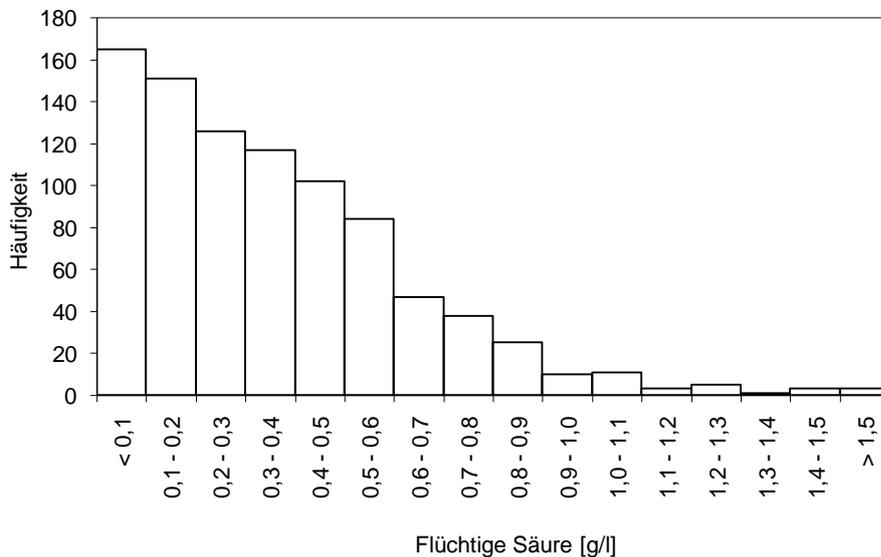


**Abb. 77** Riesling 2006 Genossenschaft A; Konzentration an hefeverwertbarem Aminostickstoff nach Butzke in mg Stickstoff /l, n = 894, absolute Häufigkeit

Selbst wenn man von der Annahme ausgeht, dass der hefeverwertbare Aminostickstoff lediglich 50% der Stickstoffversorgung der Hefe ausmacht und in

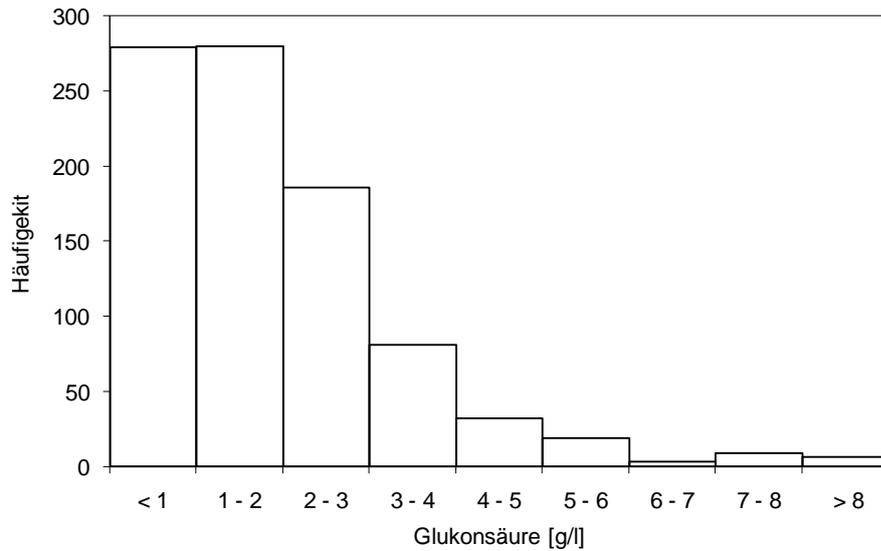
etwa die selbe Menge an Stickstoff durch die Verwertung von Ammonium als Stickstoffquelle zur Verfügung steht, so sind doch die Proben mit N-OPA Gehalten unter 75 mg/l tendenziell als Stickstoff- defizitär einzustufen. [Dukes 1998] Bei der hier vorliegenden Probenverteilung wären dies nahezu 20 % aller Proben, wobei 5 % der Proben sogar Gehalte von weniger als 50 mg/l aufweisen.

Für den Parameter „flüchtige Säure“ konnte in über 10 % aller Proben eine Konzentration über 0,7 g/l nachgewiesen werden. In 3 % der Fälle war der Wert von 1 g/l überschritten, der Höchstwert lag sogar über 1,5 g/l. Andererseits waren 50 % der untersuchten Proben mit Gehalten von unter 0,3 g/l als relativ unauffällig einzustufen.



**Abb. 78** Riesling 2006 Genossenschaft A; Konzentration an flüchtiger Säure in g/l, n = 894, absolute Häufigkeit

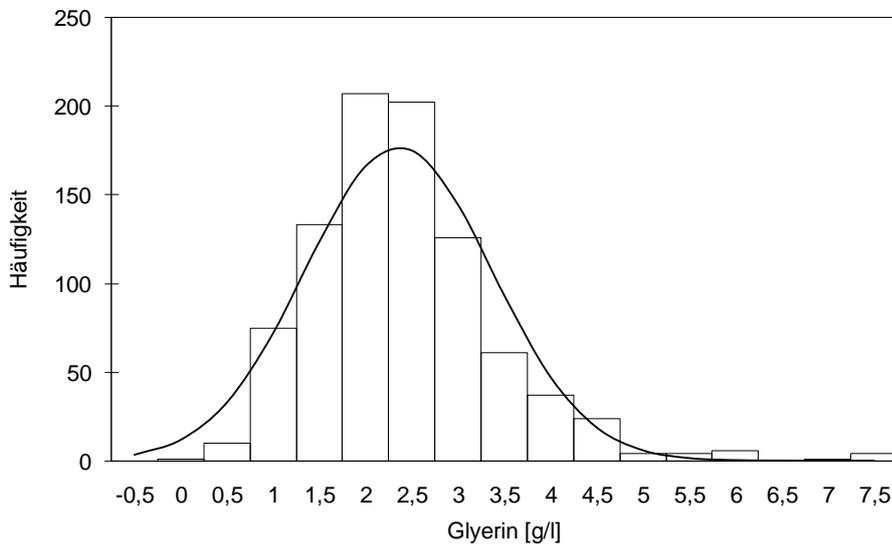
Ähnlich der Konzentrationen an flüchtiger Säure zeigten sich auch die Gehalte an Glukonsäure vielfach erhöht, was für die Plausibilität der Messdaten spricht:



**Abb. 79** Riesling 2006 Genossenschaft A; Konzentration an Glukonsäure in g/l, n = 894, absolute Häufigkeit

Während in über 80 % der Proben Glukonsäuregehalte < 3 g/l nachgewiesen werden konnten, lag in über 4 % der Fälle die Konzentration bei mehr als 5 g/l mit Höchstgehalten über 8 g/l.

Nachfolgend dargestellt ist die Verteilung der Glycerinkonzentration:



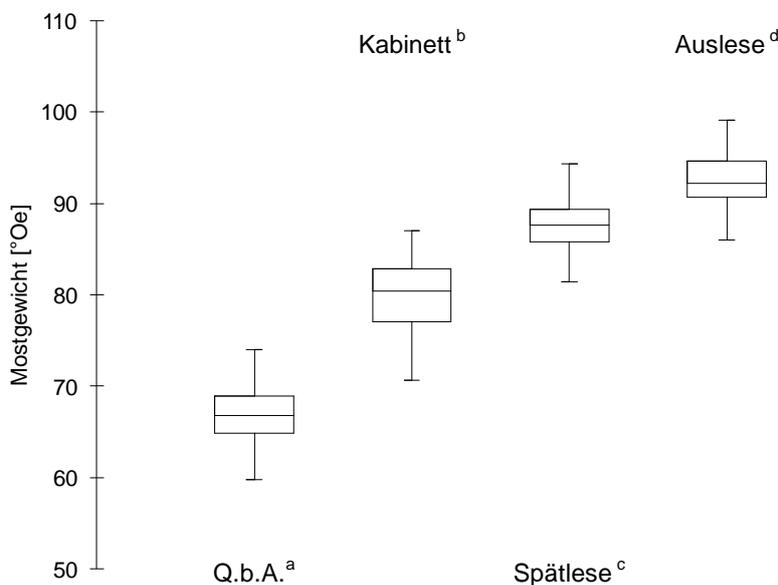
**Abb. 80** Riesling 2006 Genossenschaft A; Konzentration an Glycerin in g/l, n = 894, absolute Häufigkeit

Knapp 85 % der untersuchten Proben weisen Glyceringehalte unter 3 g/l auf, fast 5 % der Proben Gehalte über 5 g/l mit Höchstgehalten über 7 g/l auf. Gehalte von weniger als 1 g/l wurden bei lediglich knapp 10 % der Proben nachgewiesen, im

Unterschied zum Parameter Glukonsäure, wo über 30 % der Proben Gehalte unter 1 g/l aufzeigten.

### 5.2.2 Differenzierung nach Qualitätsstufen der Rebsorte Riesling, Genossenschaft A

Inwiefern sich die Proben allein aufgrund ihrer Qualitätsstufe untereinander differenzieren lassen, wird nachfolgend untersucht.

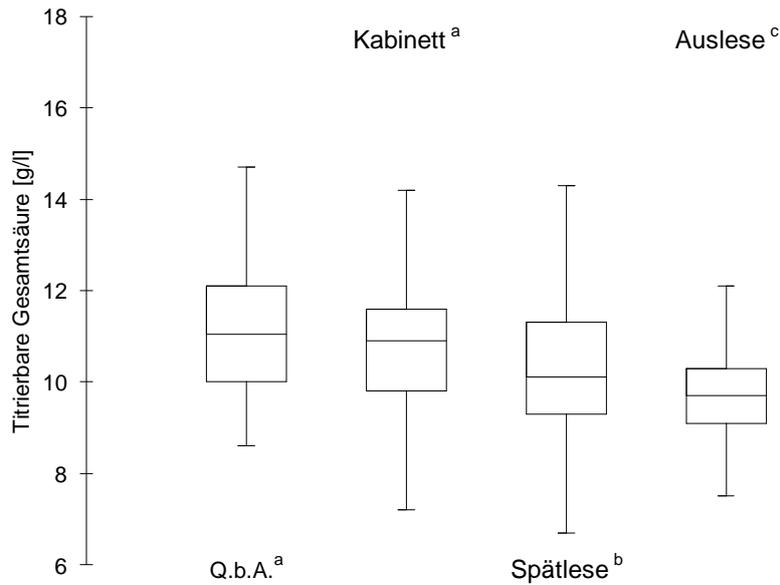


**Abb. 81** Riesling 2006 Genossenschaft A; Differenzierung nach Qualitätsstufe, Parameter Mostgewicht

Die Abstufung auf Basis des Mostgewichtes ist – wie erwartet – gut nachvollziehbar. Festzuhalten ist dabei, dass sich die gesetzlichen Vorgaben der Mindestmostgewichte stets auf das gärfähige Gesamtgebinde beziehen. Im Einzelfall erreichen einige der untersuchten Partien diese Vorgaben nicht, aufgrund der Zusammensetzung des Gesamtgebindes kann den gesetzlichen Vorgaben aber dennoch entsprochen werden.

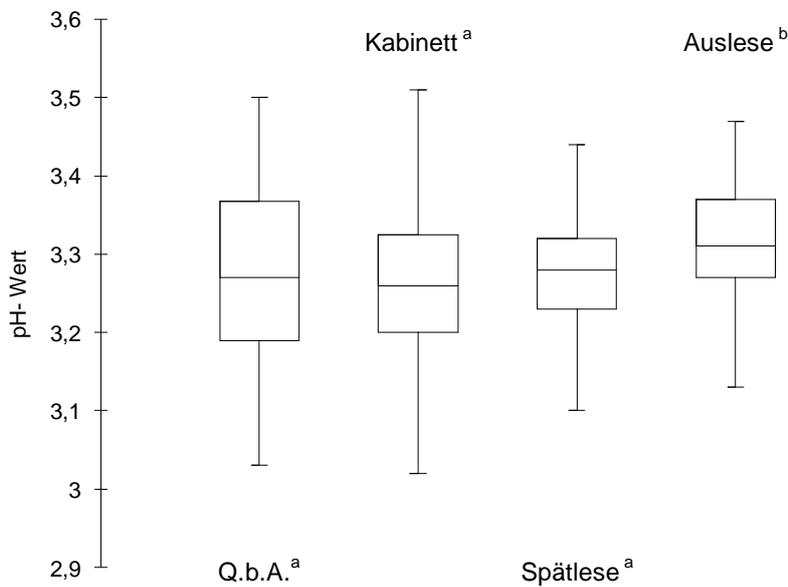
**Tab. 24** Mindestmostgewichte der Qualitätsstufen [Weingesetz 2011]

Qualitätsstufe	Q.b.A	Kabinett	Spätlese	Auslese
Mindestmostgewicht [°Oe]	60	73	85	93



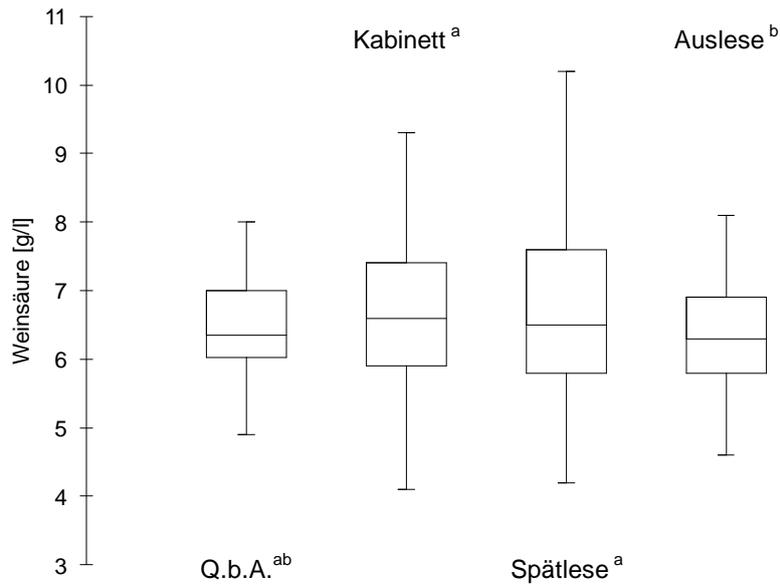
**Abb. 82** Riesling 2006 Genossenschaft A; Differenzierung nach Qualitätsstufe, Parameter titrierbare Gesamtsäure; Skalierung in g/l titrierbare Gesamtsäure (berechnet als Weinsäure)

Bei der Differenzierung nach der titrierbaren Gesamtsäure sind die Qualitätsstufen, mit Ausnahme von Kabinett und Q.b.A. klar voneinander zu differenzieren.



**Abb. 83** Riesling 2006 Genossenschaft A; Differenzierung nach Qualitätsstufe, Parameter pH- Wert

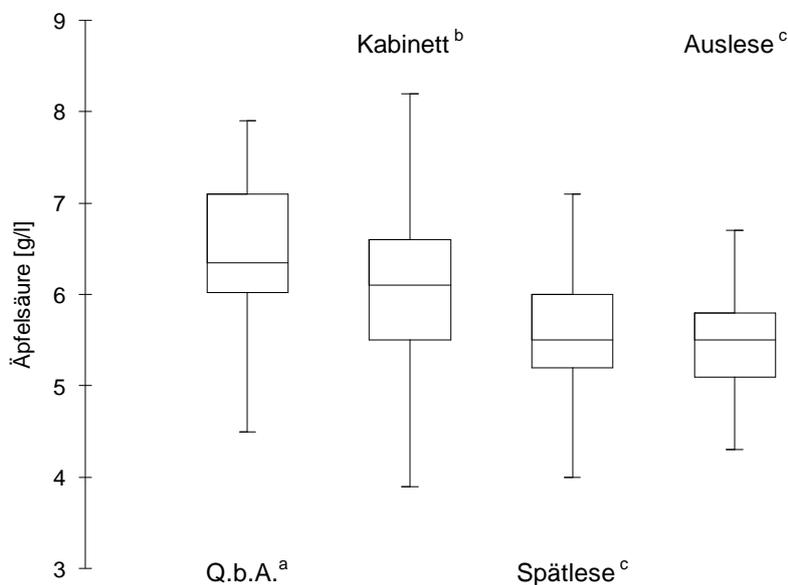
Dem entgegen steht der Parameter pH- Wert. Lediglich die Auslesequalität ist von den übrigen Qualitäten statistisch signifikant zu unterscheiden



**Abb. 84** Riesling 2006 Genossenschaft A; Differenzierung nach Qualitätsstufe, Parameter Weinsäure; Skalierung in g/l Weinsäure

Beim Parameter Weinsäure unterscheidet sich lediglich die Auslesestufe von Spätlese und Kabinett.

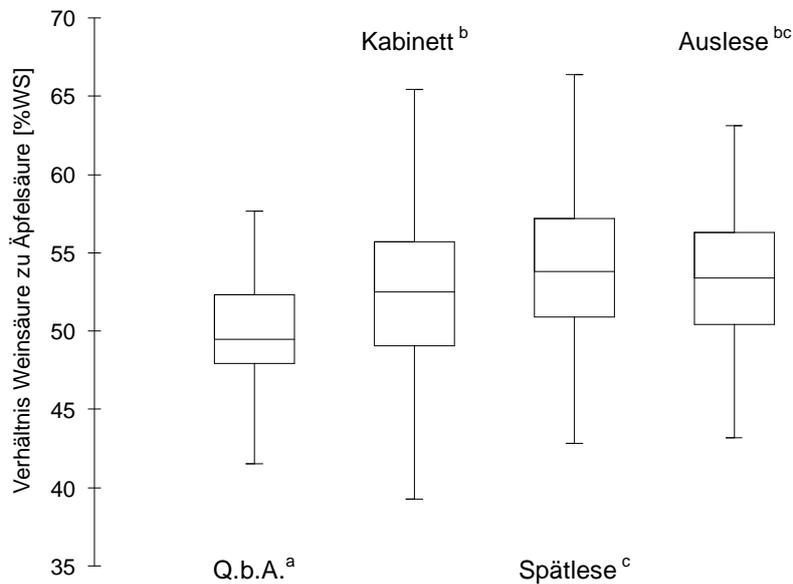
Deutlichere Unterschiede sind beim Parameter Äpfelsäure zu erkennen, was auf Unterschiede im Reifegrad des Lesegutes zurückzuführen sein dürfte.



**Abb. 85** Riesling 2006 Genossenschaft A; Differenzierung nach Qualitätsstufe, Parameter Äpfelsäure; Skalierung in g/l Äpfelsäure

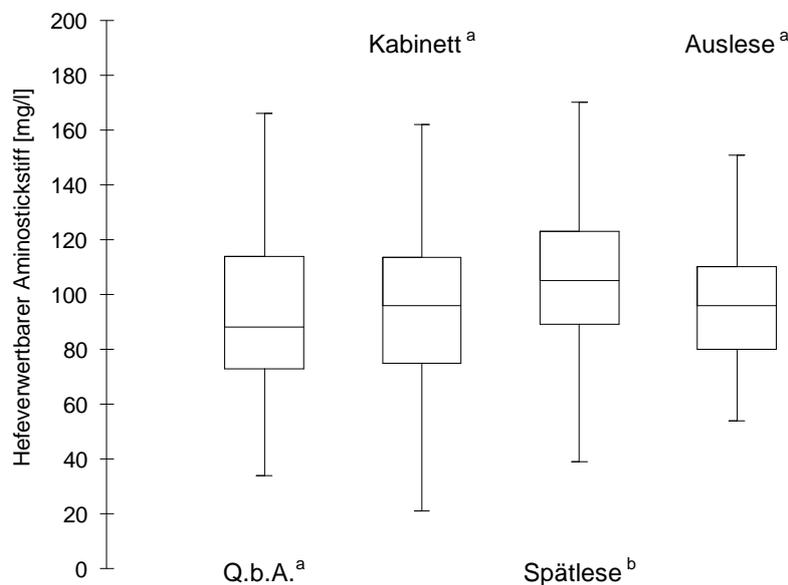
Bis auf Auslese und Spätlese sind alle Qualitäten untereinander klar zu differenzieren.

Abbildung 86 gibt die Abhängigkeit der unterschiedlichen Qualitätsstufen vom Parameter „Verhältnis von Weinsäure zu Äpfelsäure“ wieder:



**Abb. 86** Riesling 2006 Genossenschaft A; Differenzierung nach Qualitätsstufe, Parameter Verhältnis Weinsäure/Äpfelsäure; Skalierung in % Weinsäure der Summe Weinsäure + Äpfelsäure

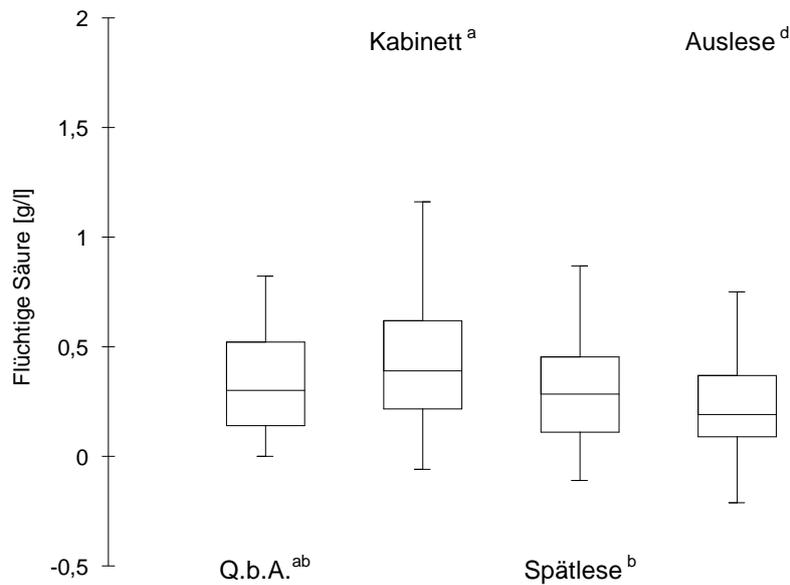
Eine Differenzierung ist ausschließlich zwischen Spätlese/Kabinett sowie der Q.b.A.-Qualität im Vergleich zu allen drei anderen Qualitätsstufen möglich.



**Abb. 87** Riesling 2006 Genossenschaft A; Differenzierung nach Qualitätsstufe, Parameter NOPA; Skalierung in mg/l hefeferwertbarer Aminostickstoff

Für den Parameter „hefeferwertbarer Aminostickstoff“ (NOPA) sind die Qualitäten Spätlese/Auslese sowie Spätlese/Kabinett und Spätlese/Q.b.A. klar zu voneinander differenzieren, wie Abbildung 87 zu entnehmen ist.

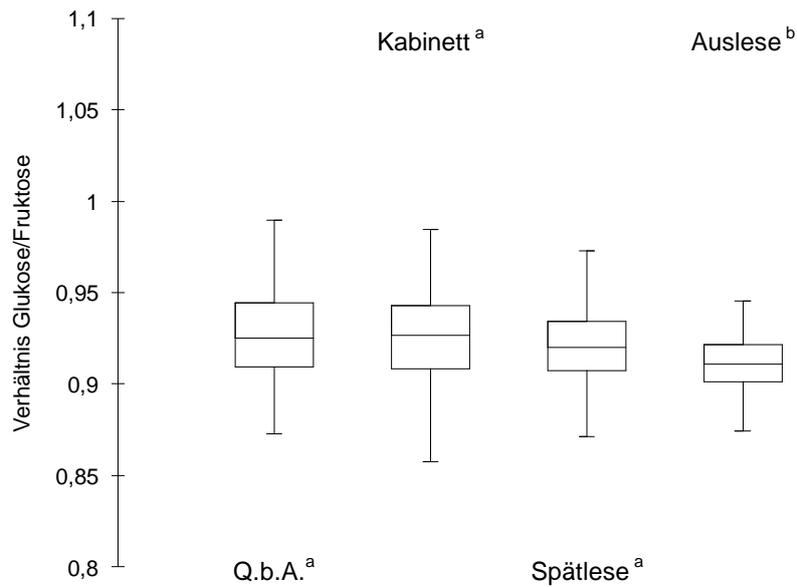
Für die Minorkomponenten der Gesundheitsparameter ergibt sich folgendes Bild:



**Abb. 88** Riesling 2006 Genossenschaft A; Differenzierung nach Qualitätsstufe, Parameter flüchtige Säure; Skalierung in g/l flüchtige Säure (berechnet als Essigsäure)

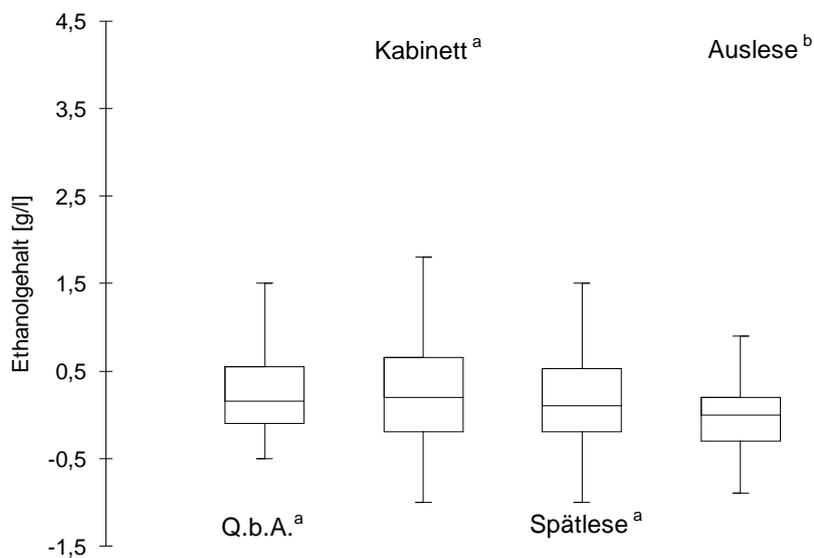
Für den aufgrund des gesetzlichen Höchstwertes von 1,08 g/l (für Weiß- und Roseweine ausgenommen BA, TBA und Eiswein) und der oft unmittelbaren sensorisch wahrnehmbaren Qualitätsminderung wichtigsten Parameter der erfassten Minorkomponenten, der flüchtigen Säure, ist eine Unterscheidung der Q.b.A.-Qualität von der Spätlese- bzw. Kabinettqualität ist nicht möglich. Alle weiteren Differenzierungen sind statistisch abgesichert möglich.

Die statistischen Berechnungen bezüglich des Parameters „Verhältnis Glukose zu Fruktose“ ist nachfolgend Abbildung 89 zu entnehmen:



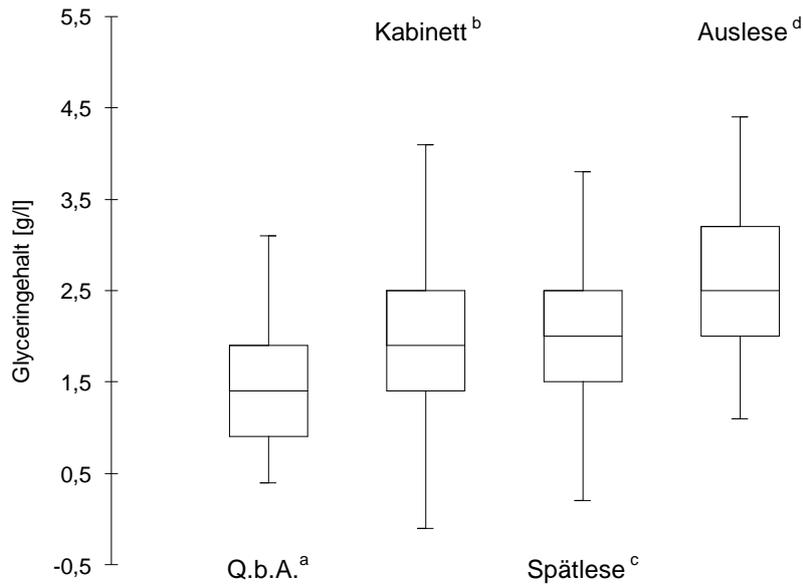
**Abb. 89** Riesling 2006 Genossenschaft A; Differenzierung nach Qualitätsstufe, Parameter Verhältnis Glukose/Fruktose

Die Auslesequalität lässt sich von den übrigen Qualitäten klar unterscheiden, darüber hinaus sind jedoch keine statistisch abgesicherten Aussagen möglich.



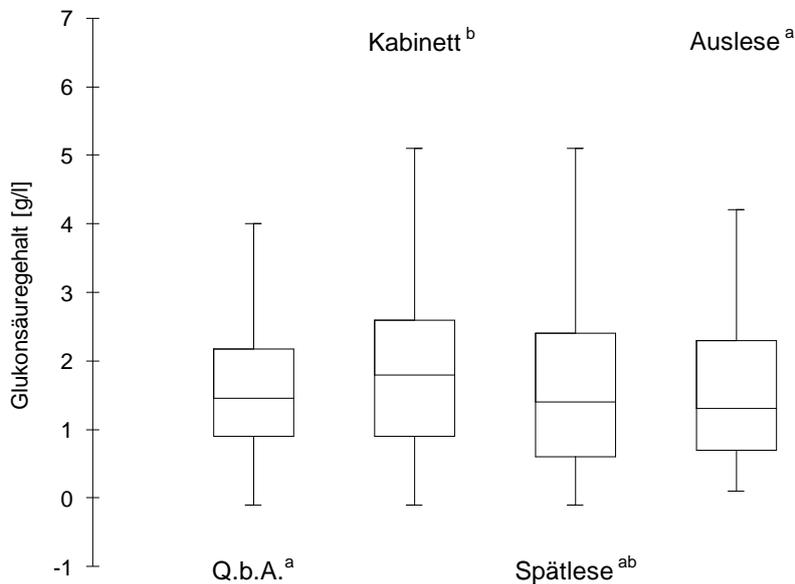
**Abb. 90** Riesling 2006 Genossenschaft A; Differenzierung nach Qualitätsstufe, Parameter Ethanolgehalt in g/l

Für den Parameter Ethanolgehalt ist wiederum lediglich die Auslesequalität klar abzugrenzen, weitere Differenzierungen sind nicht möglich.



**Abb. 91** Riesling 2006 Genossenschaft A; Differenzierung nach Qualitätsstufe, Parameter Glyceringehalt in g/l

Bezüglich des Parameters Glyceringehalt sind alle Qualitäten klar voneinander zu unterscheiden. Mit steigender Qualitätsstufe ist auch eine signifikante Zunahme der Glycerinkonzentration (auf im Mittel > 2 g/l für die Auslesequalität) zu verzeichnen.



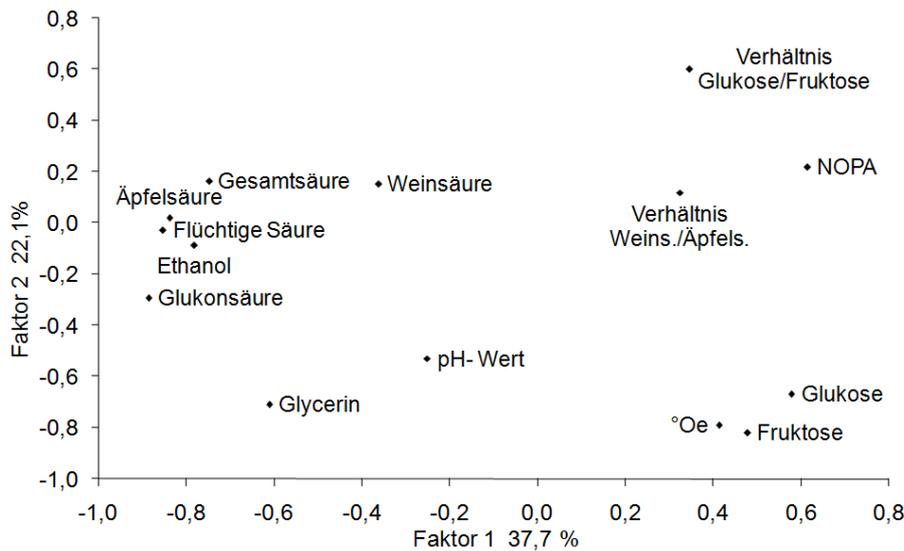
**Abb. 92** Riesling 2006 Genossenschaft A; Differenzierung nach Qualitätsstufe, Parameter Glukonsäuregehalt in g/l

Anders stellt sich die statistische Betrachtung des Parameters Glukonsäure dar: eine Differenzierung ist lediglich zwischen Kabinett/Q.b.A. sowie Auslese und Kabinett möglich.

### 5.2.3 Hauptkomponentenanalyse der Rebsorte Riesling, Genossenschaft

#### A

Eine mit dem beschriebenen Datensatz durchgeführte Hauptkomponentenanalyse kommt zu nachfolgend dargestelltem Ergebnis:



**Abb. 93** Riesling 2006 Genossenschaft A; Hauptkomponentenanalyse, Faktoren 1/2

Zum einen sind die Parameter Glukose, Fructose sowie °Oechsle gruppiert. Sie zeigen die höchste (negative) Korrelation zu Faktor 2. Die Parameter Gesamtsäure, Äpfelsäure, Flüchtige Säure sowie Ethanol und Glukonsäure hingegen zeigen die höchsten Faktorladungen des Faktors 1:

**Tab. 25** Riesling 2006 Genossenschaft A; Faktorladungen > |0,65| markiert

	Faktor1	Faktor2	Faktor3	Faktor4
°Oe	0,41	<u>-0,79</u>	-0,41	-0,15
Glukose	0,58	<u>-0,67</u>	-0,39	-0,18
Fruktose	0,48	<u>-0,82</u>	-0,27	-0,07
Gesamtsäure	<u>-0,75</u>	0,16	-0,56	-0,15
Weinsäure	-0,36	0,15	<u>-0,87</u>	0,07
Äpfelsäure	<u>-0,84</u>	0,02	0,09	-0,45
Verhältnis Weinsäure/Äpfelsäure	0,32	0,12	<u>-0,79</u>	0,40
pH- Wert	-0,25	-0,53	0,40	-0,28
NOPA	0,61	0,22	-0,09	<u>-0,65</u>
Flüchtige Säure	<u>-0,85</u>	-0,03	-0,17	-0,11
Ethanol	<u>-0,78</u>	-0,09	-0,20	-0,18
Glukonsäure	<u>-0,88</u>	-0,29	-0,24	0,10
Glycerin	-0,61	<u>-0,71</u>	0,12	0,08
Verhältnis Glukose/Fruktose	0,35	0,60	-0,44	-0,44
Anteil an Gesamtvarianz [%]	37,7	22,1	18,5	8,6

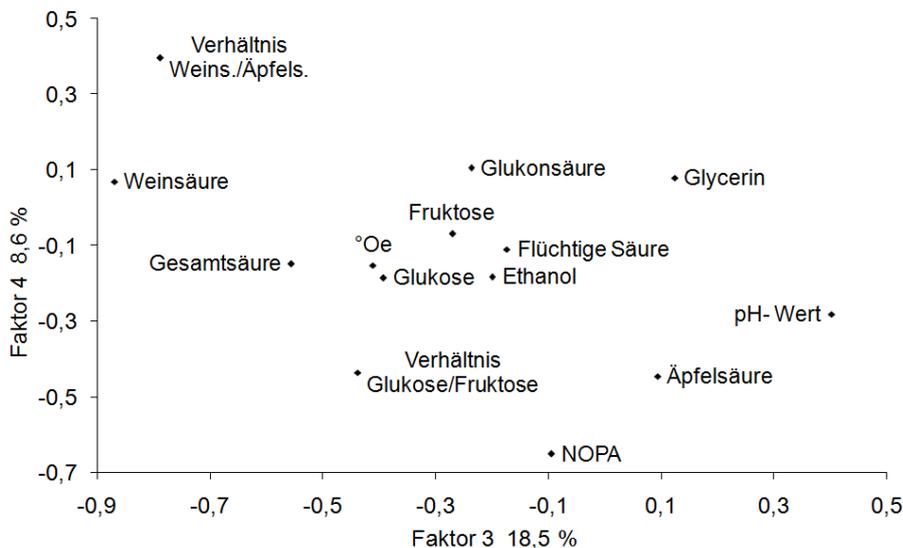
Insgesamt sind mit den ersten beiden Faktoren knapp 60 % der Gesamtvarianz erklärbar.

Mit die höchsten Korrelationen zwischen den einzelnen Untersuchungsparametern ergeben sich zwischen den Parametern Glukose, Fruktose und Mostgewicht sowie zwischen der Gesamtsäure und den Einzelsäuren (v.a. Weinsäure und Äpfelsäure).

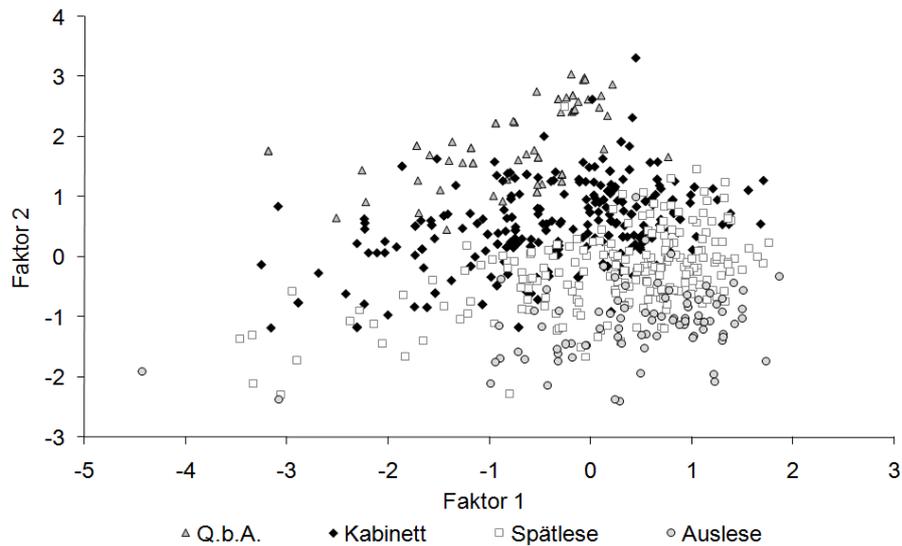
**Tab. 26** Riesling 2006 Genossenschaft A; Korrelationsmatrix, Werte > |0,65| markiert

	°Oe	GS	WS	ÄS	WS/ÄS	pH	NOPA	Flüchtige		GlcA	Glyc	Glu/Fru	Gluk
								Säure	EtOH				
°Oe	1												
GS	-0,18	1											
WS	0,05	<u>0,81</u>	1										
ÄS	-0,32	<u>0,72</u>	0,21	1									
WS/ÄS	0,27	0,13	<u>0,67</u>	-0,58	1								
pH	0,14	-0,11	-0,22	0,28	-0,38	1							
NOPA	0,18	-0,27	-0,09	-0,26	0,12	-0,01	1						
Flüchtige S.	-0,22	<u>0,67</u>	0,36	<u>0,69</u>	-0,21	0,11	-0,48	1					
EtOH	-0,15	<u>0,61</u>	0,38	<u>0,62</u>	-0,15	0,23	-0,40	<u>0,72</u>	1				
GlcA	-0,06	<u>0,71</u>	0,49	<u>0,64</u>	-0,07	0,28	-0,61	<u>0,81</u>	<u>0,71</u>	1			
Glyc	0,23	0,28	0,00	0,48	-0,36	0,50	-0,56	0,46	0,45	<u>0,76</u>	1		
Glu/Fru	-0,07	0,10	0,24	-0,16	0,32	-0,53	0,58	-0,12	-0,11	-0,41	<u>-0,69</u>	1	
Gluk	<u>0,97</u>	-0,30	-0,03	-0,44	0,30	0,01	0,31	-0,35	-0,27	-0,25	0,05	0,09	1
Fruk	<u>0,98</u>	-0,32	-0,09	-0,39	0,20	0,15	0,15	-0,31	-0,24	-0,14	0,24	-0,18	<u>0,96</u>

Faktor 3 erklärt nochmals knapp 20 % der Varianz, hier weisen die Parameter Weinsäure sowie Verhältnis Weinsäure zu Äpfelsäure die höchsten Faktorladungen auf.

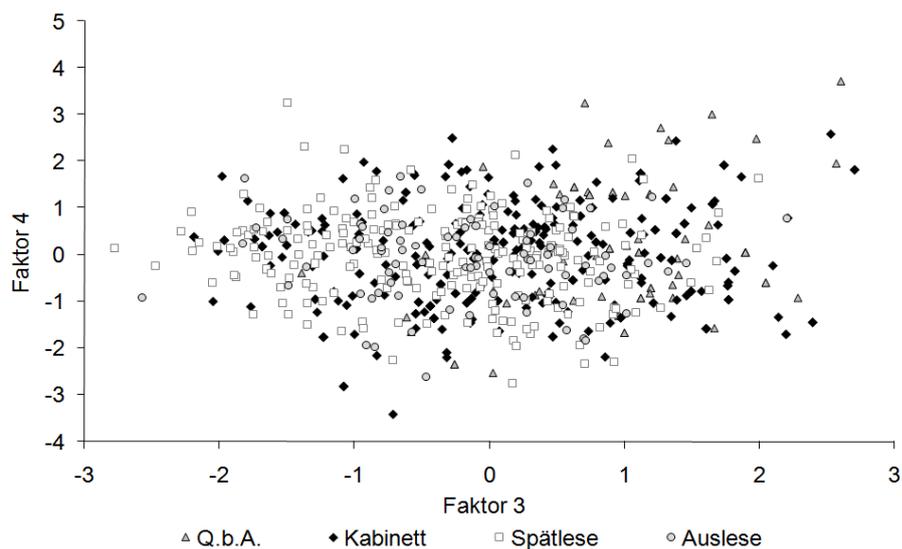


**Abb. 94** Riesling 2006 Genossenschaft A; Hauptkomponentenanalyse, Faktoren 3/4



**Abb. 95** Riesling 2006 Genossenschaft A; Scores nach Qualitätsstufe Faktor 1/2

Betrachtet man die Darstellung der Scores, wobei die verschiedenen Qualitätsstufen als Einteilung herangezogen wurden, so ist tendenziell durchaus eine Differenzierung möglich. Faktor 2, welcher die höchste Korrelation mit den Parametern °Oechsle sowie Glukose und Fruktose aufweist, ist dabei weitaus besser geeignet für eine Differenzierung als Faktor 1.

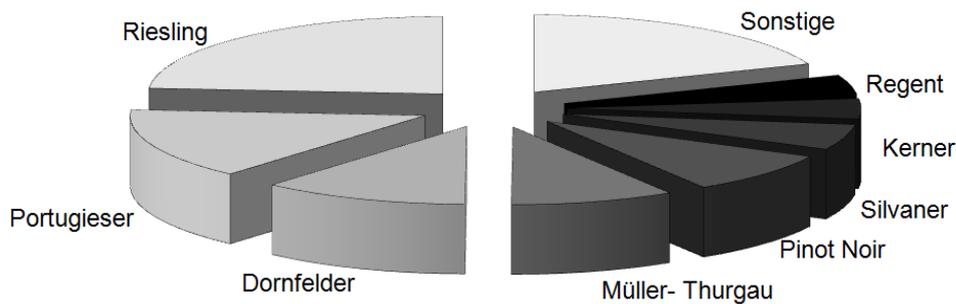


**Abb. 96** Riesling 2006 Genossenschaft A; Scores nach Faktor 3/4

Die Faktoren 3 und 4 sind hingegen nicht geeignet, um zwischen den Qualitätsstufen zu unterscheiden, was in Abbildung 96 deutlich wird.

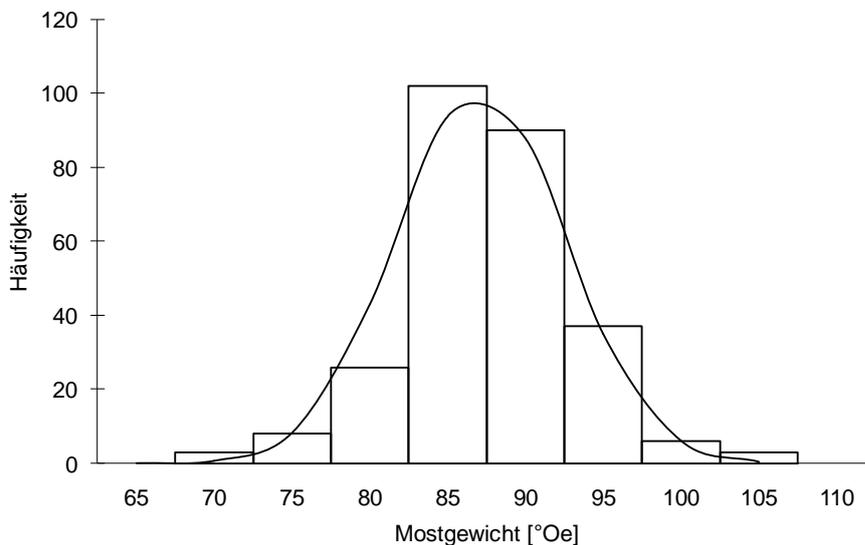
## 5.2.4 Verteilung der Minor- und Majorkomponenten der Rebsorte Riesling, Genossenschaft B

Nachfolgend wird der Datensatz einer weiteren deutschen Genossenschaft aus dem Jahre 2006 untersucht. Wiederum wurde, als wichtigste Rebsorte des Anbaugebietes, die Rebsorte Riesling ausgewählt.



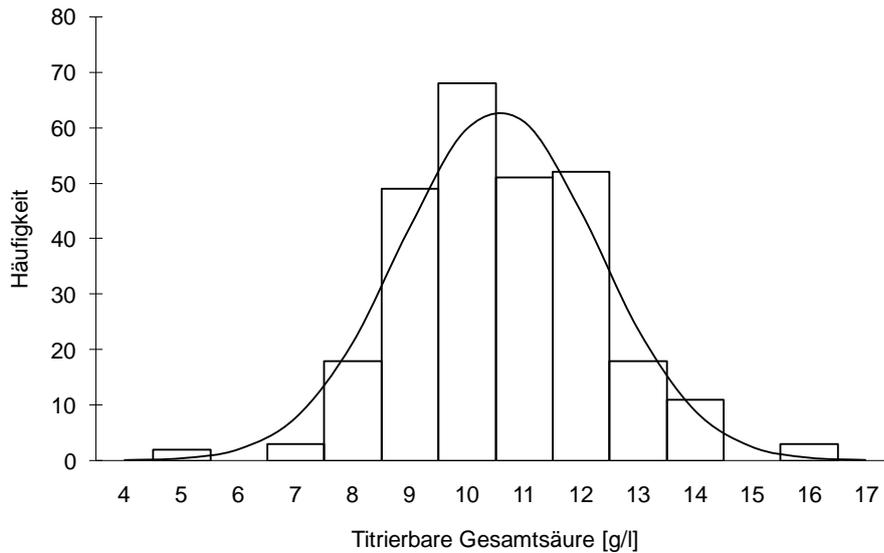
**Abb. 97** Rebsortenverteilung Genossenschaft B, Jahrgang 2006 (Berechnungsgrundlage = Anzahl der Partien)

Die analytischen Daten von 262 Partien fanden Einlass in die nachfolgenden Berechnungen.



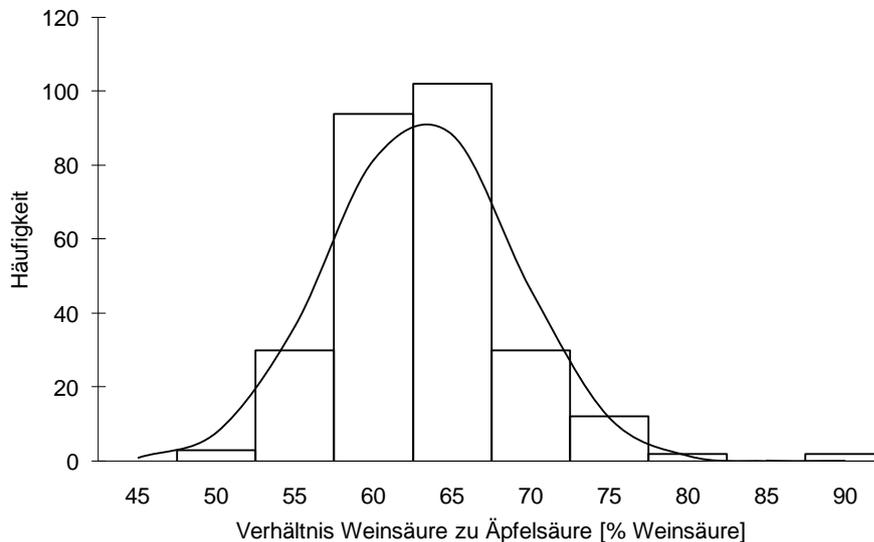
**Abb. 98** Riesling 2006 Genossenschaft B; Mostgewicht in °Oechsle, n = 262, absolute Häufigkeit

Im Mittel liegt das Mostgewicht der analysierten Rieslingproben bei 84,6 °Oe. Weniger als 4 % der Proben weisen Mostgewichte unter 78 °Oe auf.



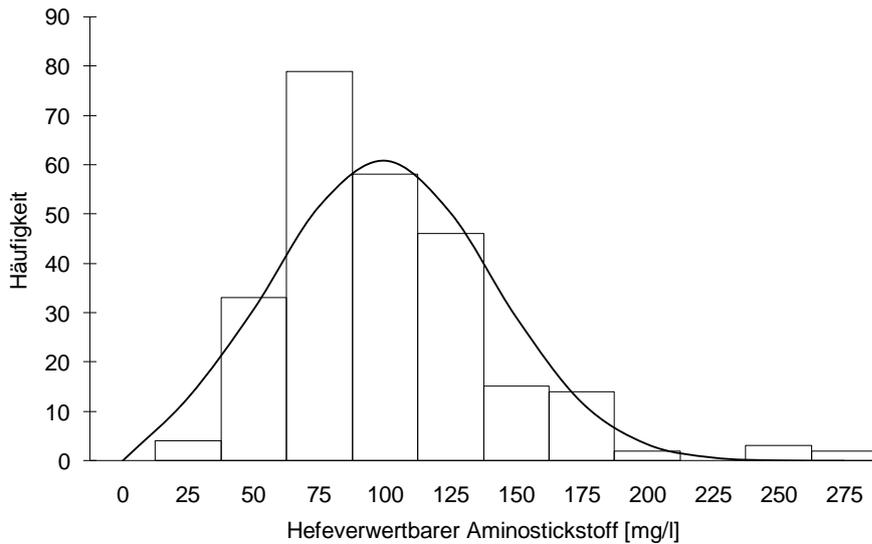
**Abb. 99** Riesling 2006 Genossenschaft B; titrierbare Gesamtsäure in g/l (berechnet als Weinsäure) n = 262, absolute Häufigkeit

Bei den ermittelten Gesamtsäuregehalten liegt der Mittelwert bei 10,0 g/l. Für mehr als 19 % der Proben konnten Gesamtsäuregehalte unter 9 g/l nachgewiesen werden, andererseits liegt bei über 9 % der Proben ein Gesamtsäuregehalt von mehr als 12 g/l Gesamtsäure vor.



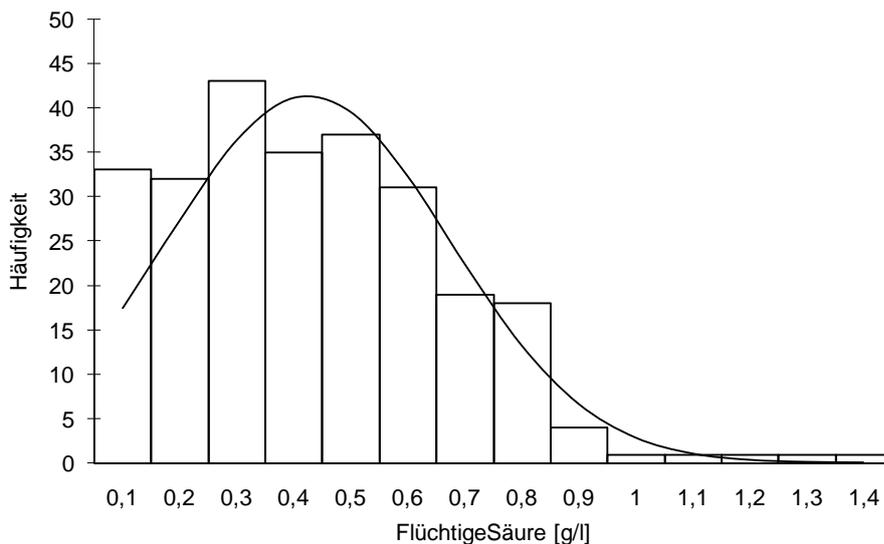
**Abb. 100** Riesling 2006 Genossenschaft B; Verhältnis Weinsäure zu Äpfelsäure in % Weinsäureanteil, n = 262, absolute Häufigkeit

Das Verhältnis von Weinsäure zu Äpfelsäure liegt im Mittel bei 53,1 % Anteil Weinsäure an der Summe aus Weinsäure und Äpfelsäure. Nahezu 5 % der untersuchten Proben zeigten ein Verhältnis von weniger als 45 % Weinsäureanteil auf, sind also eher als unreif einzuschätzen. [De La Hera Orts 2005]



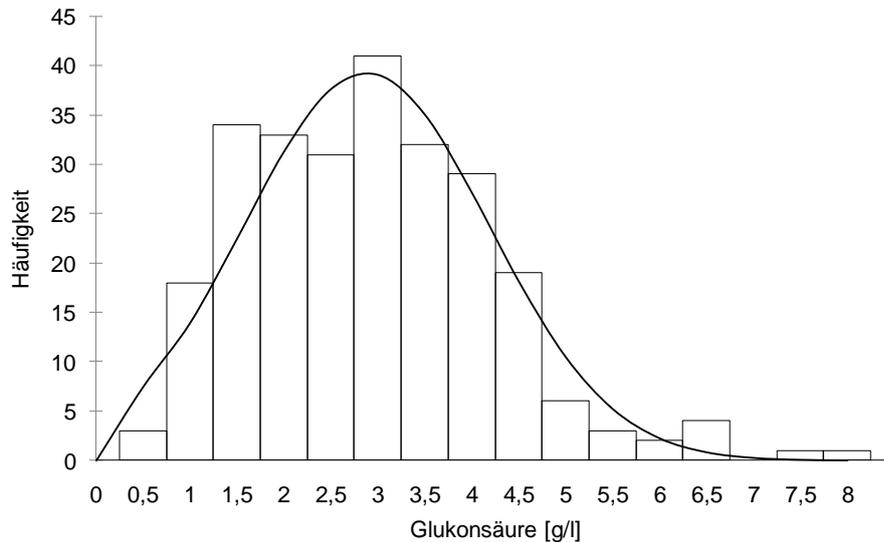
**Abb. 101** Riesling 2006 Genossenschaft B; Konzentration an hefeverwertbarem Aminostickstoff nach Butzke in mg Stickstoff /l, n = 262, absolute Häufigkeit

Ausgehend von einer Deckung der Stickstoffversorgung der Hefe zu je 50% aus Aminostickstoff und 50% aus Ammonium sind die Proben mit N-OPA Gehalten unter 75 mg/l als unterversorgt einzustufen. Bei der hier vorliegenden Probenverteilung wären dies über 45 % aller Proben. Über 14 % der Proben weisen sogar Gehalte unter 50 mg/l auf. Im Mittel beläuft sich die Konzentration an hefeverwertbarem Aminostickstoff auf 88 mg/l.



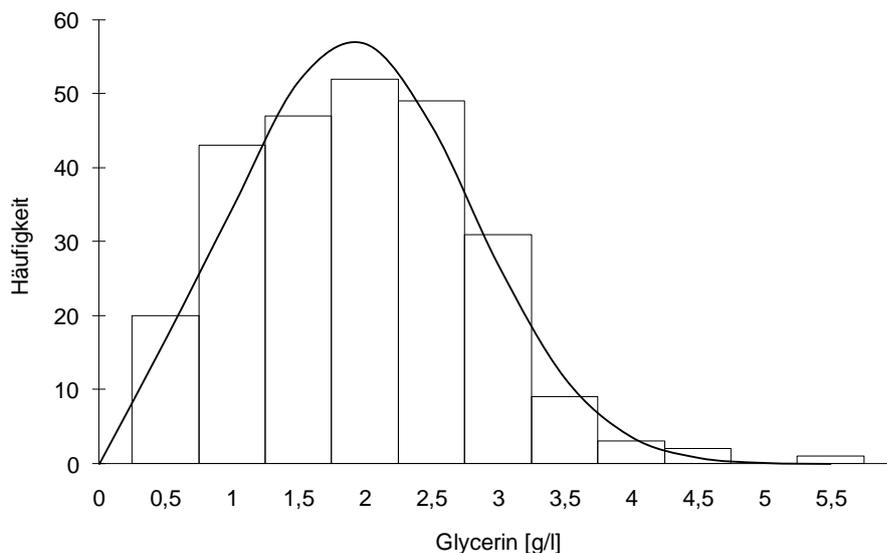
**Abb. 102** Riesling 2006 Genossenschaft B; Konzentration an flüchtiger Säure in g/l, n = 262, absolute Häufigkeit

Für den Parameter flüchtige Säure ergibt sich ein Mittelwert von 0,37 g/l. Bei 44 % aller Proben konnten Gehalte über 0,4 g/l nachgewiesen werden. Fast 12 % der Proben zeigten Gehalte über 0,7 g/l auf, der höchste Wert belief sich auf über 1,3 g/l. Gleichermäßen waren in zahlreichen Proben auch erhöhte Gehalte an Glukonsäure nachweisbar.



**Abb. 103** Riesling 2006 Genossenschaft B; Konzentration an Glukonsäure in g/l, n = 262, absolute Häufigkeit

Nahezu 2/3 der Proben wiesen Glukonsäuregehalte über 3 g/l auf, über 4 % aller Proben sogar über 5 g/l. Der Mittelwert liegt bei 2,6 g/l, der Höchstwert bei mehr als 7 g/l.



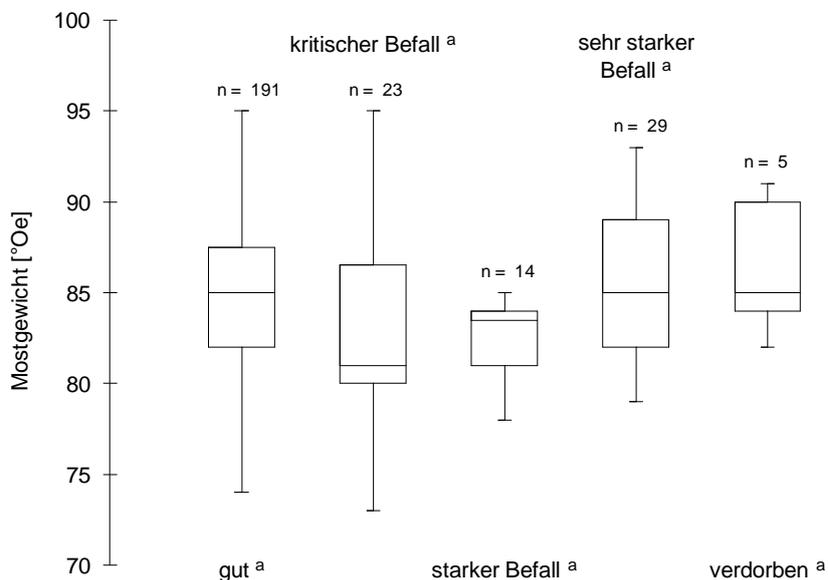
**Abb. 104** Riesling 2006 Genossenschaft B; Konzentration an Glycerin in g/l, n = 262, absolute Häufigkeit

Bei der Glycerinkonzentration ergaben die Untersuchungen einen Mittelwert von 1,6 g/l. Mehr als 1/3 aller Proben weisen Glycerinkonzentrationen über 2 g/l auf. Bei 6 % aller Proben konnten Konzentrationen über 3 g/l nachgewiesen werden.

### 5.2.5 Differenzierung nach optischer Bonitur, Rebsorte Riesling, Genossenschaft B

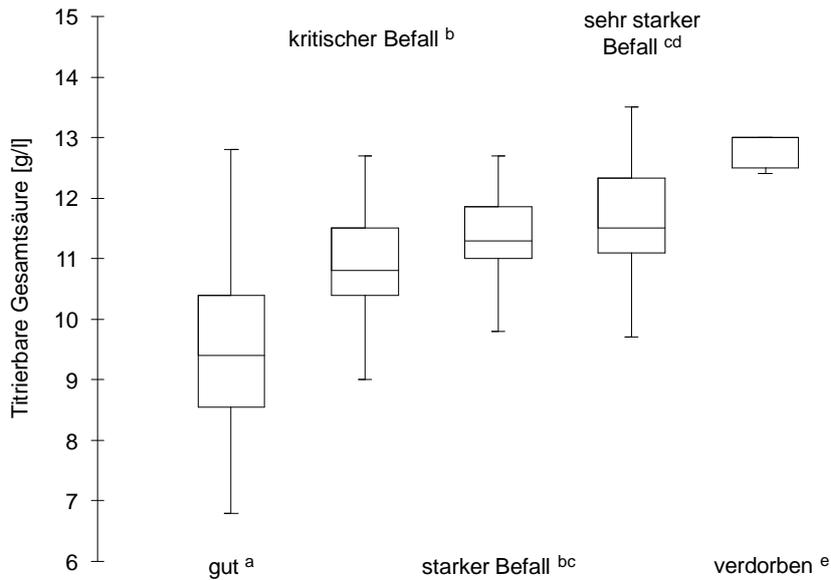
Bei Genossenschaft B wurde in 2006 vor Ort (Lesegutannahme) auch eine optische Qualitätsbeurteilung des Lesegutes durchgeführt und zusätzlich zu den Analyseergebnissen festgehalten. Nachfolgend werden Differenzierungen für die Rebsorte Riesling auf Basis der analytischen Parameter der einzelnen Boniturstufen dargestellt.

Die Anzahl der Proben beträgt im Fall der Gruppe, deren Qualität mit „gut“ beurteilt wurde, 191. Die Gruppe „kritischer Befall“ setzt sich aus 23 Proben zusammen, die Gruppe „starker Befall“ aus 14 Proben. Die Gruppe „sehr starker Befall“ basiert auf 29 Proben und die Gruppe „verdorben“ auf lediglich 5 Proben.



**Abb. 105** Riesling 2006 Genossenschaft B; Differenzierung nach optischer Qualitätsbeurteilung, Parameter Mostgewicht; Skalierung in °Oe

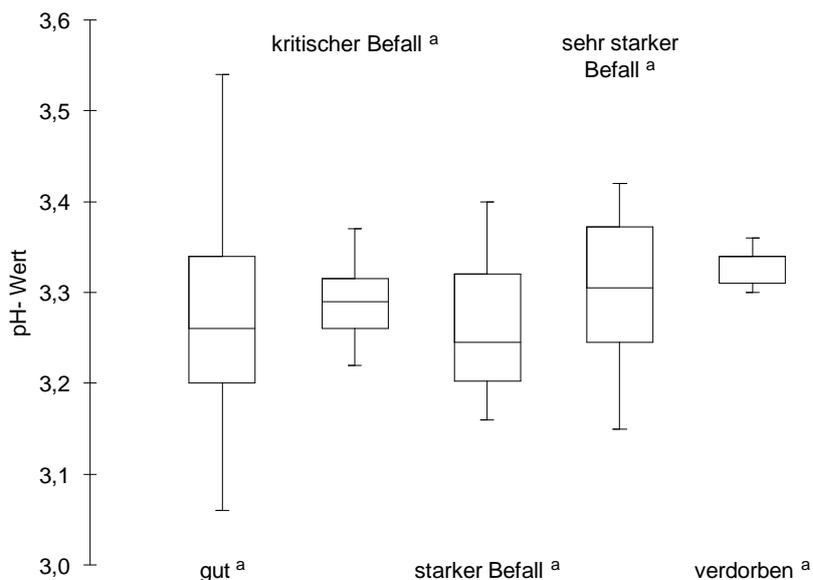
Eine statistisch abgesicherte Differenzierung zwischen den Gruppen aufgrund des Parameters Mostgewichtes ist nicht möglich – Mostgewicht und bonitierter Gesundheitszustand sind demzufolge nicht miteinander korreliert.



**Abb. 106** Riesling 2006 Genossenschaft B; Differenzierung nach optischer Qualitätsbeurteilung, Parameter titrierbare Gesamtsäure; Skalierung in g/l titrierbare Gesamtsäure (berechnet als Weinsäure)

Für den Parameter titrierbare Gesamtsäure ist eine Differenzierung zwischen der als „gut“ beschriebenen sowie allen anderen Gruppen möglich.

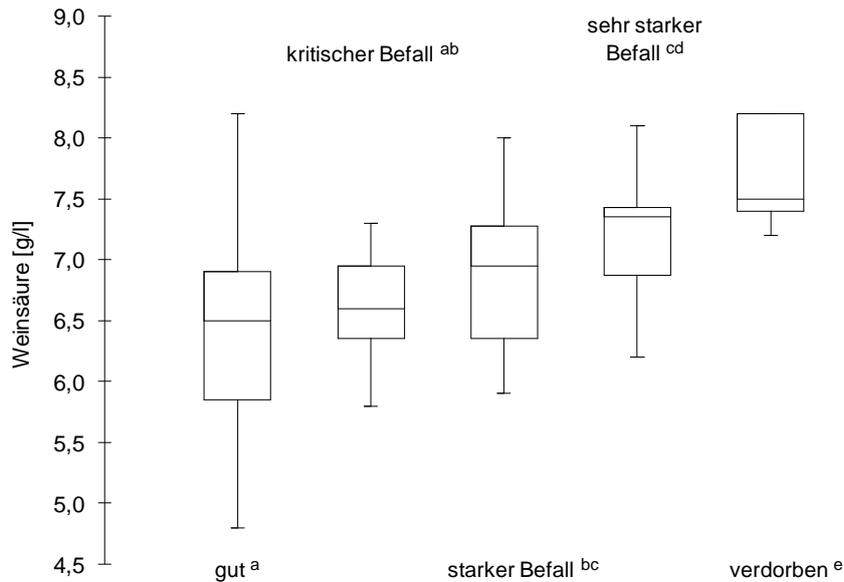
Darüber hinaus ist die Gruppe „kritischer Befall“ von den Gruppen „verdorben“ sowie „sehr starker Befall“ zu unterscheiden, ebenso die Gruppe „starker Befall“ von der Gruppe „verdorben“ und die Gruppe „sehr starker Befall“ von der Gruppe „verdorben“.



**Abb. 107** Riesling 2006 Genossenschaft B; Differenzierung nach optischer Qualitätsbeurteilung, Parameter pH-Wert

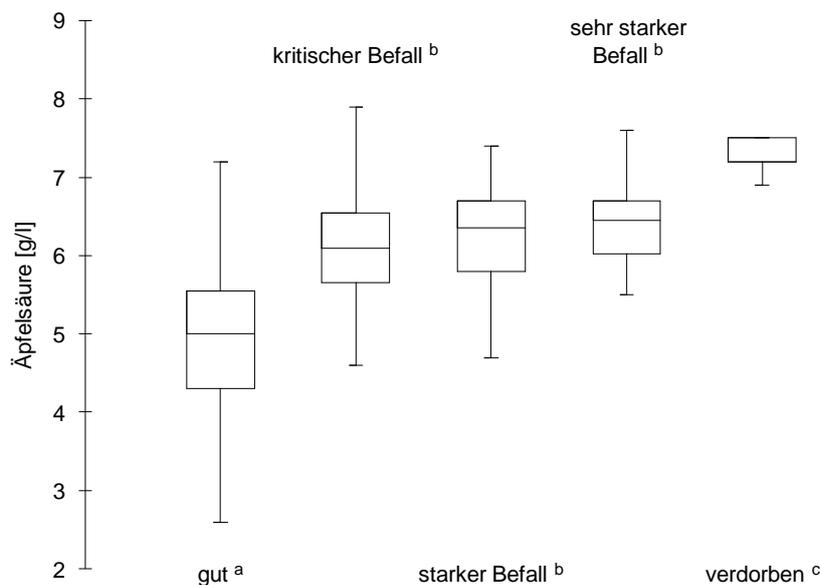
Eine Differenzierung zwischen den Gruppen nach dem Parameter pH-Wert ist nicht möglich.

Hinsichtlich des Parameters Weinsäure lässt sich die als „verdorben“ klassifizierte Gruppe von allen anderen Gruppen differenzieren. Darüber hinaus ist die Gruppe „gut“ von der Gruppe „sehr starker Befall“ zu unterscheiden, ebenso sind die Gruppen „sehr starker Befall“ und „kritischer Befall“ zu differenzieren.



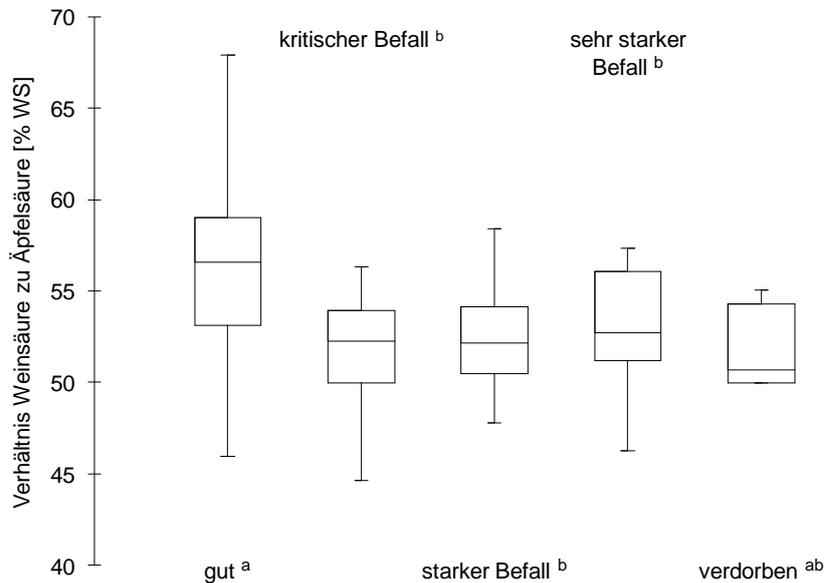
**Abb. 108** Riesling 2006 Genossenschaft B; Differenzierung nach optischer Qualitätsbeurteilung, Parameter Weinsäure, Skalierung in g/l

Nach dem Parameter Äpfelsäure lässt sich die als „gut“ beurteilte Gruppe von allen anderen Gruppen differenzieren.



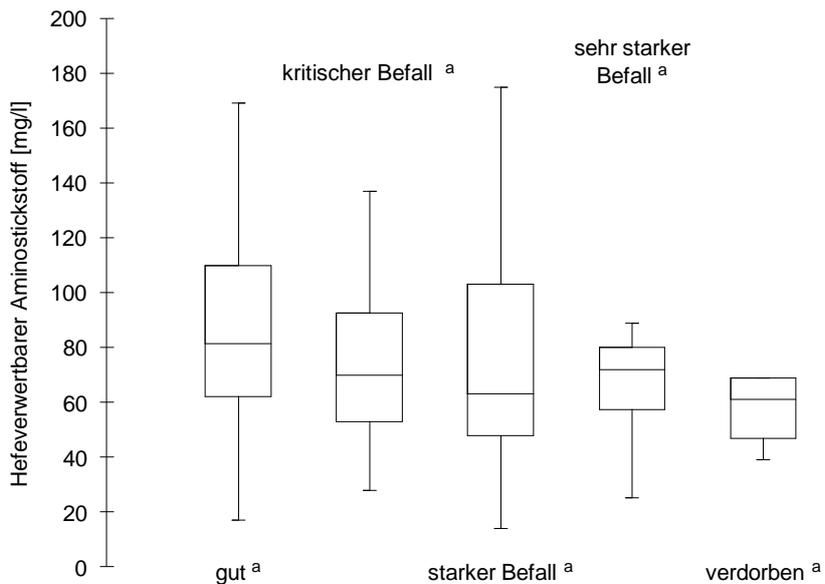
**Abb. 109** Riesling 2006 Genossenschaft B; Differenzierung nach optischer Qualitätsbeurteilung, Parameter Äpfelsäure, Skalierung in g/l

Darüber hinaus ist die Unterscheidung der Gruppe „verdorben“ von allen übrigen Gruppen möglich.



**Abb. 110** Riesling 2006 Genossenschaft B; Differenzierung nach optischer Qualitätsbeurteilung, Parameter Verhältnis Weinsäure/Äpfelsäure; Skalierung in % Weinsäure der Summe Weinsäure + Äpfelsäure

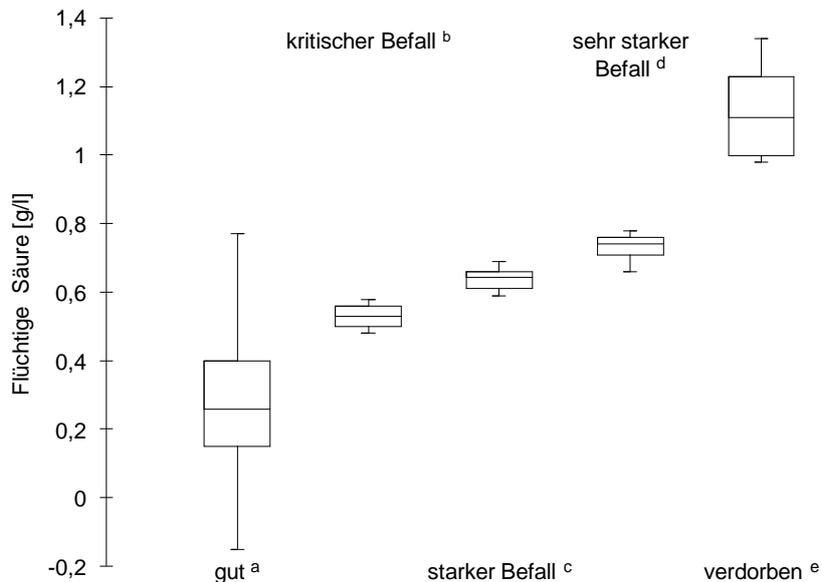
Für den Parameter „Verhältnis Weinsäure zu Äpfelsäure“ ist lediglich die als „gut“ eingeschätzte Gruppe von den Gruppen „kritischer Befall“, „starker Befall“ und „sehr starker Befall“ zu differenzieren.



**Abb. 111** Riesling 2006 Genossenschaft B; Differenzierung nach optischer Qualitätsbeurteilung, Parameter N-OPA; Skalierung in mg/l hefeverwertbarer Aminostickstoff

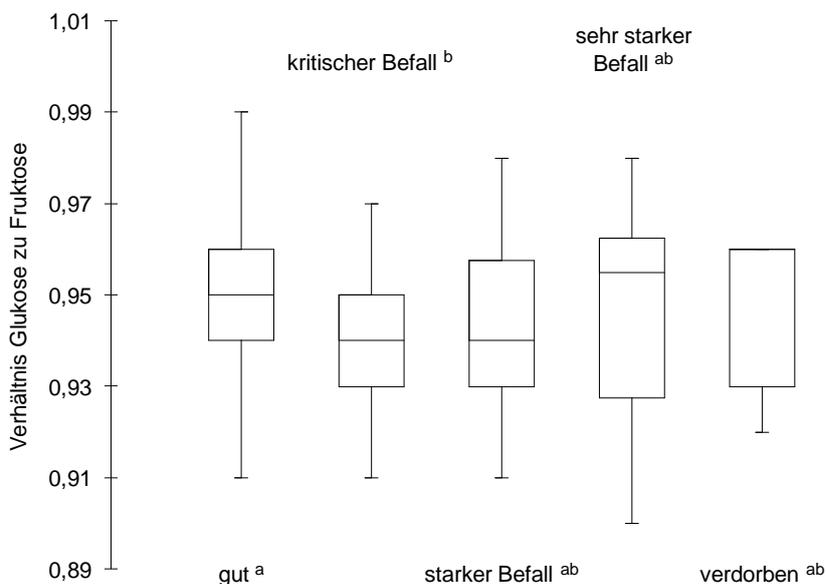
Für den Parameter „hefeverwertbarer Aminostickstoff“ (N-OPA) ist keine Differenzierung zwischen den verschiedenen Gruppen möglich. Tendenziell sinken die Mittelwerte jedoch mit abnehmender Qualität.

Für den Parameter flüchtige Säure eine klare Differenzierung aller Gruppen nach der optischen Einschätzung möglich. Dies spricht klar für die Validität der FT-MIR Daten.



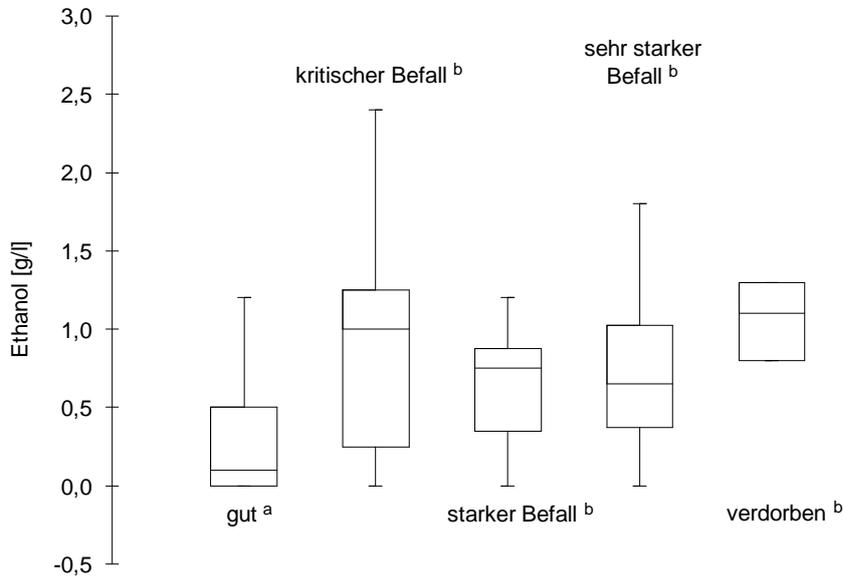
**Abb. 112** Riesling 2006 Genossenschaft B; Differenzierung nach optischer Qualitätsbeurteilung, Parameter flüchtige Säure; Skalierung in g/l flüchtige Säure (berechnet als Essigsäure)

Die Medianwerte steigen von weniger als 0,3 g/l für die als „gut“ eingeschätzte Gruppe bis auf über 1 g/l für die als „verdorben“ bezeichnete Gruppe.



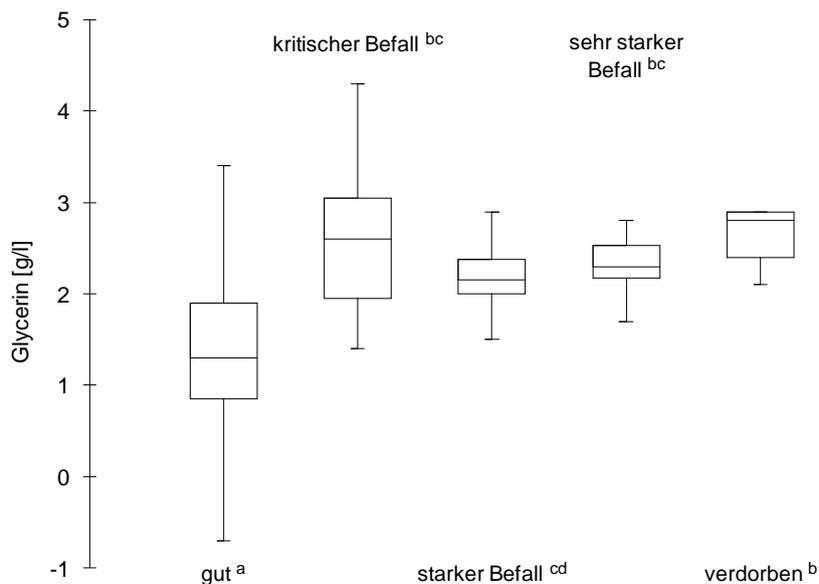
**Abb. 113** Riesling 2006 Genossenschaft B; Differenzierung nach optischer Qualitätsbeurteilung, Parameter Verhältnis Glukose/Fruktose

Bezüglich des Parameters Verhältnis Glukose/Fruktose sind die Gruppen „gut“ und „kritischer Befall“ als einzige Differenzierung zu unterscheiden. Darüber hinaus sind keine statistisch abgesicherten Aussagen möglich.



**Abb. 114** Riesling 2006 Genossenschaft B; Differenzierung nach optischer Qualitätsbeurteilung, Parameter Alkoholgehalt in g/l Ethanol

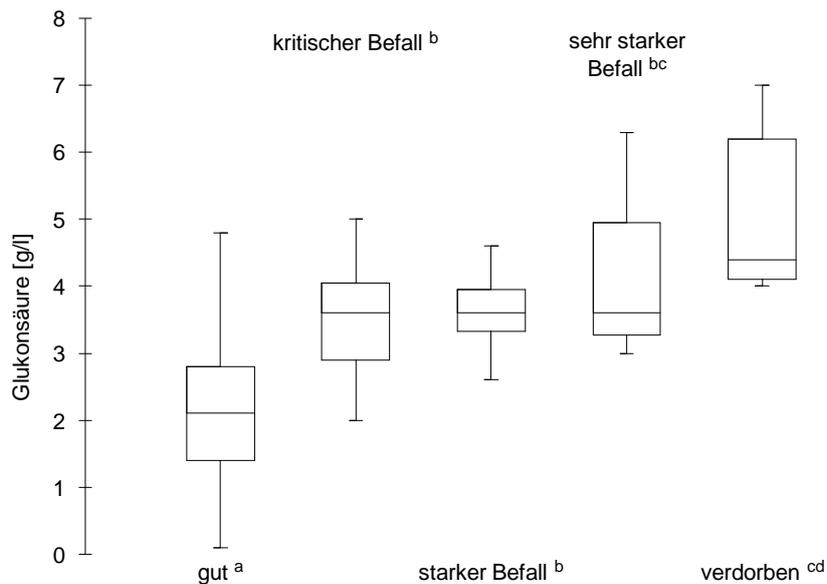
Für den Parameter Ethanolgehalt ist eine klare Differenzierung zwischen der als „gut“ bezeichneten Gruppe und allen übrigen Qualitäten möglich. Weitergehende statistisch abgesicherte Aussagen sind allerdings nicht möglich.



**Abb. 115** Riesling 2006 Genossenschaft B; Differenzierung nach optischer Qualitätsbeurteilung, Parameter Glycerinengehalt in g/l

Hinsichtlich des Parameters Glyceringehalt ist wiederum die als „gut“ eingeschätzte Gruppe sehr deutlich und statistisch signifikant von allen übrigen zu unterscheiden. Weiterhin sind die Gruppen „starker Befall“ und „verdorben“ voneinander zu differenzieren.

Für den Parameter Glukonsäuregehalt sind alle anderen Gruppen von der als „gut“ klassifizierten klar differenzierbar. Die als „verdorben“ eingeschätzte Gruppe ist von den Gruppen „kritischer Befall“ sowie „starker Befall“ zu unterscheiden.



**Abb. 116** Riesling 2006 Genossenschaft B; Differenzierung nach Qualitätsbeurteilung, Parameter Glukonsäuregehalt in g/l

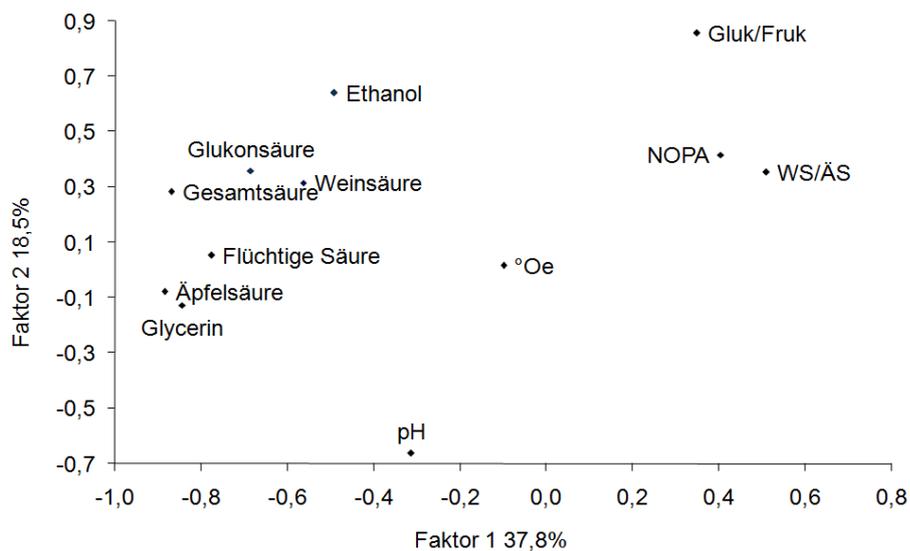
### 5.2.6 Hauptkomponentenanalyse der Rebsorte Riesling, Genossenschaft B

Bei der Durchführung einer Hauptkomponentenanalyse mit dem Riesling- Datensatz der Genossenschaft B können anhand der ersten beiden Faktoren über 56 % der Varianz erklärt werden. Für Faktor 1 sind die größten Einflussfaktoren die Parameter Äpfelsäure, titrierbare Gesamtsäure sowie Glycerin und flüchtige Säure.

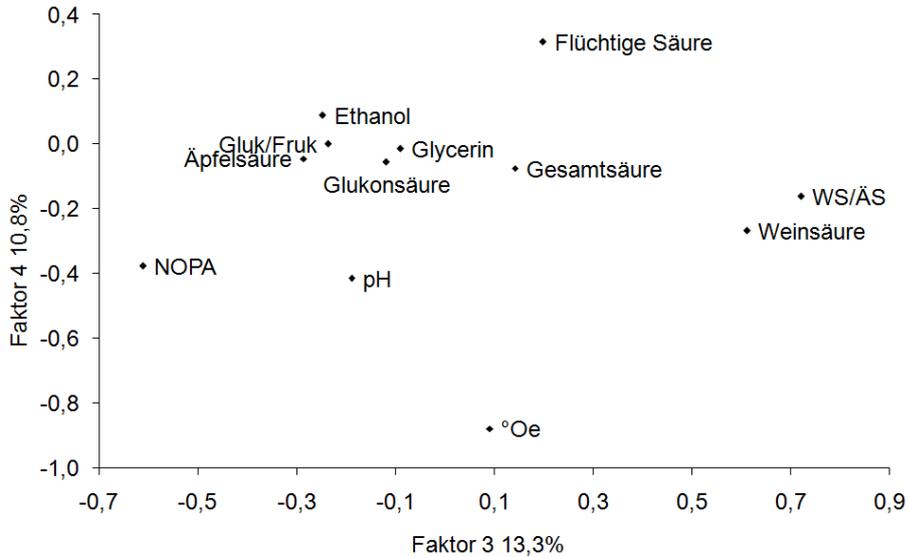
**Tab. 27** Riesling 2006 Genossenschaft B; Faktorladungen > |0,6| markiert

	Faktor 1	Faktor 2	Faktor 3	Faktor 4
Mostgewicht	-0,10	0,02	0,09	<u>-0,88</u>
Gesamtsäure	<u>-0,87</u>	0,28	0,14	-0,08
Weinsäure	-0,56	0,32	<u>0,61</u>	-0,27
Äpfelsäure	<u>-0,88</u>	-0,08	-0,29	-0,05
pH-Wert	-0,31	<u>-0,66</u>	-0,19	-0,41
Flüchtige Säure	<u>-0,78</u>	0,05	0,20	0,32
Glukonsäure	<u>-0,69</u>	0,36	-0,12	-0,06
Ethanol	-0,49	<u>0,64</u>	-0,25	0,09
Glycerin	<u>-0,84</u>	-0,13	-0,09	-0,01
NOPA	0,40	0,42	<u>-0,61</u>	-0,38
Verhältnis WS/ÄS	0,51	0,35	<u>0,72</u>	-0,16
Verhältnis Gluk/Fruk	0,35	<u>0,86</u>	-0,24	0,00
Anteil Gesamtvarianz [%]	37,8	18,5	13,3	10,8

Für Faktor 2 sind dies das Glukose/Fruktose Verhältnis sowie der pH-Wert.

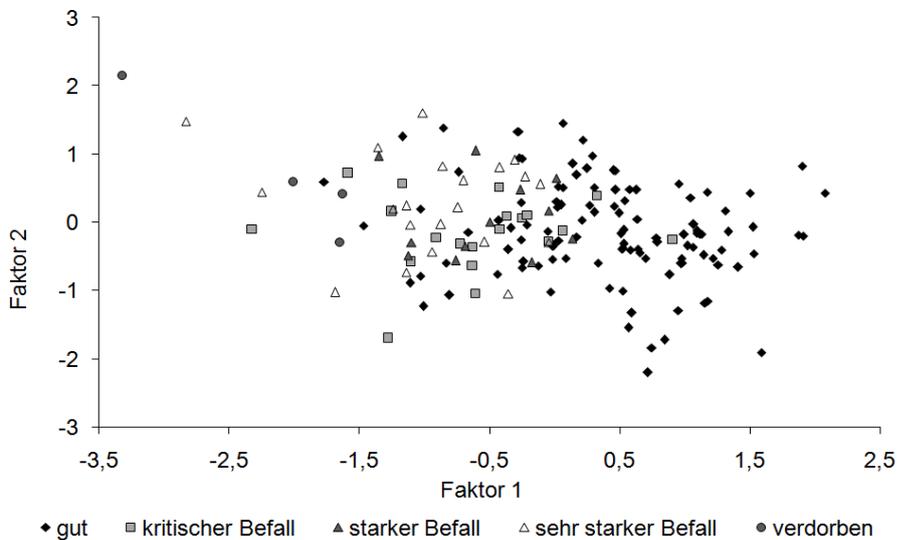


**Abb. 117** Riesling 2006 Genossenschaft B; Hauptkomponentenanalyse, Darstellung der Faktorladungen der Faktoren 1 und 2



**Abb. 118** Riesling 2006 Genossenschaft B; Hauptkomponentenanalyse, Darstellung der Faktorladungen der Faktoren 3 und 4

Bei den Faktoren 3 und 4 zeigen die Parameter hefeverwertbarere Aminostickstoff (N-OPA) sowie das Verhältnis von Weinsäure zu Äpfelsäure für den Faktor 3 und das Mostgewicht für den Faktor 4 die jeweils höchsten Faktorladungen.



**Abb. 119** Riesling 2006 Genossenschaft B; Scores nach Faktor 1/2

Eine Differenzierung entsprechend der optischen Qualitätseinschätzung gelingt mit Faktor 1 am besten. Anhand der Faktoren 3 und 4 ist keinerlei Differenzierung möglich.

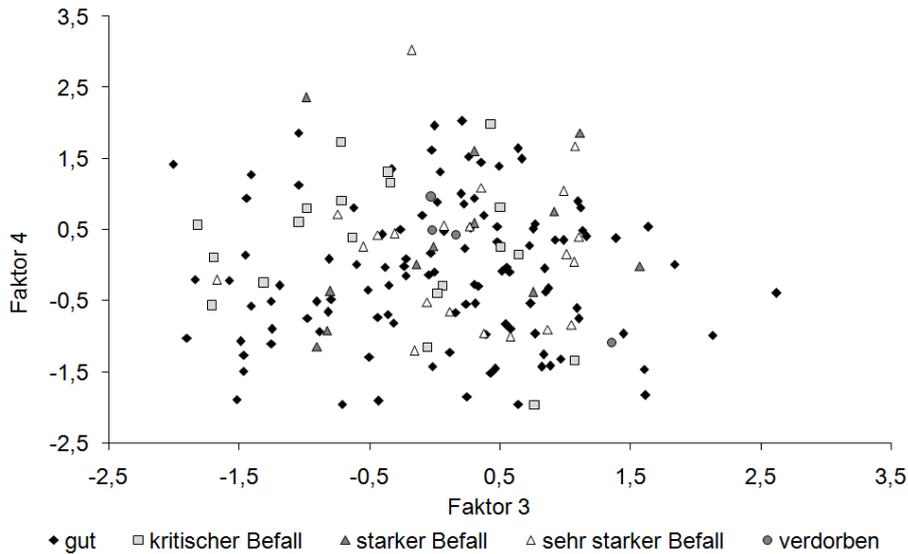


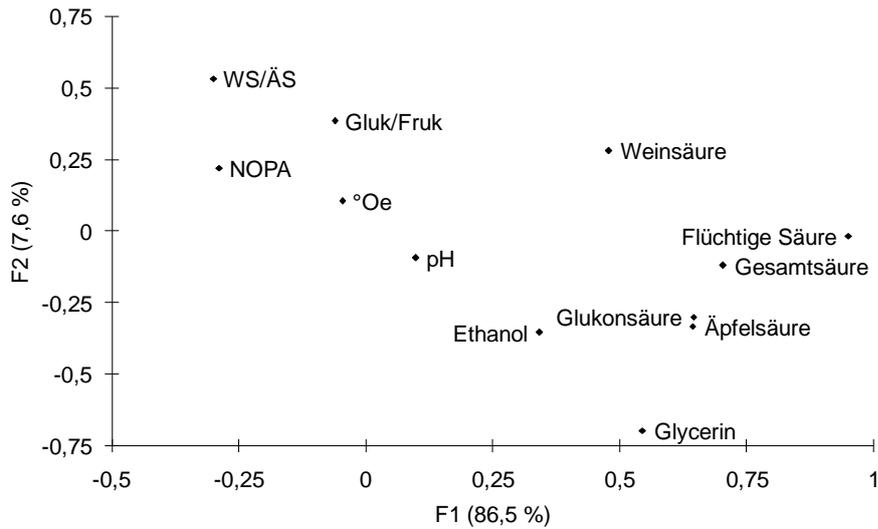
Abb. 120 Riesling 2006 Genossenschaft B; Scores nach Faktor 3/4

Erstellt man eine Korrelationsmatrix der Parameter, so ergeben sich die höchsten Korrelationen zwischen den Parametern titrierbare Gesamtsäure und Äpfelsäure bzw. Weinsäure, gefolgt von der Korrelation des Parameters Verhältnis Weinsäure zu Äpfelsäure zum Parameter Äpfelsäure.

Tab. 28 Riesling 2006 Genossenschaft B, Korrelationsmatrix; Korrelationen > |0,6| markiert

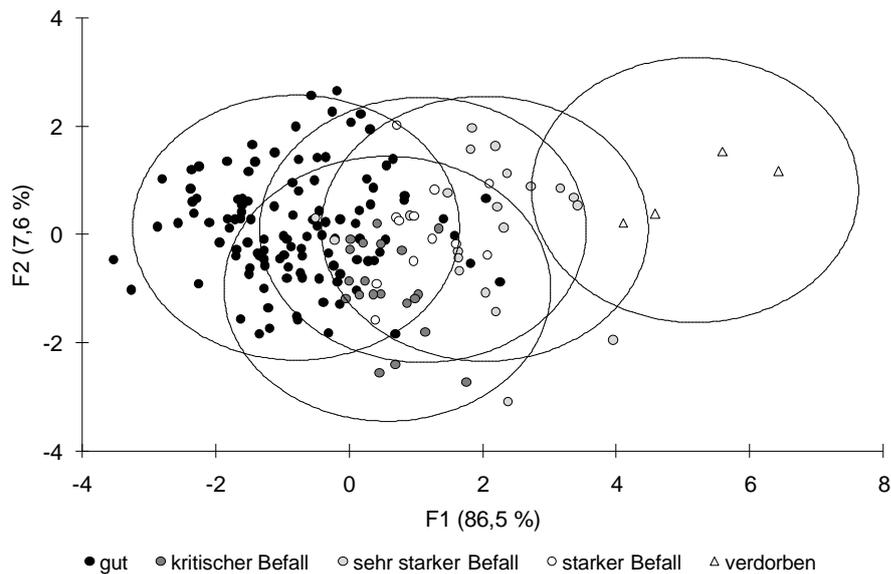
	°Oe	GS	WS	ÄS	pH	Flüchtige Säure	GlcA	EtOH	Glyc	NOPA	WS/ÄS
°Oe	1										
GS	0,10	1									
WS	0,21	<u>0,79</u>	1								
ÄS	0,04	<u>0,84</u>	0,41	1							
pH	0,20	0,06	0,04	0,38	1						
Flüchtige Sre	-0,13	<u>0,65</u>	0,47	0,60	0,09	1					
Glukonsäure	0,12	0,52	0,33	0,45	0,08	0,54	1				
Ethanol	-0,01	0,47	0,25	0,36	-0,19	0,30	0,60	1			
Glycerin	0,19	0,60	0,26	<u>0,67</u>	0,26	0,52	<u>0,62</u>	0,43	1		
NOPA	0,12	-0,22	-0,27	-0,13	-0,07	-0,47	-0,05	0,07	-0,44	1	
Verh. WS/ÄS	0,11	-0,29	0,30	<u>-0,74</u>	-0,38	-0,29	-0,19	-0,16	-0,50	-0,02	1
Verh. Glu/Fru	-0,04	-0,07	-0,05	-0,28	<u>-0,61</u>	-0,21	0,03	0,37	-0,41	<u>0,64</u>	0,28

Eine Diskriminanzanalyse dieses Datensatzes stellt sich dar wie folgt:



**Abb. 121** Riesling 2006 Genossenschaft B, Diskriminanzanalyse Loadings

Mit dem ersten Faktor werden bereits 86,5 % der Gesamtvarianz erklärt, mit Faktor 2 weitere 7,6 %. Hinsichtlich Faktor 1 besteht die höchste Korrelation mit dem Parameter flüchtige Säure, gefolgt von den Parametern Gesamtsäure sowie Glukonsäure und Glycerin.

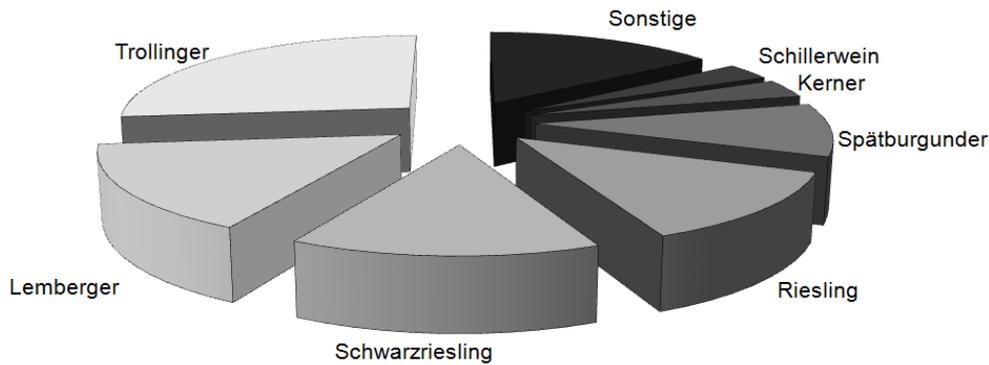


**Abb. 122** Riesling 2006 Genossenschaft B, Diskriminanzanalyse Scores

Eindeutig von den anderen Gruppen zu differenzieren ist die Gruppe, deren Proben als „verdorben“ eingestuft wurde. Faktor 1 trägt wesentlich zur Differenzierung bei, was auch für die weiteren Gruppen Anwendung findet.

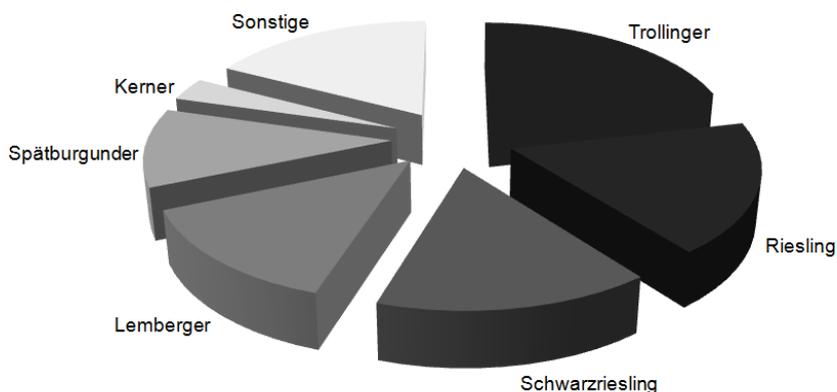
### 5.3 Datensatz Baden 2006

Im Folgenden wird der Datensatz einer süddeutschen Genossenschaft untersucht, deren Rebsortenverteilung von den beiden bisher analysierten Genossenschaften klar differiert.



**Abb. 123** Rebsortenverteilung süddeutsche Genossenschaft

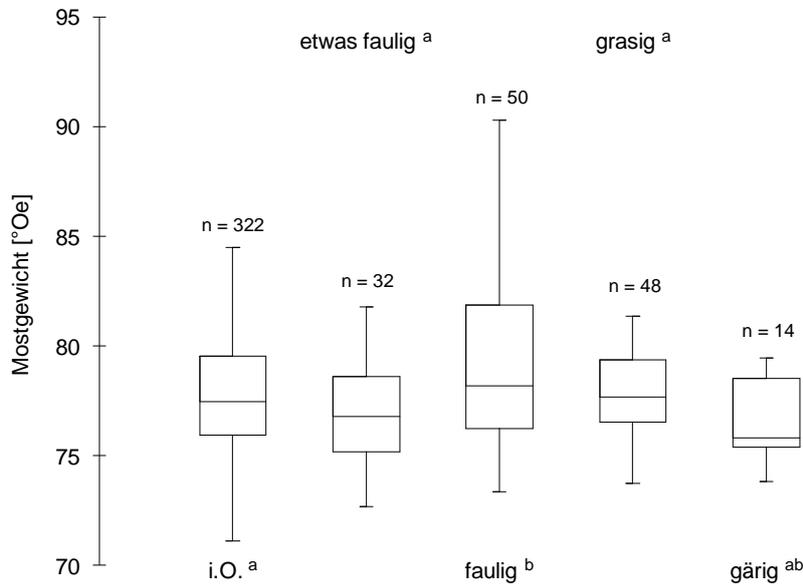
Die Rebsorte Trollinger ist deutlich am stärksten im Gesamtdatensatz repräsentiert. Von den insgesamt 2013 untersuchten Partien entfallen über 25 % auf diese Rebsorte. Es wird deutlich, dass diese Verteilung eine weniger starke Konzentrierung auf die Haupt- Rebsorte widerspiegelt, wie etwa bei der in Kapitel 5.2.1 beschriebenen Genossenschaft, wo die Rebsorte Riesling nahezu 50 % aller Partien ausmacht. Im hier untersuchten Probenkollektiv sind neben der Hauptrebsorte Trollinger auch die Rebsorten Lemberger, Schwarzriesling sowie Riesling mit jeweils mehr als 12,5 % Anteil vertreten.



**Abb. 124** Rebsortenverteilung Baden 2007 in % Rebfläche [Deutsches Weininstitut 2008]

Bei den untersuchten Partien erfolgte neben einer Analyse mittels FT-MIR auch eine optische Bonitur: die Klassifizierung stufte die Qualität der Proben entweder als „in

Ordnung“, „etwas faulig“, „faulig“, „grasig“ sowie „gärig“ ein. Nachfolgend wird der so nach Qualitätsgruppen differenzierte Datensatz für die Rebsorte Trollinger weitergehenden statistischen Betrachtungen unterzogen, um Beziehungen zwischen den analytischen Messdaten und den Daten der Bonitur nachzuweisen.



**Abb. 125** Trollinger 2006 süddeutsche Genossenschaft, Mostgewicht

Für den Parameter des Mostgewichts ist lediglich die Gruppe der als „faulig“ bezeichneten Qualität von der Gruppe „i.O.“ sowie der Gruppe „etwas faulig“ und „grasig“ statistisch signifikant zu differenzieren. Der Unterschied der Mittelwerte, etwa der Gruppe „faulig“ zur Gruppe „gärig“, beträgt dabei weniger als 3°Oe.

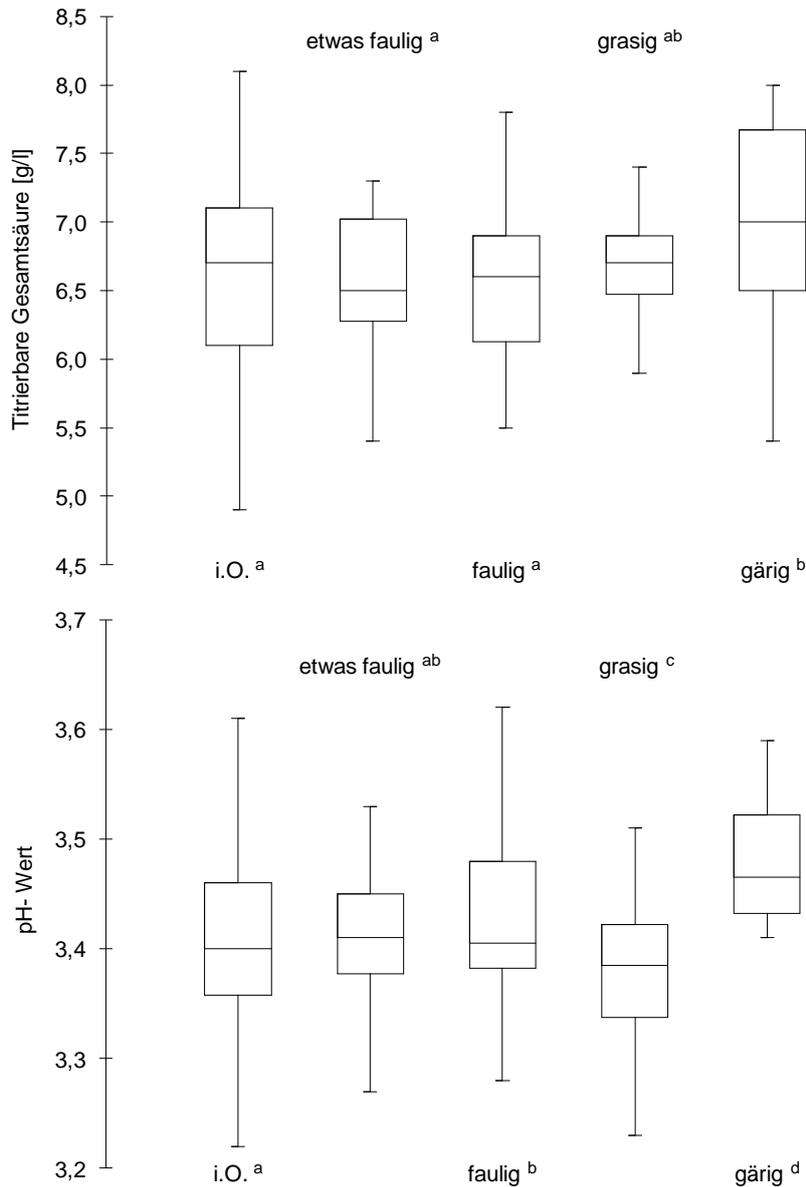
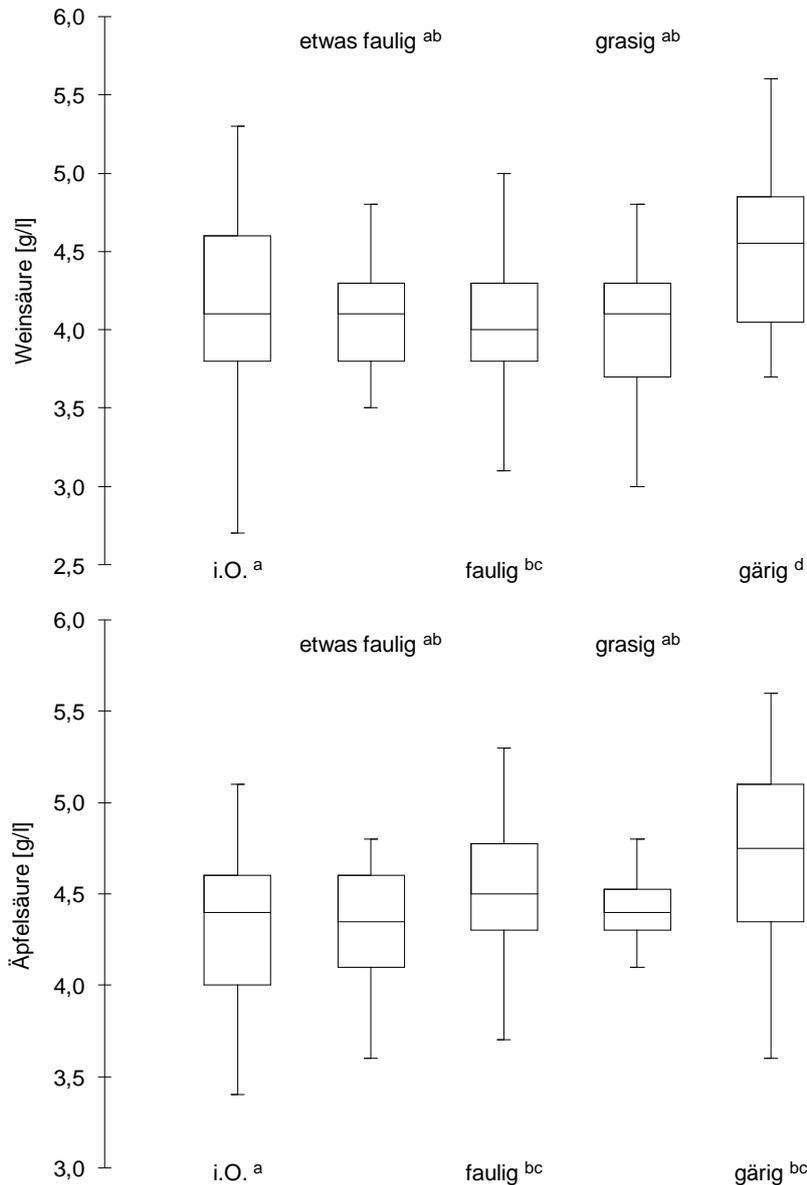


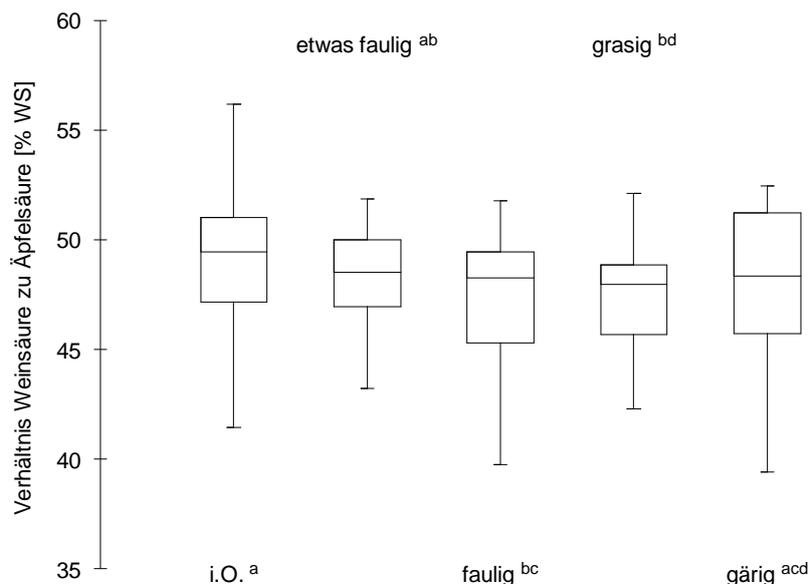
Abb. 126 Trollinger 2006 süddeutsche Genossenschaft, titrierbare Gesamtsäure & pH- Wert

Hinsichtlich des Parameters der titrierbaren Gesamtsäure lassen sich die als „gärig“ eingestufteten Proben, abgesehen von der Gruppe „grasig“, statistisch signifikant von allen weiteren Gruppen differenzieren. Noch deutlicher ist die Differenzierung beim Parameter pH- Wert: sowohl die als „gärig“ wie auch die als „grasig“ eingestufteten Proben lassen sich von allen weiteren Gruppen differenzieren. Hervorzuheben ist dabei, dass die Proben der Gruppe „grasig“ tatsächlich im Mittel leicht unter den als „i.O.“ eingestufteten Proben liegen, was tendenziell auf eine geringere Reife hinweisen könnte.



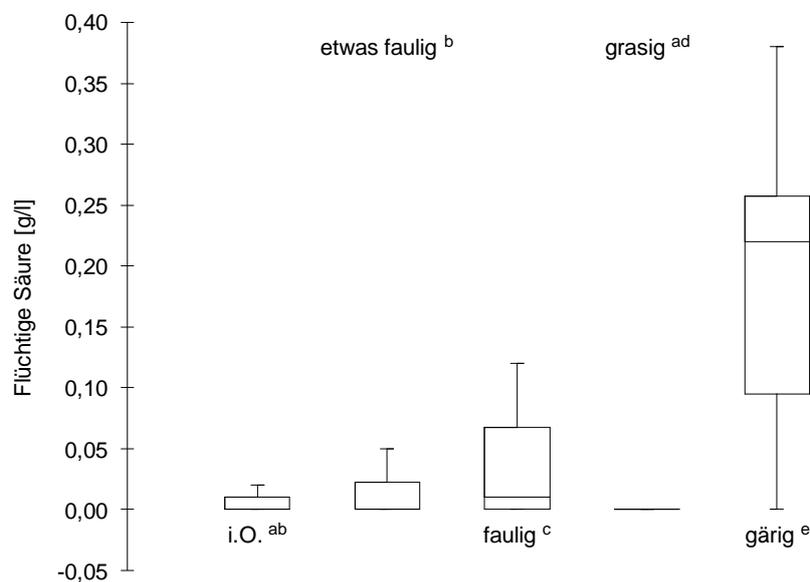
**Abb. 127** Trollinger 2006 süddeutsche Genossenschaft, Weinsäure- bzw. Äpfelsäuregehalte

Bei der Betrachtung der Parameter Weinsäure und Äpfelsäure sind jeweils lediglich die als „faulig“ und „gärig“ klassifizierten Proben statistisch signifikant von der als „i.O.“ bonitierten Partie zu differenzieren. Hinzuweisen ist insbesondere auf die fehlende Signifikanz der als „grasig“ bezeichneten Parteien im Vergleich zur „i.O.“-Gruppe. Für den Parameter „Verhältnis Weinsäure/Äpfelsäure“, der in der Regel als Indikator für die physiologische Reife herangezogen wird, ist hingegen sehr wohl eine statistisch signifikante Differenzierung der als „faulig“ und „grasig“ klassifizierten Proben von der Gruppe der als unauffällig eingestuft Proben nachweisbar (Abbildung 128). Beide Gruppen zeigen ein statistisch signifikant niedrigeres Verhältnis von Weinsäure zu Äpfelsäure (Angabe in % Weinsäure an der Summe aus Äpfelsäure plus Weinsäure), sind jedoch gegeneinander nicht zu differenzieren.



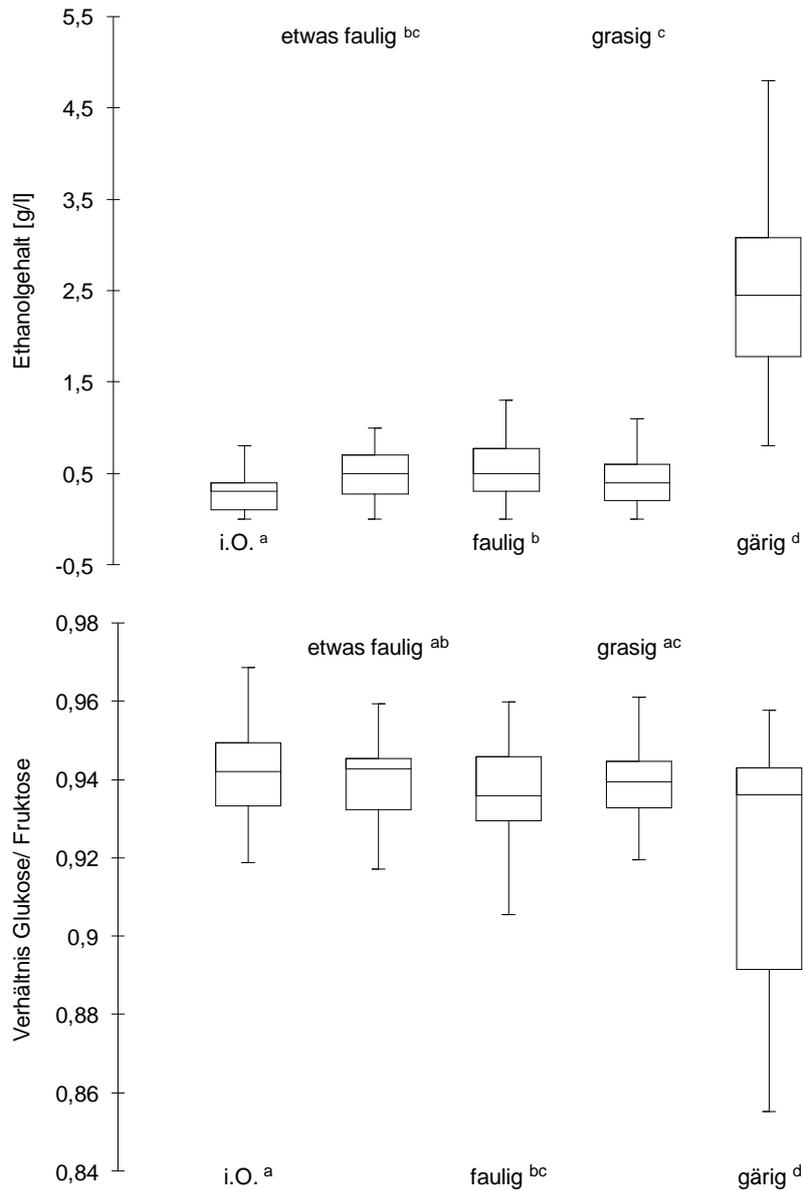
**Abb. 128** Trollinger 2006 süddeutsche Genossenschaft, Verhältnis Weinsäure zu Äpfelsäure

Hinsichtlich des Parameters der flüchtigen Säure sind wiederum die Partien „gärig“ sowie „faulig“ statistisch signifikant von allen anderen Gruppen zu unterscheiden. Generell ist allerdings anzumerken, dass sich die Konzentration an flüchtiger Säure auf einem sehr niedrigen Gesamtniveau bewegt.



**Abb. 129** Trollinger 2006 süddeutsche Genossenschaft, flüchtige Säure

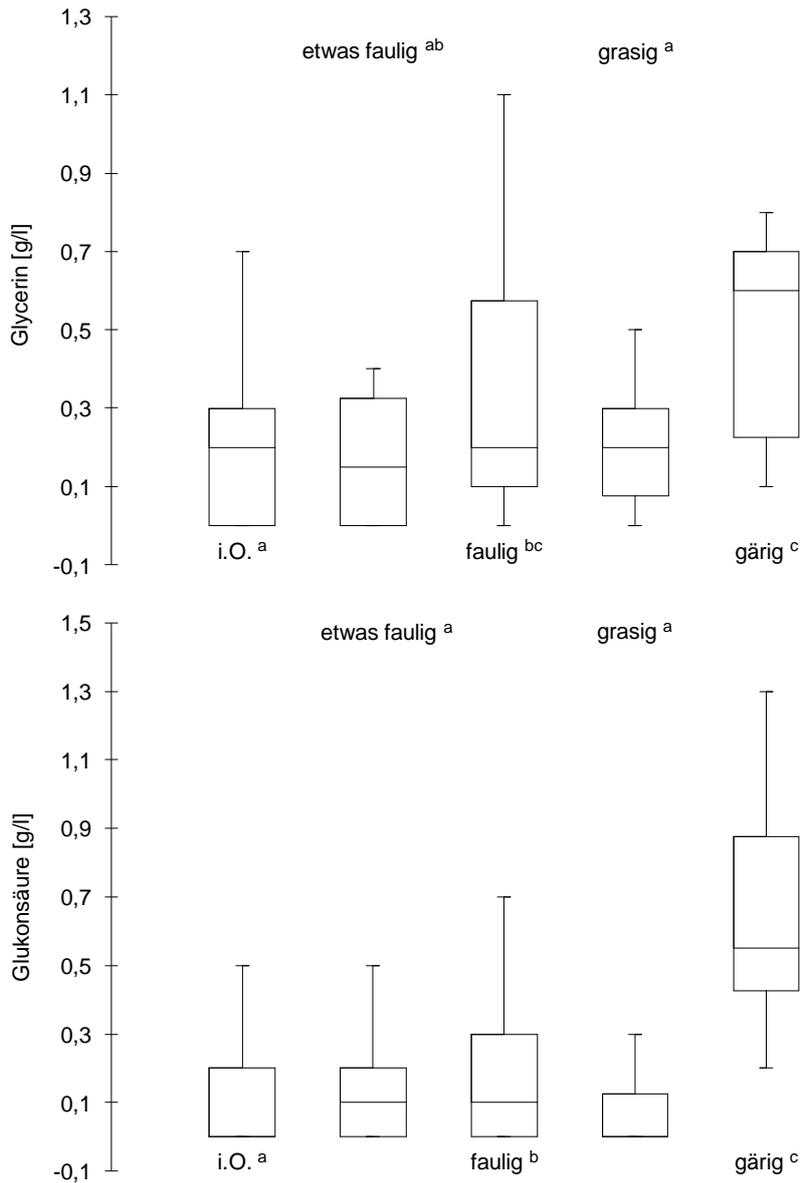
Nichtsdestotrotz ist ebenso die Differenzierung aller Gruppen von den unauffällig eingestufteten Proben für den Parameter Ethanolgehalt möglich. Wie in Abbildung 130 klar zu erkennen, ist auch die Einschätzung der als „gärig“ bezeichneten Proben analytisch klar nachvollziehbar.



**Abb. 130** Trollinger 2006 süddeutsche Genossenschaft, Ethanolgehalt und Verhältnis Glukose/ Fruktose

Für den Parameter Ethanolgehalt sind einerseits alle Gruppen von der „i.O.“ bonitierten Partie zu differenzieren. Hingewiesen sei auf die durchgängig sehr niedrigen Gehalte an Ethanol, die dennoch eine Differenzierung der nicht als „i.O.“ eingestuftten Proben erlaubt. Darüber hinaus kann die Einstufung der als „gärrig“ eingeschätzten Proben durch einen im Mittel signifikant höheren Ethanolgehalt analytisch belegt werden.

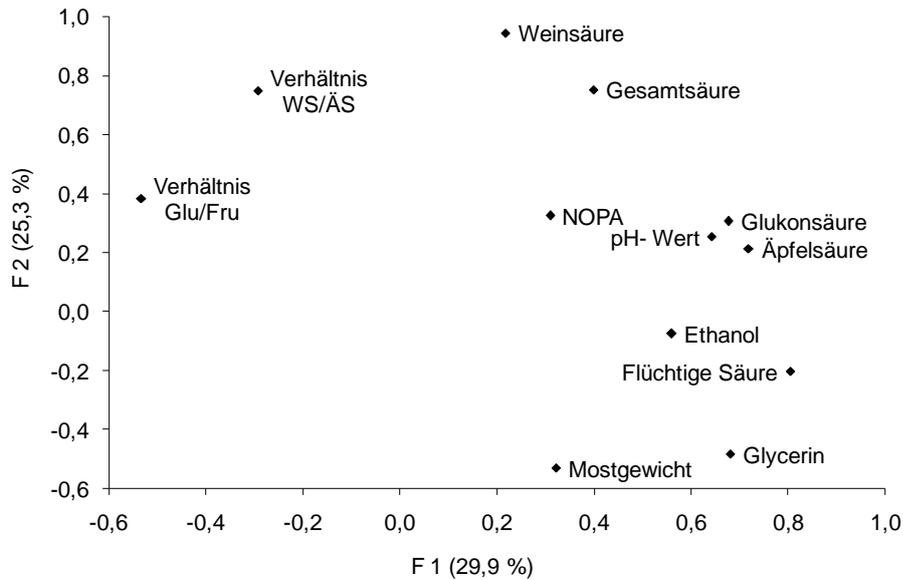
Hinsichtlich des Verhältnisses Glukose zu Fruktose weisen wiederum die als „gärrig“ eingestuftten Proben statistisch signifikant niedrigere Werte auf als alle anderen Gruppen. Auch die Proben der Gruppe „faulig“ sind signifikant von den unauffällig klassifizierten zu unterscheiden.



**Abb. 131** Trollinger 2006 süddeutsche Genossenschaft, Gehalte an Glycerin sowie Glukonsäure

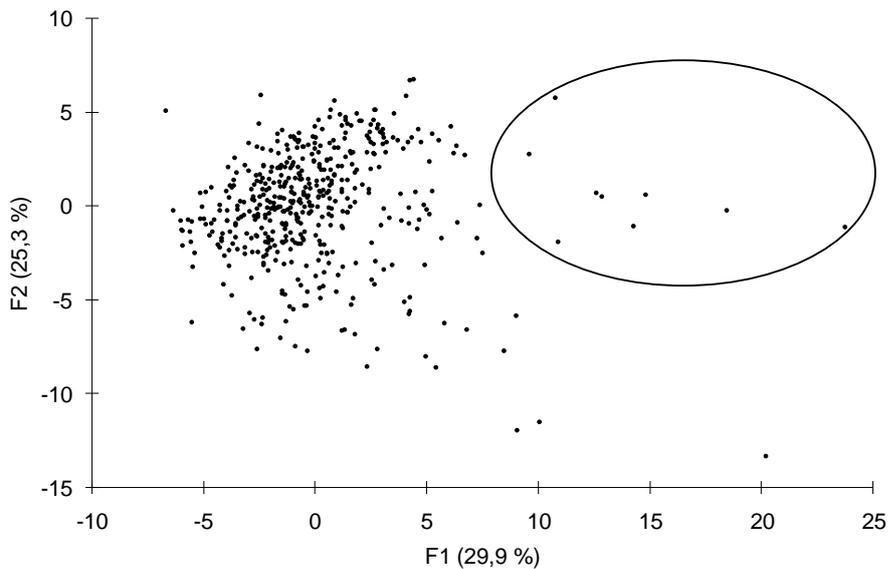
Die Konzentrationen an Glycerin wie Glukonsäure bewegen sich durchwegs auf sehr niedrigem Niveau. Für beide Parameter liegen die Konzentrationen der „gärig“ eingeschätzten Proben nichtsdestotrotz signifikant höher als die der mit „i.O.“ bezeichneten, was wiederum bei beiden Parametern auch für die „faulig“- Proben zutrifft.

Bei Durchführung einer Hauptkomponentenanalyse können anhand der ersten beiden Faktoren zusammen 55,2 % der Gesamtvarianz erklärt werden. Bei Faktor 1 bestehen die höchsten Korrelationen vor allem zu den Parametern flüchtige Säure, Glycerin und Glukonsäure sowie Äpfelsäure.



**Abb. 132** Trollinger 2006 süddeutsche Genossenschaft, HKA Loadings Faktor 1/2

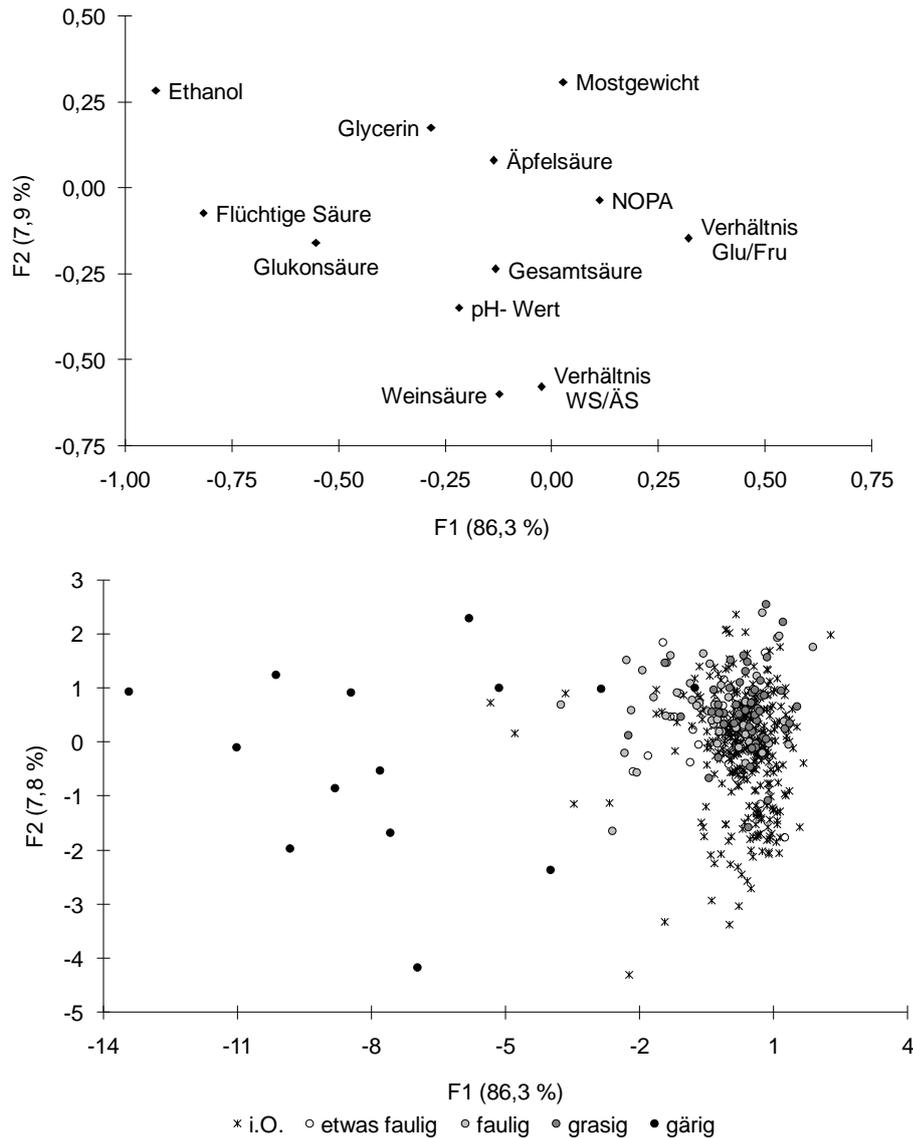
Für Faktor 2 sind dies Wein- und Gesamtsäure sowie der Koeffizient von Weinsäure zu Äpfelsäure, aber auch das Mostgewicht.



**Abb. 133** Trollinger 2006 süddeutsche Genossenschaft, HKA Scores Faktor 1/2

In Abbildung 133 sind die Scores der beiden ersten Faktoren der Hauptkomponentenanalyse dargestellt. Vor allem in Bezug auf Faktor 1 sind zahlreiche auffällige Proben (Markierung) auszumachen.

Die anschließend durchgeführte Diskriminanzanalyse zeigt klar, dass eine Differenzierung vor allem auf Basis der Parameter Ethanol, flüchtige Säure sowie Glukonsäure beruht.



**Abb. 134** Trollinger 2006 süddeutsche Genossenschaft, DA Faktorladungen und Scores

Deutlich zeigen sich auch die Unterschiede zwischen den „gärig“- Proben und dem restlichen Probenkollektiv. Basis der Differenzierung ist dabei vor allem Faktor 1.

## 5.4 Alternative Auszahlungsmodelle

Anhand von realen Datensätzen mehrerer deutscher Genossenschaften wurden Alternativen zur bisherigen Auszahlungspraxis erarbeitet. Beispielhaft werden Modelle auf Basis der FT-MIR Daten für die Rebsorte Riesling zweier Genossenschaften vorgestellt.

#### **5.4.1 Varianten der Modellgestaltung zur Auszahlungspreis-Berechnung**

Eine Möglichkeit zur Berücksichtigung der mit FT-MIR ermittelten Daten im Hinblick auf den Auszahlungspreis ist die Definition von Zielkorridoren, bei deren Erreichen ein (gestaffelter) Bonus zum Tragen kommt. Auch das Festlegen von Höchstwerten, etwa bei den Gesundheitsparametern - und hier insbesondere für den Parameter „flüchtige Säure“ - ist möglich und sinnvoll. Ein anderer Ansatz besteht in der Berechnung des Mittelwertes/Medians des Probenkollektivs mit anschließender Festlegung von Bonus und Malus bei Über- bzw. Unterschreitung dieses Wertes, je nach Art des jeweiligen Parameters. Weiterhin ist auch denkbar, eine Berechnung des Z- Scores analog der Beurteilung von Ringversuchsergebnissen durchzuführen. Vorteilhaft wäre bei dieser Vorgehensweise, dass die jeweiligen Parameter unabhängig von vorhandenen, jahrgangsbedingten Schwankungen bleiben, direkt miteinander vergleichbar sind und unmittelbar verrechnet werden könnten. [Patz 2005]

#### **5.4.2 Auszahlungsmodelle Rebsorte Riesling, Datensatz 2006 Genossenschaft B**

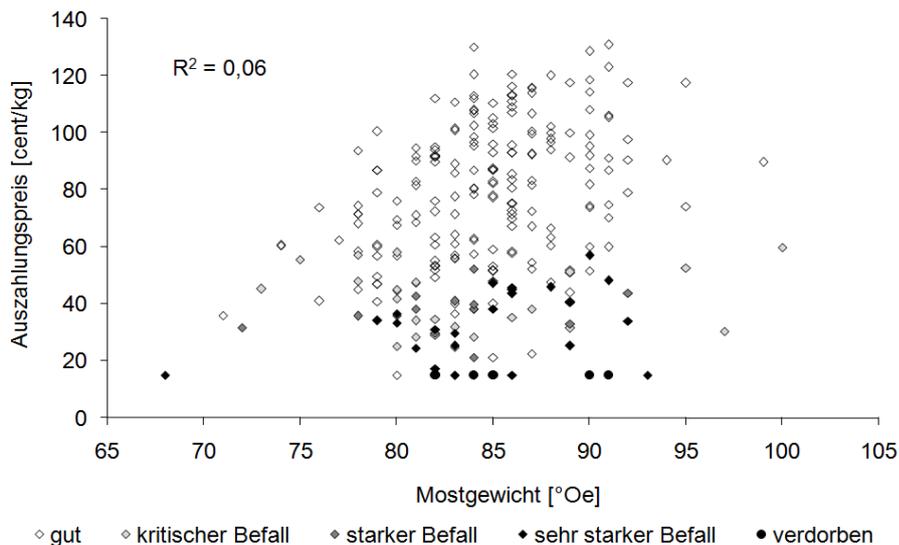
Bei dem nachfolgend vorgestellten Auszahlungsmodell wurde als Datenbasis der auch unter Kapitel 5.2.4 beschriebene Datensatz aus 2006 verwendet. Die Proben dieses Datensatzes wurden bei Anlieferung einer optischen Bonitur mit einer Einteilung in 5 Qualitätskategorien unterzogen. Die modifizierte Berechnung des Auszahlungspreises basiert auf den mit FT-MIR ermittelten Daten. Einflussnehmende Parameter sind dabei Mostgewicht, titrierbare Gesamtsäure, Verhältnis von Weinsäuregehalt zu Äpfelsäuregehalt, die Gesundheitsparameter (flüchtige Säure, Glukonsäure, Glycerin und Ethanolgehalt) sowie der Gehalt an hefeverwertbarem Aminostickstoff. Bei den Gesundheitsparametern erfährt der Parameter der flüchtigen Säure die höchste Gewichtung. Einzig der Parameter des hefeverwertbaren Aminostickstoffs ist auf den Mittelwert aller Proben bezogen (entsprechend Zu- und Abschläge bei Unter- oder Überschreitung), bei allen übrigen Parametern werden die absoluten Werte zur Berechnung herangezogen. Für den

Parameter des hefeverwertbaren Aminostickstoffs wurde eine Obergrenze von 200 mg/l festgelegt, oberhalb der keine weiteren Zuschläge erfolgten.

$$\begin{aligned} \text{Auszahlungspreis [Cent/kg]} &= \text{Mostgewicht [}^\circ\text{Oe]} * 1,5 \\ &+ \{ \text{Verhältnis WS/ÄS [\%WS]} - \text{GS [g/l, berechnet als WS]} * 7 \} \\ &+ \{ \text{NOPA } (\leq 200) \text{ [mg/l]} - \text{Mittelwert NOPA [mg/l]} \} / 6 \\ &- \text{flüchtige Säure [g/l]} * 30 \\ &- \text{Glukonsäure [g/l]} * 7 \\ &- \text{Glycerin [g/l]} * 5 \\ &- \text{Ethanol [g/l]} \end{aligned}$$

**Abb. 135** Berechnungsgrundlage alternatives Auszahlungsmodell, Datensatz Riesling 2006, Genossenschaft B

Als minimaler Auszahlungspreis wurde eine Untergrenze von 15 Cent/kg festgesetzt, welcher pauschal für Parteien mit rein rechnerisch geringerem Auszahlungspreis zum Tragen kommt.

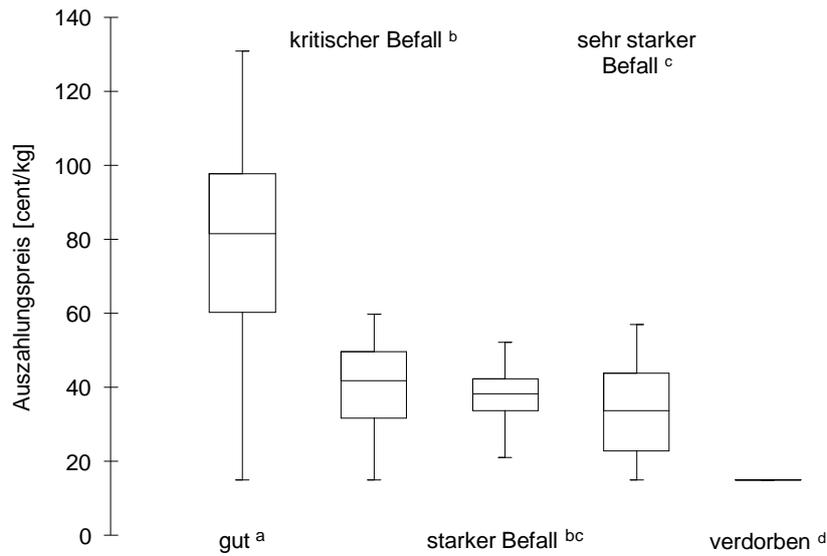


**Abb. 136** Alternatives Auszahlungsmodell, Parameter Mostgewicht, Datensatz Riesling 2006, Genossenschaft B, n = 262

Darüber hinaus wurde eine Normierung durchgeführt, welche einen durchschnittlichen Auszahlungspreis von 68 Cent/kg sicherstellt. Zwischen Mostgewicht und Auszahlungspreis besteht kein direkter linearer Zusammenhang, so dass ein hohes Mostgewicht nicht automatisch auch einen hohen Auszahlungspreis zur Folge hat. Die Spannweite der Auszahlungspreise bewegt sich von 15 Cent/kg

als definierte Untergrenze bis hin zu 131 Cent/kg für die am höchsten bewerteten Partien.

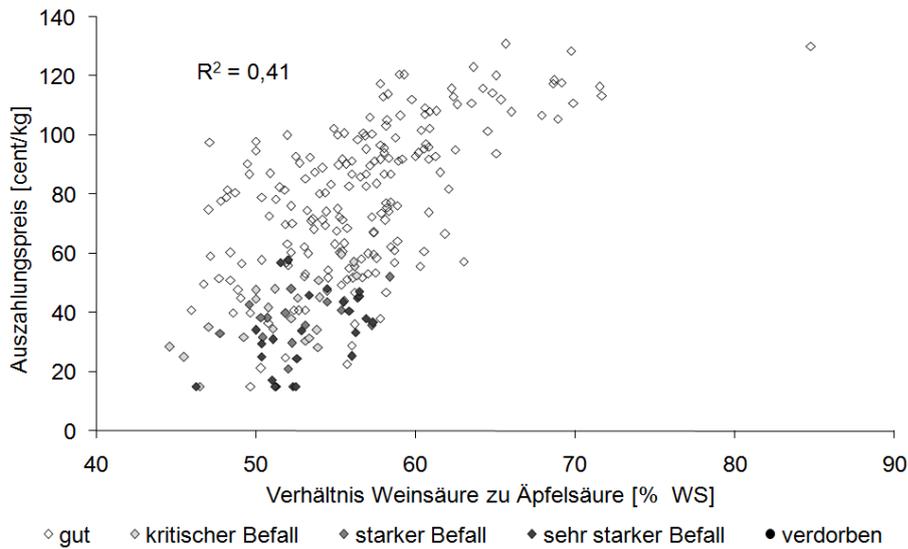
Die Klasse der als „gut“ bonitierten Proben lässt sich statistisch signifikant von allen anderen Klassen unterscheiden, ebenso die als „verdorben“ eingeordneten Partien. Lediglich die Klassen „starker Befall“ und „kritischer Befall“ sowie die Klassen „starker Befall“ und „sehr starker Befall“ sind voneinander nicht zu differenzieren.



**Abb. 137** Riesling 2006 Genossenschaft B; Auszahlungspreise in Cent/kg nach modifiziertem Modell

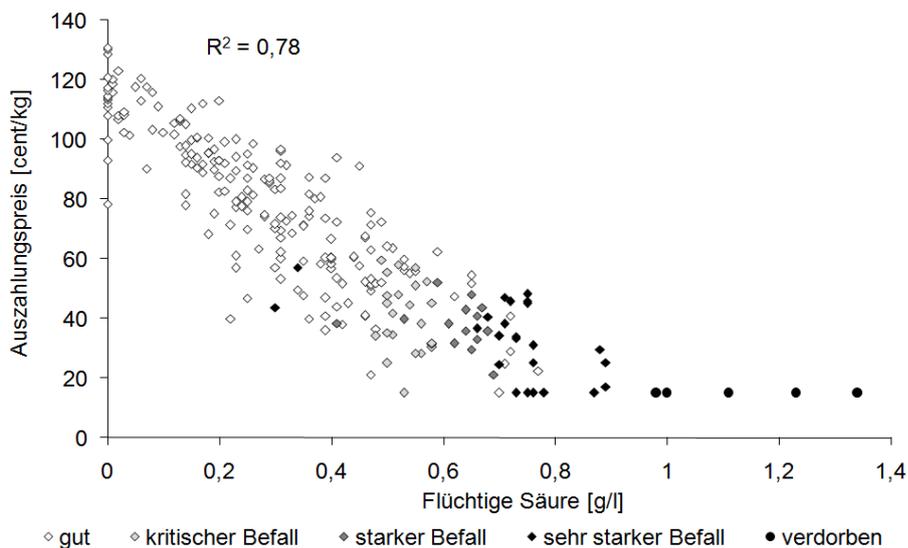
Der mittlere Auszahlungspreis der als „gut“ bonitierten Gruppe liegt bei 80 Cent/kg. Für die als „kritischer Befall“ bonitierte Klasse errechnet sich ein mittlerer Auszahlungspreis von 41 Cent/kg, für die Klasse „starker Befall“ sind es lediglich 38 Cent/kg und für die Klasse „sehr starker Befall“ 32 Cent/kg. Die Probenanzahl der als „verdorben“ bonitierten Klasse ist mit 5 Proben sehr gering. Da sich für diese Proben theoretisch ein Auszahlungspreis von unter 15 Cent/kg errechnen würde, wurden alle Proben pauschal mit dem Minimalbetrag von 15 Cent/kg vergütet.

Nachfolgend wird die Verteilung der Proben der einzelnen Klassen in Abhängigkeit von den verschiedenen Parametern der FT-MIR Analyse untersucht, um den Einfluss der einzelnen, mit FT-MIR erfassbaren Parameter auf den (fiktiven) Auszahlungspreis zu belegen.



**Abb. 138** Alternatives Auszahlungsmodell, Parameter Verhältnis Weinsäure zu Äpfelsäure, Datensatz Riesling 2006, Genossenschaft B

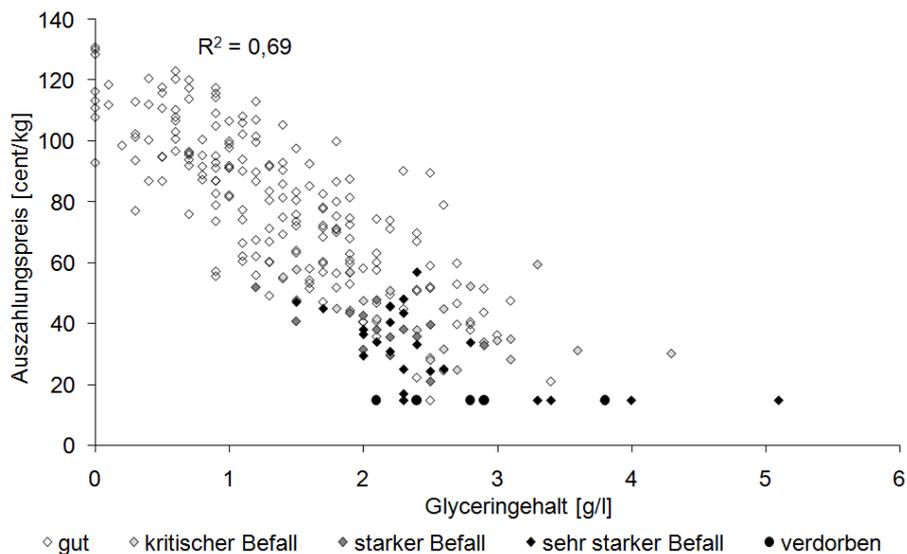
Tendenziell sind die als nicht „gut“ bonitierten Proben eher im Bereich unter 58 % Weinsäureanteil an der Gesamtsäure zu finden. Die Maximalwerte für die Auszahlungspreise bewegen sich dabei stets unter 60 Cent/kg für diese Gruppen. Andererseits zeigten sich durchaus auch mit „gut“ bonitierte Proben in ihren analytischen Eigenschaften so schlecht, dass sich für sie ein Auszahlungspreis von – zum Teil sehr deutlich – weniger als 50 Cent/kg ergibt.



**Abb. 139** Alternatives Auszahlungsmodell, Parameter flüchtige Säure, Datensatz Riesling 2006, Genossenschaft B

Aufgrund der hohen Gewichtung des Parameters in der Berechnungsformel für den Auszahlungspreis ist eine Abhängigkeit vom Parameter „flüchtige Säure“ deutlich

nachvollziehbar. Proben mit Gehalten an flüchtiger Säure unter 0,2 g/l erreichen einen Auszahlungspreis von mindestens 68 Cent/kg. Auch die Qualitätseinstufung, welche auf der optischen Bonitur basiert, ist erkennbar abhängig von den Gehalten an flüchtiger Säure (siehe hierzu auch Abbildung 112). Ähnliches gilt auch für den Parameter „Glyceringehalt“. Hier muss jedoch angemerkt werden, dass ein erhöhter Glyceringehalt alleine noch nicht zu einer massiven Reduktion des Auszahlungspreises führt. Den Betrag von 60 Cent/kg erreicht dabei allerdings keine Partie, deren Glycerinkonzentration über 3 g/l beträgt. Andererseits garantiert ein Glyceringehalt unter 1 g/l in der Regel einen Auszahlungspreis von mindestens 74 Cent/kg. Die Glycerinkonzentration in den als nicht „gut“ bonitierten Proben liegt bei lediglich 2 Proben unter 1,5 g/l, in der Regel allerdings über 2 g/l. Andererseits zeigten auch mit „gut“ bonitierte Proben Glyceringehalte bis zu 3 g/l.



**Abb. 140** Alternatives Auszahlungsmodell, Parameter Glyceringehalt, Datensatz Riesling 2006, Genossenschaft B

### 5.4.3 Auszahlungsmodelle Rebsorte Riesling, Datensatz 2006 Genossenschaft A

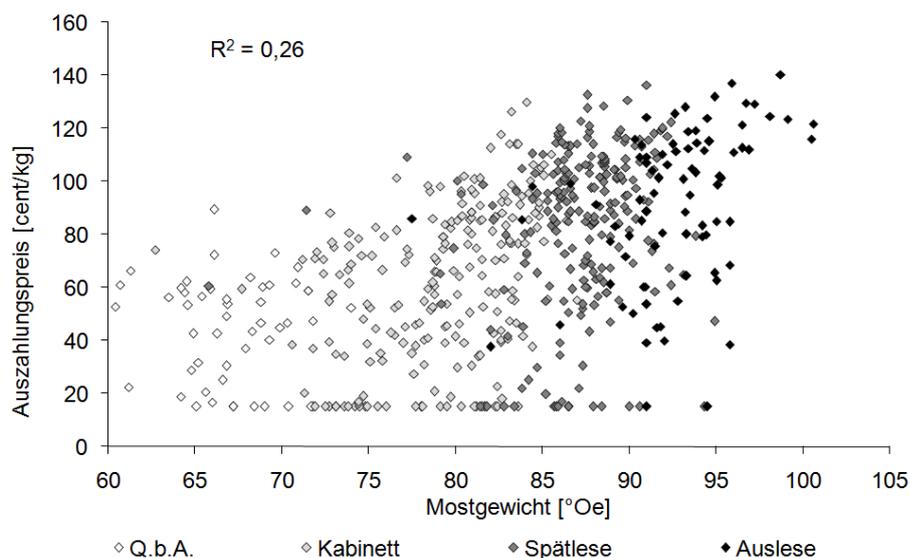
Bei der Traubenannahme der Genossenschaft A erfolgte keine Aufzeichnung von Daten einer optischen Bonitur. Als Basis zur Differenzierung wurde deshalb die Gruppierung in die entsprechenden Qualitätsstufen herangezogen.

Der modifizierte Auszahlungspreis auf Basis der mit FT-MIR ermittelten Daten basiert auf folgender Berechnungsgrundlage:

$$\begin{aligned}
 \text{Auszahlungspreis [Cent/kg]} &= \text{Mostgewicht [}^{\circ}\text{Oe]} * 1,5 \\
 &+ \{ \text{Verhältnis WS/ÄS [\%WS]} - \text{GS [g/l, berechnet als WS]} * 7 \} \\
 &+ \{ \text{NOPA [mg/l]} - \text{Mittelwert NOPA [mg/l]} \} / 6 \\
 &- \text{flüchtige Säure [g/l]} * 30 \\
 &- \text{Glukonsäure [g/l]} * 7 \\
 &- \text{Glycerin [g/l]} * 5 \\
 &- \text{Ethanol [g/l]}
 \end{aligned}$$

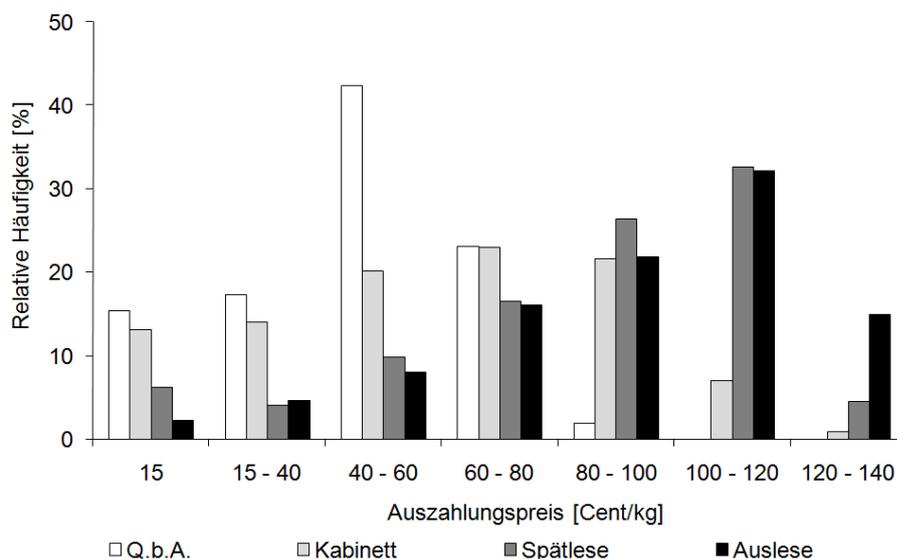
**Abb. 141** Berechnungsgrundlage alternatives Auszahlungsmodell, Datensatz Riesling 2006, Genossenschaft A

Basis ist das Mostgewicht, multipliziert mit einem Festfaktor von 1,5. Addiert wird die Differenz aus dem Verhältnis von Weinsäure zu Äpfelsäure (berechnet als % Weinsäure) abzüglich der titrierbaren Gesamtsäure (g/l, berechnet als Weinsäure), wobei diese vor der Subtraktion noch mit Faktor 7 multipliziert wird. Darüber hinaus fließt der Gehalt an hefeverwertbarem Aminostickstoff (in mg/l) in die Berechnung in der Form ein, dass vom vorliegenden Gehalt der Mittelwert aller Partien subtrahiert wird und das Ergebnis dieser Subtraktion anschließend nochmals durch den Faktor 6 dividiert wird. Des Weiteren werden subtrahiert: flüchtiger Säure (g/l, berechnet als Essigsäure) multipliziert mit Faktor 30, Glukonsäure (g/l) multipliziert mit Faktor 7, Glycerin (g/l) multipliziert mit Faktor 5 sowie Ethanol (g/l). Für den Fall, dass der errechnete Betrag die Summe von 15 Cent/kg unterschreitet, kommt automatisch der Minimalbetrag von 15 Cent/kg zum tragen.



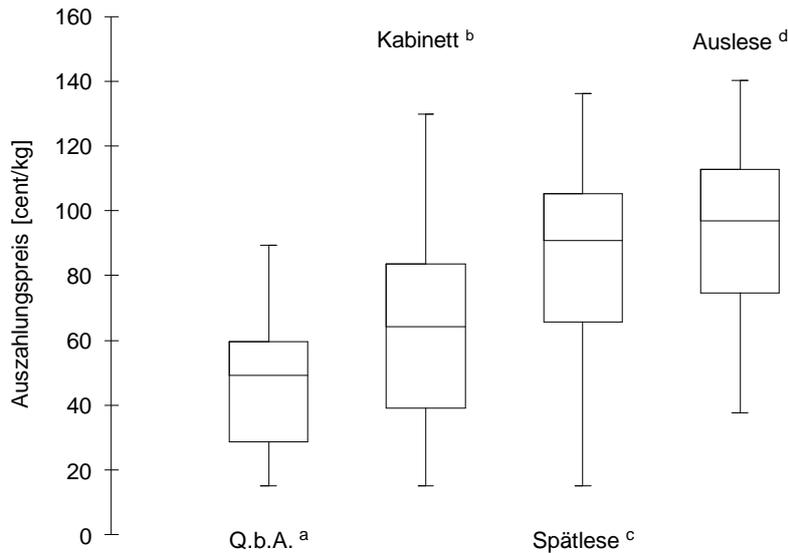
**Abb. 142** Alternatives Auszahlungsmodell, Parameter Mostgewicht, Datensatz Riesling 2006, Genossenschaft A

Die Abstufung der einzelnen Qualitätsstufen ist klar zu erkennen. Für die Qualitätsstufe Q.b.A. ist nach dem deutschen Weingesetz für die Weinbauzone A ein Mindestmostgewicht von (in der Regel) 60 °Oe vorgegeben, für die Qualitätsstufe Kabinett sind es 73 °Oe, für Spätlese 85 °Oe und für Auslese 92 °Oe. Da sich diese Forderungen jedoch auf das gärfähige Gebinde beziehen, kann im Ausnahmefall auch die Unterschreitung dieser Vorgaben durch eine Einzelpartie erfolgen. Der mittlere Auszahlungspreis liegt bei 73 Cent je Kilogramm, die Mehrzahl der Proben (> 70%) mit einem Mostgewicht von weniger als 70 °Oe erreicht jedoch einem Auszahlungspreis deutlich unter 60 Cent je Kilogramm.



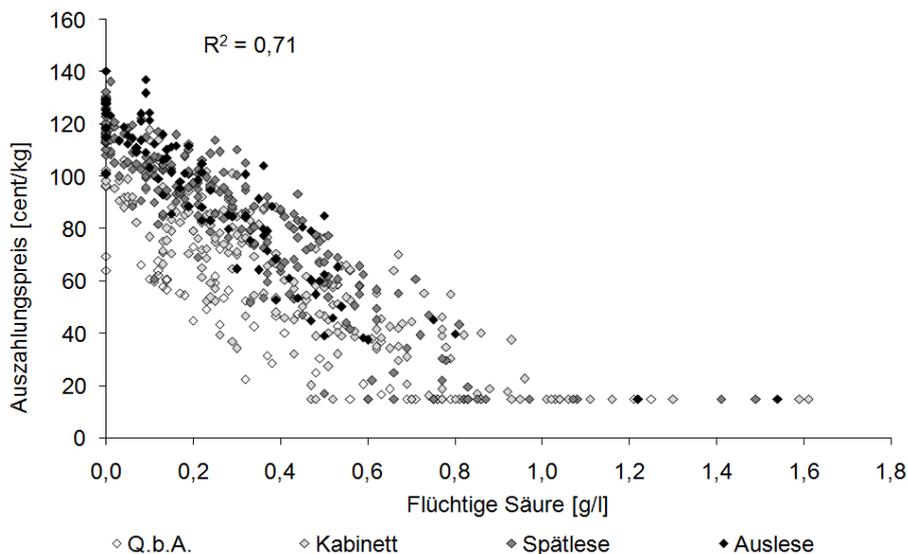
**Abb. 143** Alternatives Auszahlungsmodell, relative Häufigkeiten des Auszahlungspreises (bezogen auf die Qualitätsstufe), Datensatz Riesling 2006, Genossenschaft A

Bis auf die Qualitätsstufe Q.b.A. zeigen alle Qualitäten eine Verteilung der Auszahlungspreise über den gesamten Bereich von 15 Cent/kg bis über 120 Cent/kg.



**Abb. 144** Alternatives Auszahlungsmodell, Boxplot Auszahlungspreise, Datensatz Riesling 2006, Genossenschaft A

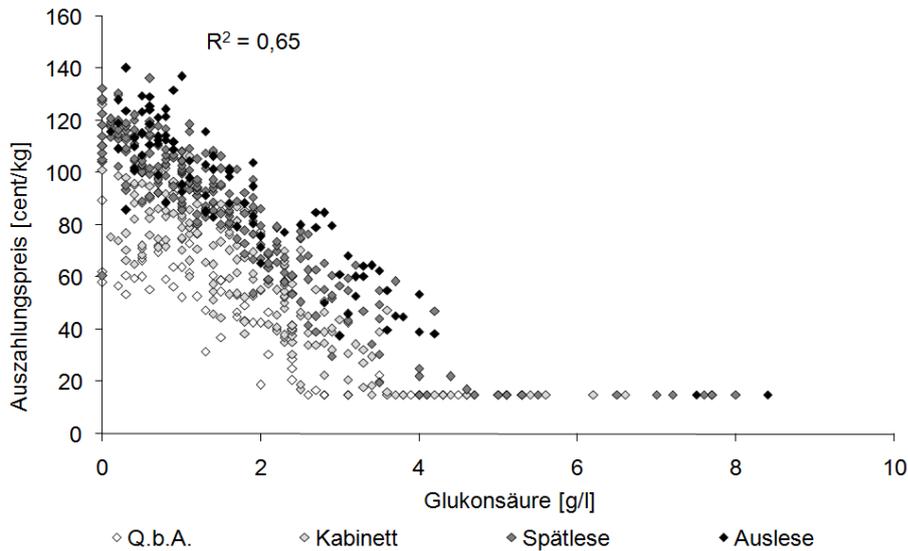
Auf der anderen Seite garantiert jedoch ein hohes Mostgewicht noch keinen entsprechend hohen Auszahlungspreis, was anhand von Proben mit Mostgewichten über 85 °Oe deutlich wird, deren Auszahlungspreis unterhalb von 20 Cent je Kilogramm liegt. Ursache ist vor allem eine Abwertung aufgrund erhöhter Konzentrationen der Gesundheitsparameter, allen voran der flüchtigen Säure.



**Abb. 145** Alternatives Auszahlungsmodell, Parameter flüchtige Säure, Datensatz Riesling 2006, Genossenschaft A

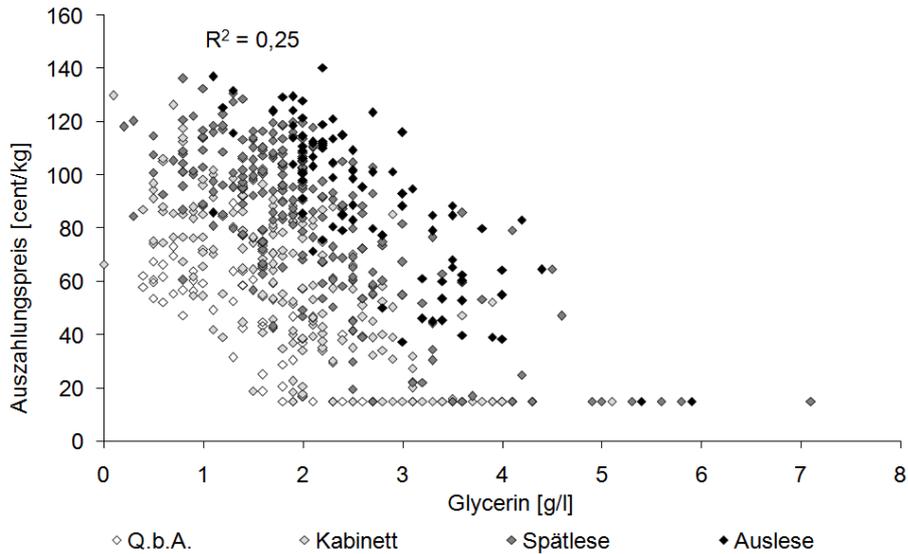
Über 75 % der Partien mit Gehalten an flüchtiger Säure von mehr als 0,6 g/l erreichen einen Auszahlungspreis von weniger als 40 Cent/kg. Keine der Proben mit Gehalten an flüchtiger Säure über 1,0 g/l erreicht einen Auszahlungspreis von über

15 Cent je Kilogramm. Denkbar wäre auch, eine Annahme dieser Partien ganz zu verweigern und somit auch keine Auszahlung für offensichtlich minderwertiges Material durchzuführen. Die höchsten Auszahlungspreise konnten ausschließlich von Partien erzielt werden, deren Gehalt an flüchtiger Säure weniger als 0,2 g/l betrug. Ein ähnliches Bild ergibt sich auch für die Parameter Glukonsäure und Glycerin.



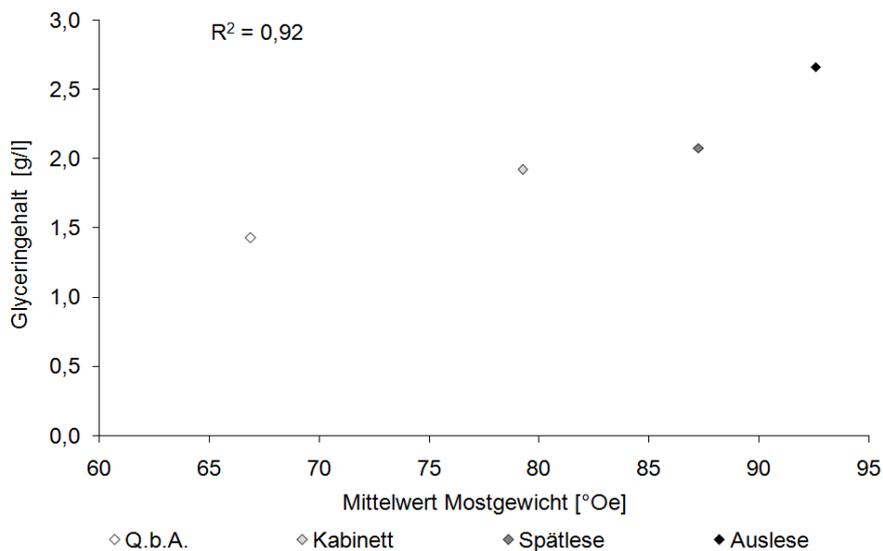
**Abb. 146** Alternatives Auszahlungsmodell, Parameter Glukonsäure, Datensatz Riesling 2006, Genossenschaft A

Proben mit Gehalten von mehr als 5 g/l Glukonsäure oder Glycerin erreichen lediglich den minimalen Auszahlungspreis von 15 Cent je Kilogramm. Bei Gehalten über 3 g/l Glukonsäure erreichen über 60 % der Partien Auszahlungspreise von maximal 30 Cent/kg. Wohingegen Proben mit Gehalten an Glukonsäure über 1,5 g/l bereits keinen Auszahlungspreis über 120 Cent/kg erzielen können, ist das Erreichen des maximalen Auszahlungsbetrages für Partien mit Glycingehalten bis über 2 g/l möglich. Andererseits beträgt bei einem Glycingehalt über 3,5 g/l für mehr als 64% der Partien der maximale Auszahlungspreis weniger als 40 Cent/kg, kann allerdings (in Abhängigkeit von den übrigen Parametern) durchaus auch noch bei über 80 Cent/kg liegen.



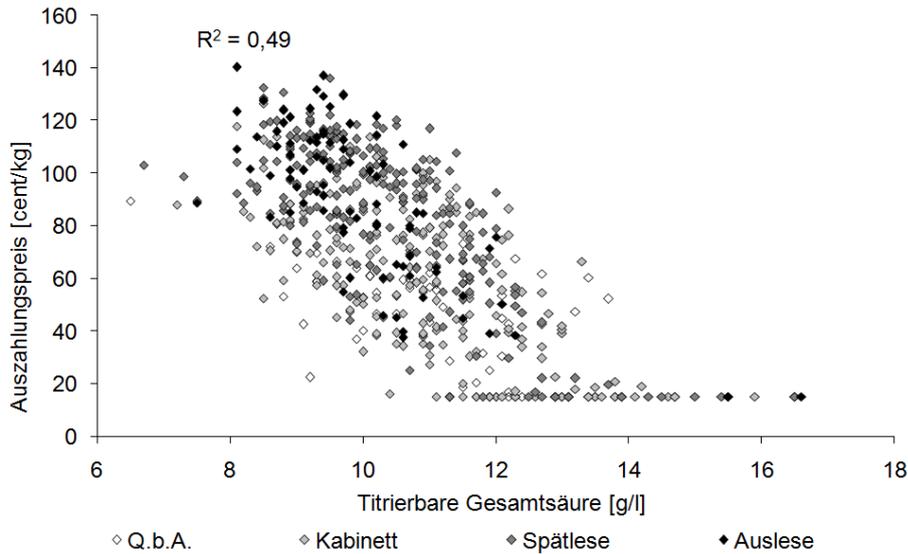
**Abb. 147** Alternatives Auszahlungsmodell, Parameter Glycerin, Datensatz Riesling 2006, Genossenschaft A

Während die Mittelwerte der Glukonsäuregehalte mit zunehmender Qualitätsstufe kaum ansteigen (Q.b.A. 1,6 g/l, Auslese 1,8 g/l), ist beim Parameter Glycerin eine deutliche Abhängigkeit von der Qualitätsstufe auszumachen (Q.b.A. 1,4 g/l, Kabinett 1,9 g/l, Spätlese 2,1 g/l, Auslese 2,7 g/l, siehe auch Punkt 5.2.2/Abb. 91).



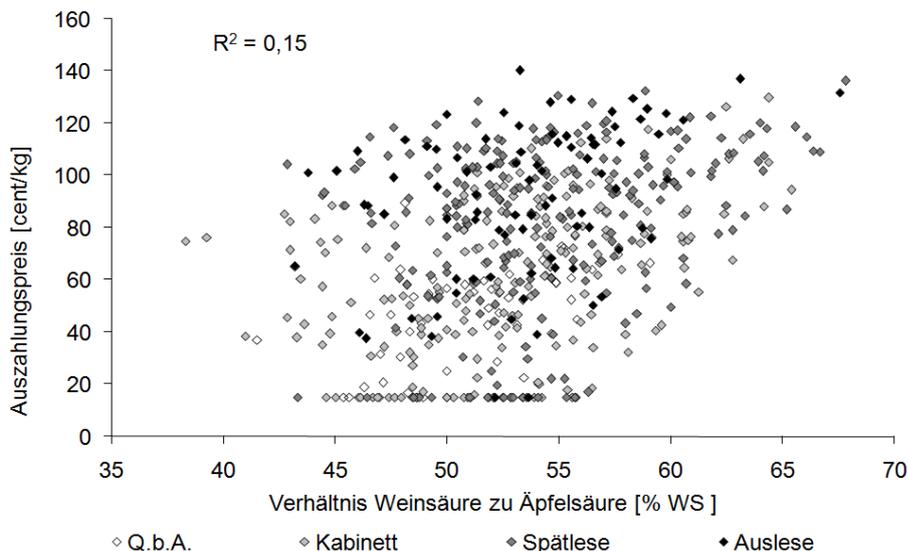
**Abb. 148** Alternatives Auszahlungsmodell, Korrelation Glycerin/Mostgewicht, Datensatz Riesling 2006, Genossenschaft A

Für die Hauptkomponenten, die für die Einschätzung des Reifestadiums Verwendung finden, ergeben sich folgende Verteilungen:



**Abb. 149** Alternatives Auszahlungsmodell, Parameter titrierbare Gesamtsäure Datensatz Riesling 2006, Genossenschaft A

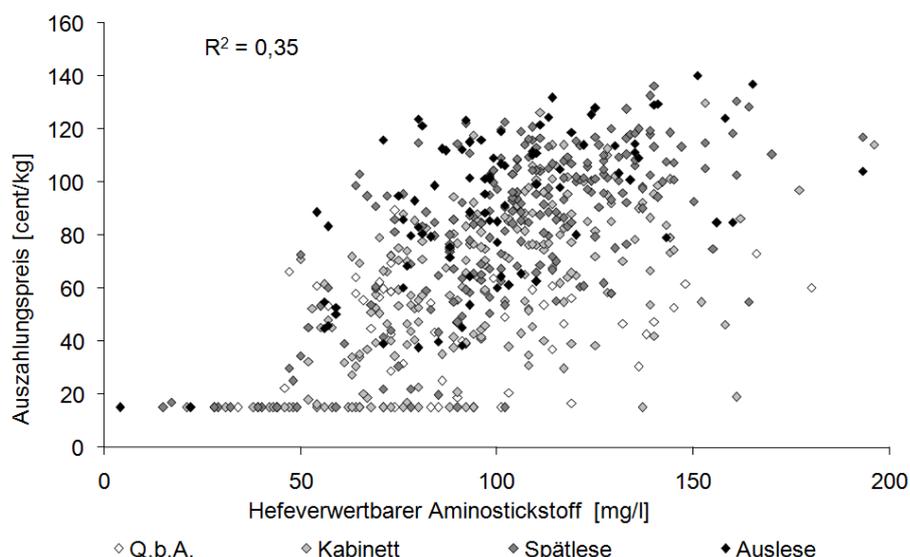
Gut zu erkennen ist die Tatsache, dass Proben mit Gehalten an titrierbarer Gesamtsäure von mehr als 13 g/l in der Regel lediglich den minimalen Auszahlungspreis von 15 Cent/kg erhalten. Die höchsten Auszahlungspreise werden bei Gesamtsäuregehalten zwischen 8,5 und 11 g/l erreicht. Da auch Proben mit Gehalten an titrierbarer Gesamtsäure unter 8 g/l relativ hohe Auszahlungspreise erzielen, wäre es – in Abhängigkeit von der Rebsorte und der weiteren Verarbeitung – durchaus sinnvoll, unterhalb einer festzulegenden Grenze Abschläge zu definieren. Die Mittelwerte der Gesamtsäuregehalte sinken mit steigender Qualitätsklasse leicht von 11,1 g/l (Q.b.A.) zu 9,9 g/l (Auslese).



**Abb. 150** Alternatives Auszahlungsmodell, Parameter Verhältnis Weinsäure zu Äpfelsäure, Datensatz Riesling 2006, Genossenschaft A

Für den Parameter des Verhältnisses Weinsäure- zu Äpfelsäure ist keine Untergrenze zu erkennen, unterhalb derer Proben mit dem Minimalauszahlungspreis von 15 Cent/kg bewertet werden. Für Proben, deren Weinsäure- zu Äpfelsäure Verhältnis über einem Wert von 56 % liegt, wird der Auszahlungspreis immer den Minimalwert von 15 Cent/kg übertreffen. Das Erreichen von Auszahlungspreisen über 100 Cent/kg ist jedoch auch bei niedrigen Weinsäure- zu Äpfelsäure Verhältnissen möglich. Denkbar wäre auch hier die Einführung einer Untergrenze, deren Unterschreiten zum Greifen einer Malus- Regelung führt, um diese Partien mit entsprechenden Abschlägen belegen zu können. Zur Abhängigkeit des Parameters von der Qualitätsklasse wird auf die Ausführungen unter Kapitel 5.2.2 verwiesen.

Für den Parameter des hefeverwertbaren Aminostickstoffs zeigt sich klar, dass eine große Anzahl der Partien als Stickstoff- defizitär einzustufen ist. [Dukes 1998] Hier dürfte es für eine Genossenschaft relativ leicht sein, gegenüber den Mitgliedern einen Malus bei unzureichend mit Stickstoff versorgten Partien zu etablieren und zu begründen. Durch den Einsatz von Diammoniumphosphat bzw. anderen Hefenährstoffen entstehen Kosten, die auf die betroffenen Mitglieder umzulegen sind. In der Verteilung ist klar zu erkennen, dass Proben mit sehr geringen Gehalten an hefeverwertbarem Aminostickstoff (weniger als 45 mg/l) lediglich den minimalen Auszahlungspreis von 15 Cent/kg erreichen können. Sehr hohe Auszahlungspreise (über 120 Cent/kg) werden erst bei Gehalten von mehr als 80 mg/l erreicht. Bei den Partien mit Auszahlungspreisen von weniger als 40 Cent/kg weisen mehr als 66% Gehalte an hefeverwertbarem Aminostickstoff von weniger als 80 mg/l auf.



**Abb. 151** Alternatives Auszahlungsmodell, Parameter hefeverwertbarer Aminostickstoff NOPA, Datensatz Riesling 2006, Genossenschaft A

Ein hoher Gehalt an hefeverwertbarem Aminostickstoff allein ist jedoch kein Garant für einen hohen Auszahlungspreis, wie an den Partien mit einem Auszahlungspreis von 15 Cent/kg bei gleichzeitigem Gehalt an hefeverwertbarem Aminostickstoff von weit über 100 mg/l zu erkennen ist. Die Mittelwerte der einzelnen Qualitätsstufen steigen nur leicht von 92,7 mg/l für Q.b.A. über 95,4 mg/l für Kabinett- Qualität und 104,3 mg/l bei der Spätlese an, wobei der mittlere Gehalt der Auslese mit 99,8 mg/l wieder leicht unter der Spätlesequalität zu finden ist.

## 6. Ergebnisse Ringversuche

Neben der Verifizierung der Slope/Intercept Korrektur in Kapitel 6.1 sind nachfolgend die Ergebnisse der Vergleichsuntersuchung aus 2007 sowie für 2011/2012 der Evaluierung mit einem unabhängigen Datensatz (nach erfolgter Korrektur mittels Slope/Intercept) dargestellt.

### 6.1 Anpassung mittels Slope- Intercept

Die Anpassung der Kalibration mittels Slope/Intercept in 2011/2012 erfolgte immer unmittelbar zu Beginn der Lese mit Lesegut des jeweiligen Jahrgangs. Somit ist sichergestellt, dass die Slope/Intercept Korrektur die individuellen, Jahrgangsspezifischen Gegebenheiten optimal erfasst, um für die nachfolgende Messung der Traubenmoste ein Höchstmaß an Meßgenauigkeit zu ermöglichen.

**Tab. 29** Kenndaten der Anpassung mittels Slope/Intercept 2011

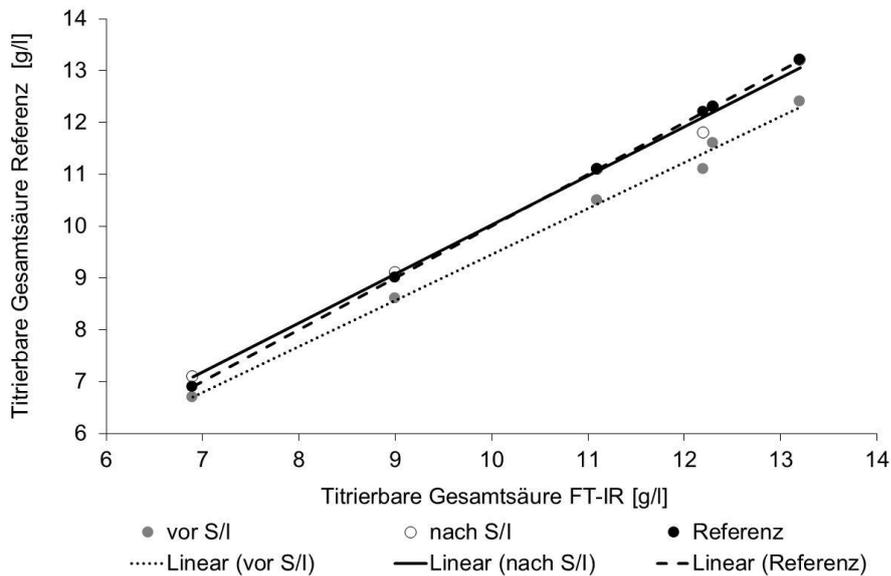
	Mittlere Abweichung <sup>1</sup> absolut vor S/I	Mittlere Abweichung <sup>1</sup> absolut nach S/I
Mostgewicht [°Oe]	0,90	0,46
Glukose [g/l]	1,93	1,93
Fruktose [g/l]	1,54	2,07
Tit. GS [g/l]	0,45	0,38
WS [g/l]	0,81	0,83
ÄS [g/l]	1,16	0,86
pH	0,060	0,066
NOPA [mg N/l]	25,7	18,2
NH4 [mg/l]	23,3	23,7

<sup>1</sup>Berechnet als Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung

Die in Tabelle 29 dargestellten Kennwerte basieren dabei auf den Ergebnissen des ersten Durchganges und zeigen die Anpassung auf den Slope/Intercept Datensatz. Nachfolgend wurde die so modifizierte Kalibration wie in 3.4.5 beschrieben mit einem zweiten, unabhängigen Datensatz erneut validiert (Ergebnisse siehe 6.3 ff).

Durch die Anpassung konnte in der Regel eine Optimierung der Kalibration des jeweiligen Parameters erzielt werden. Lediglich bei den Parametern Fruktosegehalt, Weinsäuregehalt, pH- Wert sowie Ammoniumgehalt war diese Verbesserung nicht zu beobachten. Als Ursache kann hier unter anderem auch eine mögliche Präzipitatbildung unlöslicher Tartrate angeführt werden.

Anschaulich wird die Korrektur mittels Slope/Intercept anhand nachfolgender Abbildung, in der ein Vergleich der Daten eines Teilnehmers vor und nach der Korrektur dargestellt ist.



**Abb. 152** Beispiel der Korrektur mittels Slope/Intercept, Parameter titrierbare Gesamtsäure

Klar zu erkennen ist, wie durch die Korrektur Steigung und Achsenabschnitt optimal angepasst werden konnten.

## 6.2 Ergebnisse Ringversuch 2007

Bereits im Jahr 2007 wurde anhand von 19 Mostproben eine erste Vergleichsuntersuchung durchgeführt. Insgesamt 10 Teilnehmer nahmen hieran Teil, analysiert wurden ausschließlich Majorkomponenten sowie die Stickstoffparameter.

**Tab. 30** Kenndaten der Vergleichsuntersuchung 2007 mit Median, Min-Max der 19 Mostproben sowie relativer und absoluter Standardabweichung

	Median	Max	Min	Mittlere Abweichung <sup>1</sup> absolut	Mittlere Abweichung <sup>1</sup> relativ [%]
Mostgewicht [°Oe]	68,3	90,2	54,1	0,8	1,2
Glukose [g/l]	77,0	107,4	61,3	1,9	2,4
Fruktose [g/l]	75,8	100,3	56,3	1,1	1,5
Tit. GS [g/l]	8,95	15,1	6,7	0,5	5,2

<sup>1</sup>Berechnet als Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung

## Ergebnisse Ringversuche

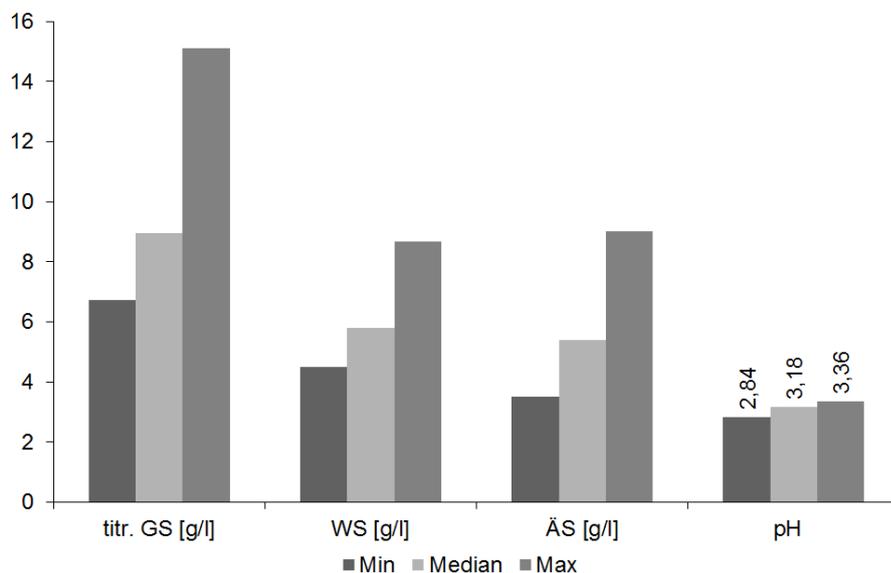
**Tab. 30** Kenndaten der Vergleichsuntersuchung 2007 mit Median, Min-Max der 19 Mostproben sowie relativer und absoluter Standardabweichung (Fortsetzung)

	Median	Max	Min	Mittlere Abweichung <sup>1</sup> absolut	Mittlere Abweichung <sup>1</sup> relativ [%]
WS [g/l]	5,8	8,7	4,5	0,4	6,4
ÄS [g/l]	5,4	9,0	3,5	0,2	4,0
pH	3,18	3,36	2,84	0,06	1,9
NOPA [mg N/l]	158,5	266,4	104,3	25,8	15,3
NH4 [mg/l]	97,0	137,1	50,6	13,7	14,3

<sup>1</sup>Berechnet als Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung

Es erfolgte keine Referenzanalyse der Proben in einem akkreditierten Labor und entsprechend auch keine Korrektur mittels Slope/Intercept. Als Bezugswerte wurden die Mittelwerte aller Messergebnisse herangezogen. Eine Festlegung von Zielstandardabweichungen der einzelnen Messparameter wurde nicht durchgeführt, ebenso auch keine Berechnung von Z-Scores.

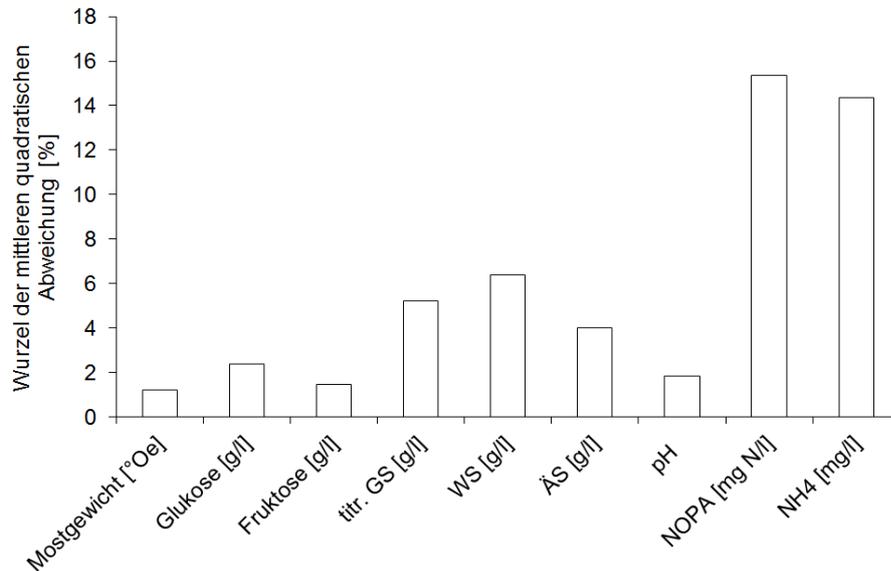
Die Verteilung der Messwerte zeigt, dass es sich bei den analysierten Proben sowohl um reifere als auch um unreifere Proben handelte, um entsprechend die gesamte Bandbreite der Probenkollektivs - etwa einer realen Messung in entsprechenden Winzergenossenschaften (Reifeverlaufsmessungen, Analyse zur Lese) - evaluieren zu können.



**Abb. 153** Majorkomponenten Säure, pH /Verteilung der Ringversuchsproben 2007

Dies wird dabei sowohl von der Verteilung der Analyten Säuren/pH- Wert, als auch von den Parametern Mostgewicht/Glukose/Fruktose (nicht dargestellt) gut abgebildet. Tendenziell sind Proben vollreifer Trauben leicht unterrepräsentiert.

Insbesondere für die Parameter Mostgewicht, Glukose/Fruktose sowie pH- Wert konnte eine hohe Übereinstimmung zwischen den Messergebnissen der einzelnen Teilnehmer ermittelt werden.



**Abb. 154** Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung in % vom Mittelwert aller Parameter des Ringversuchs 2007

Lediglich für die Säuren sowie die Stickstoffkomponenten NOPA- Stickstoff und Ammonium überstiegen die Kennwerte der relativen mittleren Abweichung Werte von 4 % bzw. 14 %.

### 6.3 Ergebnisse Ringversuch 2011 – Majorkomponenten

Für die Parameter Weinsäure und Äpfelsäure mussten die Ergebnisse eines Teilnehmers aufgrund von Z-Scores  $>|5|$  ebenso wie die Z-Scores des Parameters Glukose (Z-Score  $>|9|$ ) von den weitergehenden statistischen Berechnungen ausgeschlossen werden. Die Z-Scores dieses Teilnehmers für den Parameter Fruktose (mit Werten  $>|4|$ ) sind ebenfalls kritisch zu hinterfragen.

**Tab. 31** Kennwerte Ringversuch 2011

Parameter	Ziel-Standard-Abweichung	Mittlere Abweichung <sup>1</sup> absolut	MW	Mittlere Abweichung <sup>1</sup> [%]	Mittelwert Betrag Z-Score
Mostgewicht [°Oe]	0,4	0,4	82,3	0,5	1,00
Glukose [g/l]	0,82	0,91	95,3	1,0	1,11
Fruktose [g/l]	0,95	1,13	97,3	1,2	1,19

<sup>1</sup>Berechnet als Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung

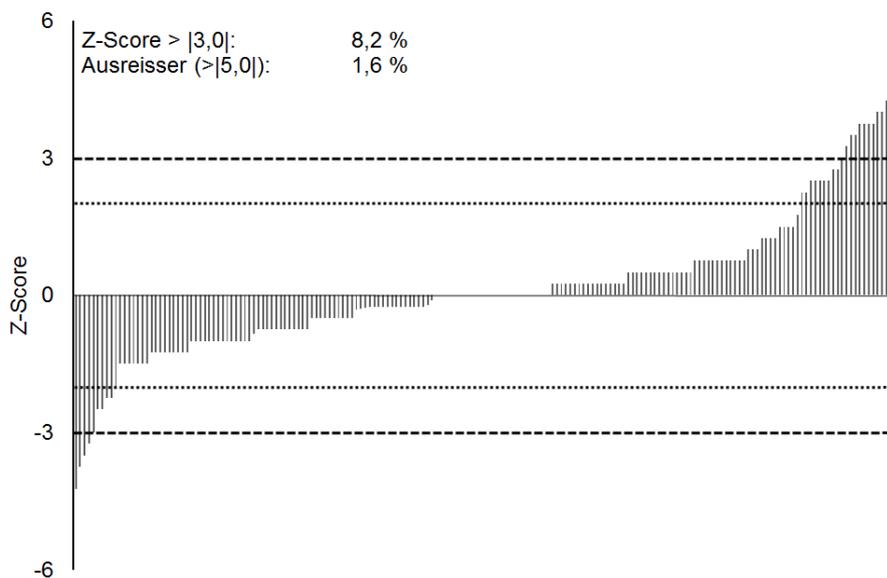
## Ergebnisse Ringversuche

**Tab. 31** Kennwerte Ringversuch 2011 (Fortsetzung)

Parameter	Ziel-Standard- Abweichung	Mittlere Abweichung <sup>1</sup> absolut	MW	Mittlere Abweichung <sup>1</sup> [%]	Mittelwert Betrag Z- Score
Tit. GS [g/l]	0,28	0,20	8,86	2,3	0,72
ÄS [g/l]	0,24	0,31	3,75	8,2	1,28
WS [g/l]	0,30	0,47	7,33	6,4	1,56
pH	0,09	0,05	3,06	1,7	0,58

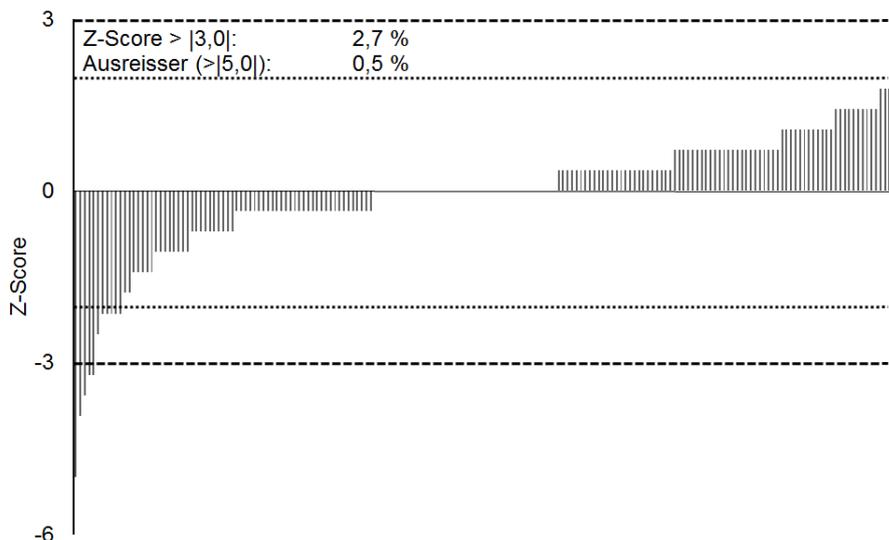
<sup>1</sup>Berechnet als Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung

Für den Parameter Dichte konnten in 2011 deutlich mehr Z-Scores zwischen +2 und +3 als für den Bereich -2/-3 nachgewiesen werden.



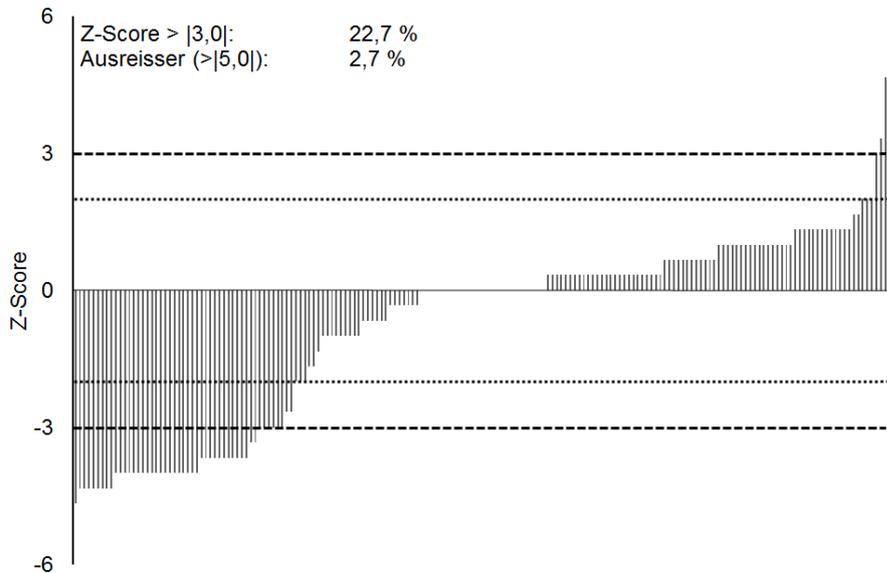
**Abb. 155** Verteilung Z-Scores 2011, Parameter Dichte/Mostgewicht

Die Ursache für dieses Ungleichgewicht ist unklar.

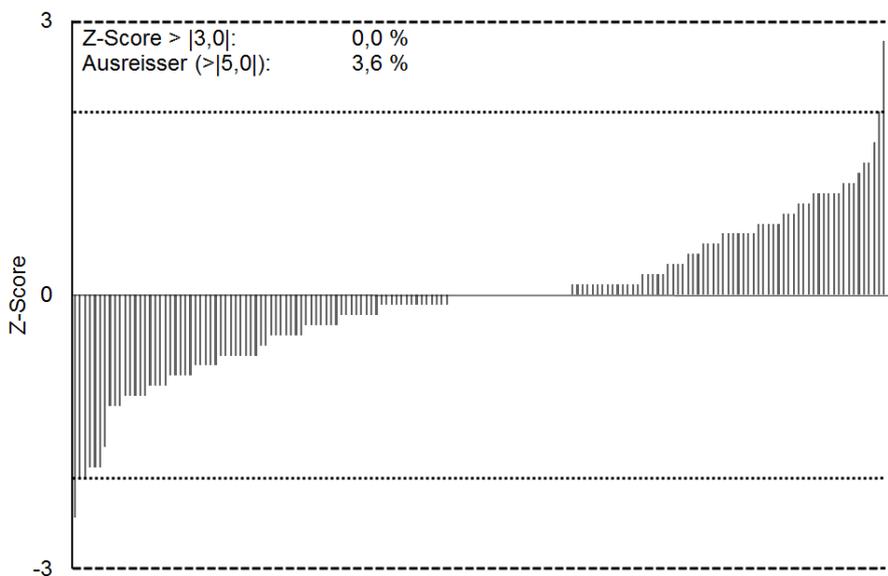


**Abb. 156** Verteilung Z-Scores 2011, Parameter titrierbare Gesamtsäure

Die ungleiche Verteilung der Z-Scores für die Parameter Weinsäure und titrierbare Gesamtsäure deutet darauf hin, dass zwischen Versand und Messung der Proben beim entsprechenden Anwender vor Ort möglicherweise eine Präzipitatbildung unlöslicher Tartrate stattgefunden haben könnte. Im Durchschnitt wurden 0,23 g/l Weinsäure zu wenig detektiert.



**Abb. 157** Verteilung Z-Scores 2011, Parameter Weinsäure



**Abb. 158** Verteilung Z-Scores 2011, Parameter pH- Wert

Die Verteilung der Z-Scores des Parameters pH- Wert zeigt dieses Ungleichgewicht in einer weit weniger ausgeprägten Form.

## 6.4 Ergebnisse Ringversuch 2011 – Minorkomponenten

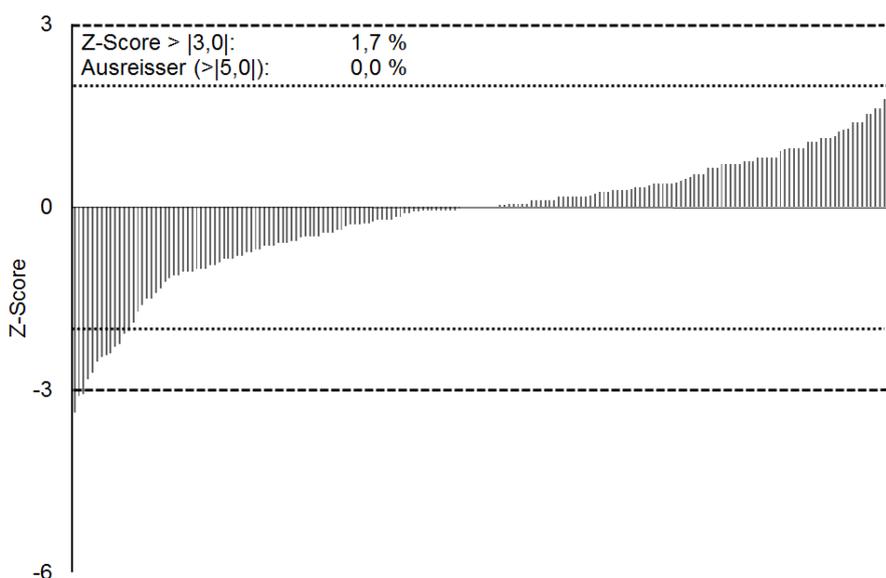
Insbesondere hinsichtlich der Minorkomponenten, die einen sehr entscheidenden Faktor zur Einschätzung des Gesundheitszustandes darstellen, ist es von nicht unerheblicher Bedeutung, die aufgrund der Methode zweifelsohne vorhandenen Limitationen der FT-MIR Analytik zu evaluieren. Wegen der sehr hohen Abhängigkeit der Bildung der Minorkomponenten wie flüchtige Säure, Glycerin und Glukonsäure von Reifeverlauf, Gesundheitszustand und klimatischen Rahmenbedingungen ist es im Jahr 2011 nicht möglich gewesen, für diese Parameter eine ausreichende Anzahl von 0 verschiedener Proben zu generieren. Demzufolge können lediglich die beiden nachfolgend dargestellten Parameter der Stickstoffkomponenten einer entsprechenden Evaluierung unterzogen werden.

**Tab. 32** Kenndaten Ringversuch 2011, Stickstoffparameter

	NOPA	NH4
Zielstandardabweichung [mg N/l]	18,7	20,2
Mittelwert Betrag Z-Score	0,73	0,70
Mittelwert [mg N/l]	77,3	70,4
Mittlere Abweichung <sup>1</sup> [%]	17,6	20,1
Mittlere Abweichung <sup>1</sup> absolut [mg N/l]	13,6	14,2

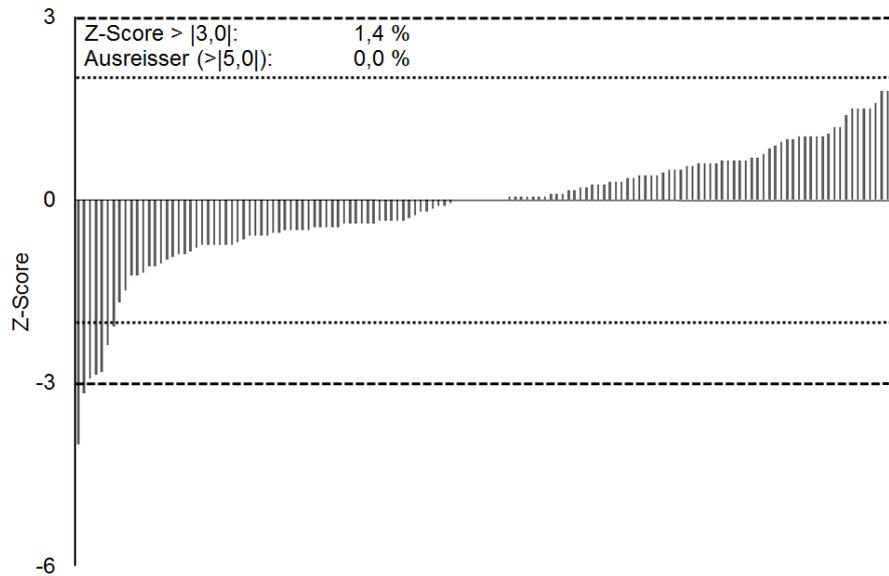
<sup>1</sup>Berechnet als Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung

Für beide Parameter wurden in etwa vergleichbare Kennwerte erhalten.



**Abb. 159** Verteilung Z-Scores 2011, Parameter Alpha-Amino-Stickstoff (NOPA)

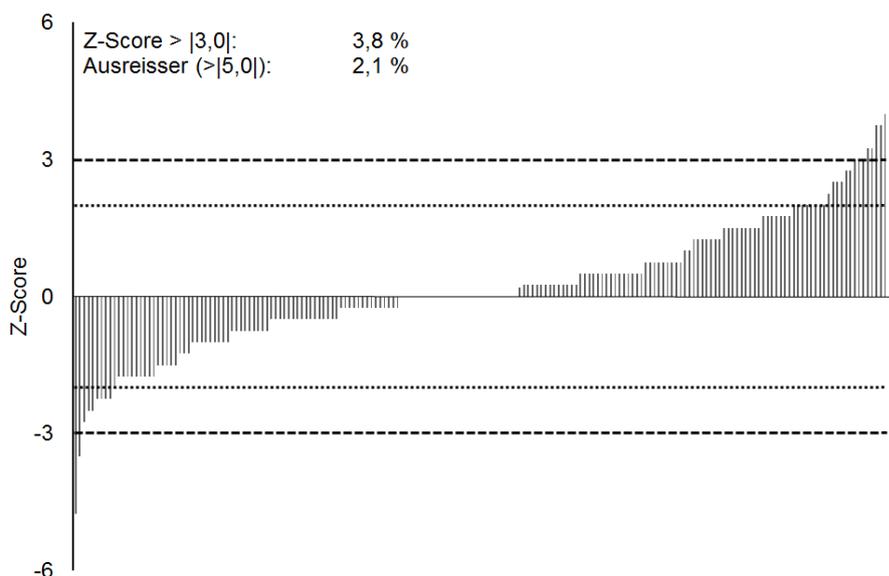
Auffällig ist, dass für beide Parameter der Anteil an Z-Scores zwischen -2 und -3 stets deutlich höher ist als der Anteil an Z-Scores zwischen +2 und +3.



**Abb. 160** Verteilung Z-Scores 2011, Parameter Ammoniumgehalt

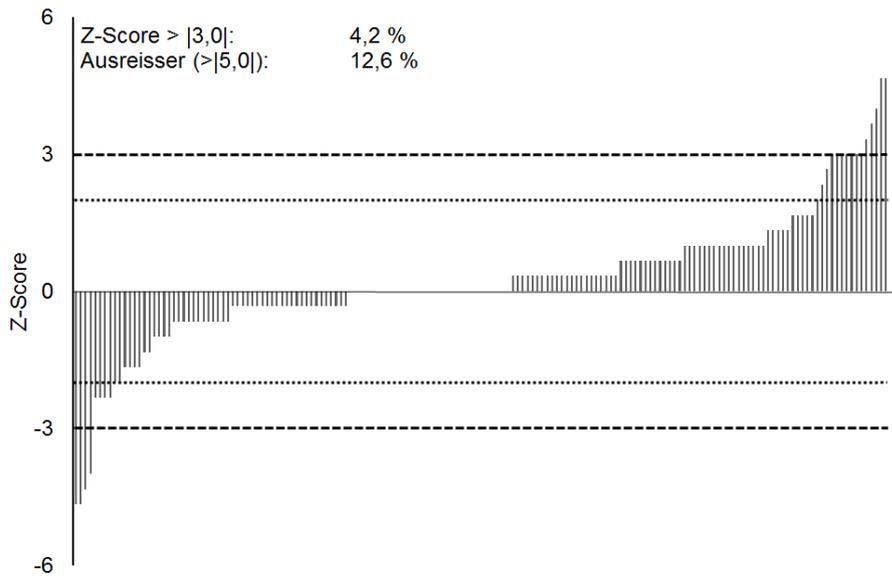
In beiden Fällen stammen dabei die Z-Scores mit Betragswerten  $> 2$  von einem einzigen ( $\text{NH}_4$ ) bzw. maximal zwei (NOPA) Teilnehmern.

### 6.5 Ergebnisse Ringversuch 2012 – Majorkomponenten



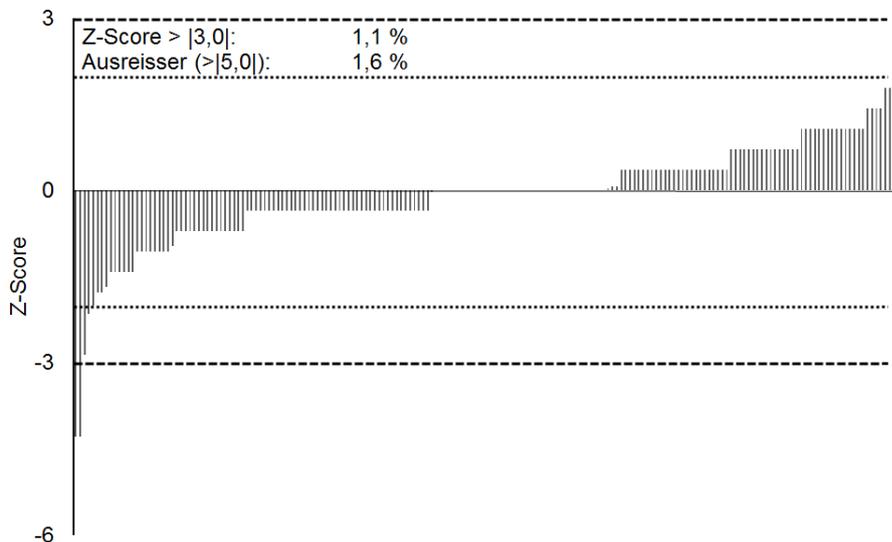
**Abb. 161** Verteilung Z-Scores 2012, Parameter Dichte/Mostgewicht

Analog den Ergebnissen aus 2011 konnten auch 2012 für den Parameter Dichte deutlich mehr Z-Scores zwischen +2 und +3 als für den Bereich -2/-3 nachgewiesen werden.



**Abb. 162** Verteilung Z-Scores 2012, Parameter Weinsäure

Im Vergleich zu den Z-Scores des Parameters Weinsäure aus 2011 ist das dort nachgewiesene massive Ungleichgewicht zwischen dem Anteil des Z-Score -2 bis -3 und +2 bis +3 in 2012 nicht nachweisbar. Dennoch ist der Anteil von > 12 % aller Proben, die aufgrund eines Z-Score von  $>|5|$  als Ausreißer einzustufen und nachfolgend von allen weiteren Berechnungen auszuschließen sind, mit Abstand der höchste Anteil an auszuschließenden Werten aller Parameter in 2011/2012.

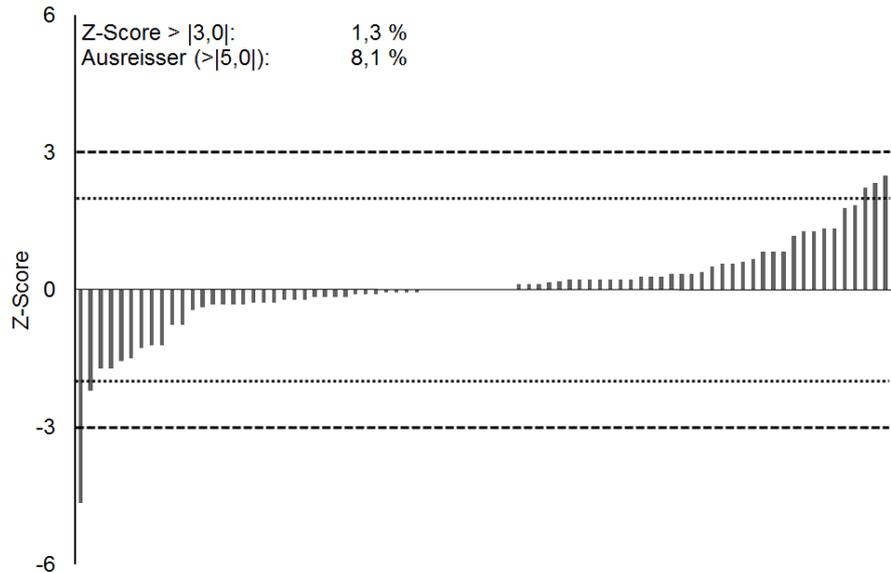


**Abb. 163** Verteilung Z-Scores 2012, Parameter titrierbare Gesamtsäure

Auch für den Parameter der titrierbaren Gesamtsäure ist ein leichter Einfluss einer möglichen Präzipitatbildung unlöslicher Tartrate zu erkennen.

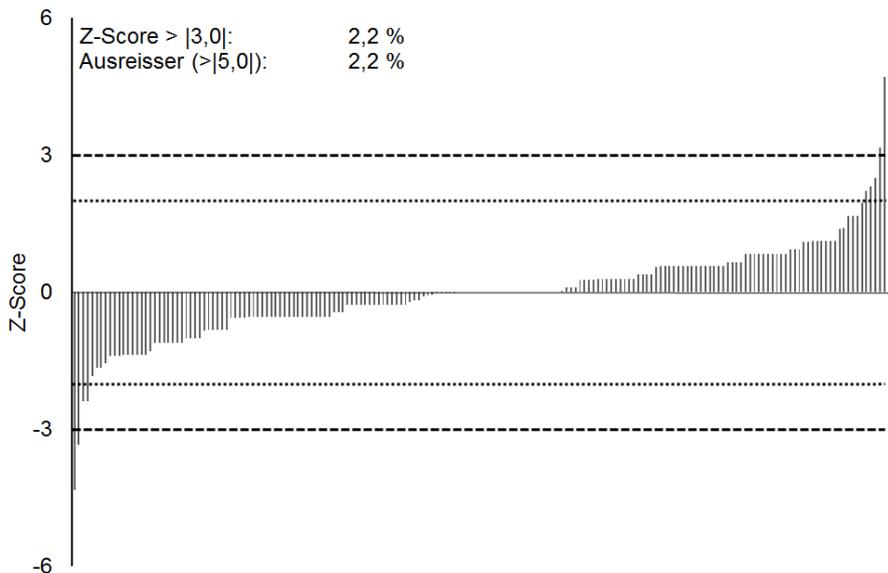
## 6.6 Ergebnisse Ringversuch 2012 – Minorkomponenten

Aufgrund der aktiven Infizierung der Proben konnten in 2012 neben den Stickstoffparametern auch Glycerin, flüchtige Säure sowie Glukonsäure einer Evaluierung unterzogen werden. Für den Parameter der flüchtigen Säure werden lediglich Proben mit von 0 abweichendem Referenz- analytischem Ergebnis die entsprechenden Z-Scores dargestellt.



**Abb. 164** Verteilung Z-Scores 2012, Parameter flüchtige Säure, Sollwerte  $\neq 0$

Ein Einschluss einer hohen Anzahl an Proben, deren Konzentration an flüchtiger Säure 0 oder nahe 0 beträgt, würde eine ungewünschte Verzerrung der entsprechenden Leistungsdaten mit sich bringen. [Blieke 2003, Patz 2005]



**Abb. 165** Verteilung Z-Scores 2012, Parameter Glukonsäure

Der Konzentrationsbereich in den analysierten Proben für den Parameter Glukonsäure betrug bis zu 2,5 g/l.

Alle aufgrund eines Z-Scores von  $>|5|$  auszuschließenden Z-Scores stammen aus Messungen eines einzigen Teilnehmers. Die Kenndaten des Parameters Glycerin sind in Abhängigkeit der mit 0,1 – 0,6 g/l doch sehr geringen Bandbreite des Konzentrationsbereichs der untersuchten Proben zu bewerten.

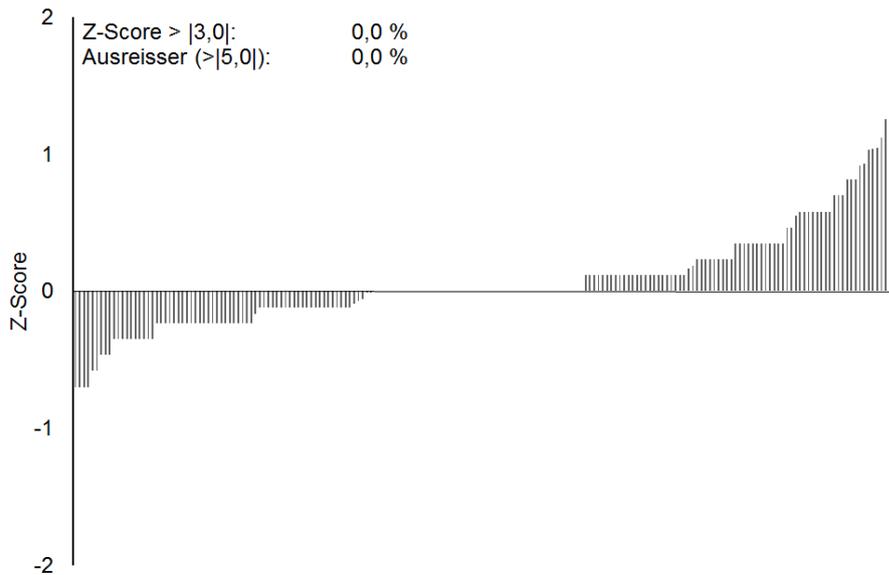


Abb. 166 Verteilung Z-Scores 2012, Parameter Glycerin

Demnach ist insbesondere auch die Verteilung der Z-Scores in Ihrer Aussagekraft zu relativieren.

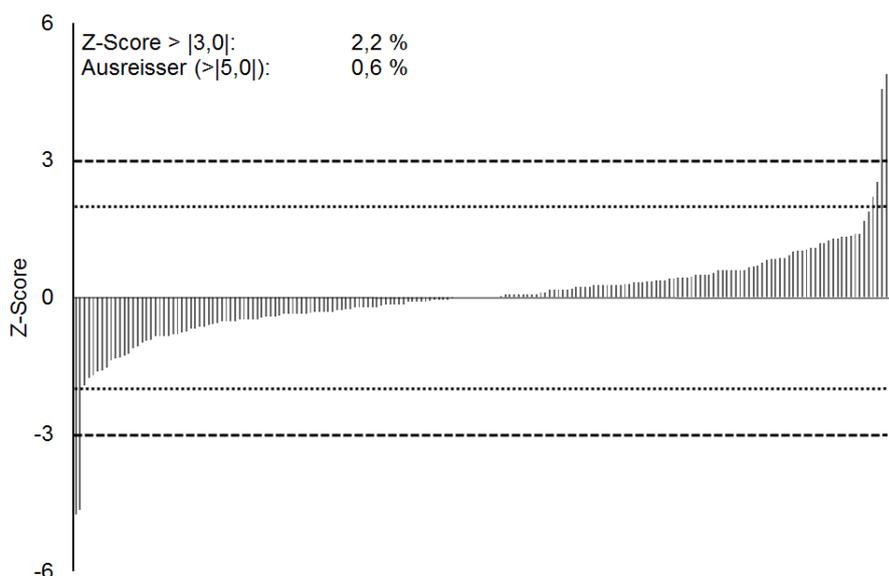
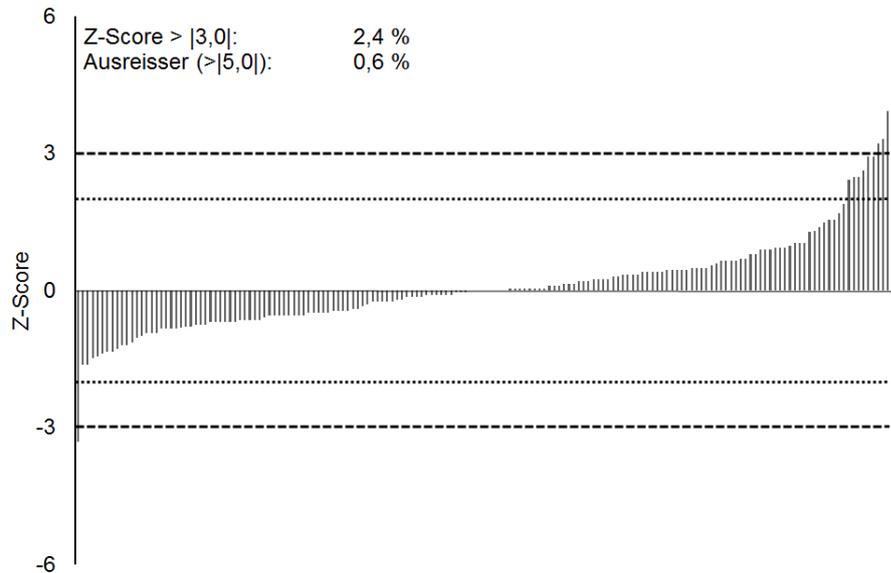


Abb. 167 Verteilung Z-Scores 2012, Parameter Alpha-Amino-Stickstoff (NOPA)

Die Stickstoffkomponenten zeigen sowohl untereinander als auch im Vergleich zu 2001 insgesamt vergleichbare Kenndaten. Insbesondere für den Parameter Ammoniumgehalt traten vermehrt Z-Scores zwischen +2 bis +3 als Z-Scores zwischen -2 bis -3 auf. Die Ursache hierfür ist unklar, könnte aber mitunter durch die Konservierung ( $\text{NaN}_3$ ) der Proben verursacht worden sein.



**Abb. 168** Verteilung Z-Scores 2012, Parameter Ammonium

## 7. Diskussion

Zur Kalibration der Majorkomponenten wurden in der vorliegenden Arbeit vor allem Proben der Reifemessung verwendet. Dies hat den Vorteil, dass sich mit Hilfe dieser Kalibration neben der Schaffung einer Datenbasis (durch Analyse der Proben bei der Lese) für ein modifiziertes Auszahlungsmodell, ebenso auch das Reifestadium der Proben sehr gut einschätzen lässt – Ausgangspunkt für die Festlegung des optimalen Lesezeitpunkts. Ziel dieser Arbeit war es daher, eine möglichst breit angelegte und robuste Kalibration für alle Rebsorten zu erstellen, welche sowohl zur Einschätzung des Reifestadiums wie auch zur Erfassung der Minor- und Majorkomponenten bei der Traubenannahme der Genossenschaften im Zuge der Lese einsetzbar ist.

### 7.1 Kalibration und Validierung der Majorkomponenten

Grundsätzlich ist anzumerken, dass die in der Literatur beschriebenen Validierdaten in Bezug auf Kalibrationen für die Untersuchung von Weinen nicht mit den Daten der hier erstellten Kalibrationen für Traubemost zu vergleichen sind. Sowohl Matrix als auch Konzentrationsbereiche der einzelnen Parameter unterscheiden sich deutlich. Ein Vergleich der Werte des RMSEP für den gesamten Messbereich bzw. mit der Beschränkung auf realistische Größenordnungen (zur Verwendung bei der Traubenannahme zum Lesezeitpunkt) zeigt, dass sich diese in den selben Größenordnung bewegen. Die Kalibration erweist sich also über den gesamten Messbereich stabil.

**Tab. 33** Übersicht der Kenngrößen der Validierung

Parameter	Einheit	n	Messbereich	R <sup>2</sup>	RMSEP x2
Mostgewicht	°Oe	863	15 – 106	0,998	1,8
Mostgewicht ab KW 39	°Oe	379	56 – 106	0,995	1,3
Gesamtsäure	g/l	867	4,5 – 40	0,999	0,4
Gesamtsäure ab KW 39	g/l	383	4,5 – 16,3	0,996	0,2
Weinsäure	g/l	721	4,2 – 18,1	0,971	1,2
Weinsäure ab KW 39	g/l	334	4,2 – 9,8	0,878	0,9
Äpfelsäure	g/l	641	1,8 – 25,4	0,994	1,1

**Tab. 33** Übersicht der Kenngrößen der Validierung (Fortsetzung)

Parameter	Einheit	n	Messbereich	R <sup>2</sup>	RMSEP x2
pH-Wert		865	2,5 – 3,5	0,907	0,11
pH-Wert ab KW 39		380	2,8 – 3,5	0,881	0,08

Der Korrelationskoeffizient ist in hohem Maß abhängig von dem Messbereich und somit – für sich allein betrachtet – kein zuverlässiges Indiz, um die Qualität einer Kalibration einschätzen zu können. [Davies 2006] Dies wird auch bei der Betrachtung der Korrelationskoeffizienten in Tabelle 33 deutlich. Wohingegen bei den Parametern Weinsäure und pH- Wert ein deutlicher Einfluss der Einschränkung auf reifere Proben ab der Kalenderwoche 39 erkennbar wird, ist bei den sehr stabilen Parametern der titrierbaren Gesamtsäure sowie des Mostgewichtes die Veränderung des Korrelationskoeffizienten nur marginal.

Bei Berechnungen mit Daten des DLR Rheinhessen-Nahe-Hunsrück zur Bestimmung der Dichte mittels Biegeschwinger (siehe unter 4.4.1 Tab. 16) konnten klare Verbesserungen in Bezug auf den RMSEP erzielt werden, was auf die präzisere Referenzmethode im Vergleich zum refraktometrischen Bestimmung zurückzuführen ist. Ähnliches konnte auch von Blicke beim Vergleich zwischen Referenzdaten auf Basis von HPLC und einer automatisierten enzymatischen Bestimmung nachgewiesen werden. [Blicke 2005]

Die hier dargestellten maximalen Abweichungen, definiert als RMSEP x 2, entsprechen (bei einer angenommenen Normalverteilung der Abweichungen) einer Irrtumswahrscheinlichkeit von weniger als 5 % [Otto 1997] und sind für eine Schnellmethode als ausreichend einzuschätzen. Als besonders stabil im Rahmen der Validierung zeigte sich der Parameter der titrierbaren Gesamtsäure. Für die Einschätzung der Traubenreife im Rahmen von Reifemessungen ist ein RMSEP der titrierbaren Gesamtsäure von lediglich 0,1 g/l ausreichend. Gleiches gilt auch für die Parameter Mostgewicht (RMSEP 0,65°Oe), Wein-/Äpfelsäure (RMSEP 0,4/0,6 g/l) sowie pH (RMSEP 0,04).

## 7.2 Kalibration und Validierung der Minorkomponenten

Generell ist festzustellen, dass die Methode der FT-MIR Spektrometrie – in Abhängigkeit vom jeweiligen Messparameter – bei Konzentrationen unter 0,5 g/l an die Grenzen ihrer Leistungsfähigkeit stößt. [Patz 2004] Dementsprechend müssen

auch Abstriche im Vergleich zur Präzision der Referenzanalytik hingenommen werden. Für eine Schnellmethode, die in weniger als 2 Minuten neben den Hauptbestandteilen auch wichtige Parameter in Bezug auf den Gesundheitszustand und die Nährstoffversorgung des Lesegutes quantifizieren kann, ist die mit vorliegender Kalibration erreichte Leistungsfähigkeit ausreichend.

**Tab. 34** Validierung der Kalibration 2003, Minorkomponenten

Parameter	Einheit	n	Messbereich	R <sup>2</sup>	Max. Abweichung <sup>1</sup>
Glukonsäure	g/l	240	0 – 7,0	0,768	± 2,2
Glycerin	g/l	255	0 – 7,0	0,933	± 0,9
Flüchtige Säure	g/l	58	0 – 1,6	0,926	± 0,18
Ethanol	g/l	174	0 – 4,0	0,849	± 1,3

<sup>1</sup> 2xRMSEP in g/l

Zum einen lassen sich Partien, welche sich in ihrer Qualität bzw. hinsichtlich des Gesundheitszustandes stark von dem Probenkollektiv unterscheiden oder von Zielvorgaben abweichen, klar anhand der Messwerte differenzieren. Darüber hinaus sind die ermittelten Daten auch dazu geeignet, Basis für einen modifizierten Auszahlungsmodus zu bilden. Eine Normierung der Messdaten vor Berechnung der Auszahlungspreise, wie etwa von Patz et al vorgeschlagen, könnte dabei jahrgangsspezifische und regionale Abweichungen nochmals minimieren. [Patz 2005]

Dass die zur Differenzierung nach Gesundheitszustand gewählten Parameter auch bei der entsprechenden Anwendung in der Praxis vor Ort hierzu geeignet sind, lässt sich anhand der Abbildungen 112 sowie 115/116 und 130/134 sowie Tabelle 27 klar belegen. Jede der jeweils unterschiedlich klassifizierten Gruppen der optischen Bonitur konnte auf Basis der FT-MIR Analyse des Parameters Essigsäure von allen anderen Gruppen differenziert werden. Ein ähnlicher Trend ist auch für die Parameter Glukonsäure und Glycerin nachweisbar, was mit Einschränkung sogar bei sehr geringen Absolutgehalten (wie etwa bei dem unter 5.3 beschriebenen Datensatz) gilt. Die Beurteilung der optischen Bonitur ist durch die FT-MIR Analysendaten der Minorkomponenten plausibel und nachvollziehbar. Insbesondere bei kritischen Jahrgängen mit hohem Fäulnisdruck wird die FT-MIR Analytik ihre Leistungsfähigkeit unter Beweis stellen können, optische und somit subjektive Einschätzungen durch fundierte analytische Qualitäts- Bewertungen zu ergänzen bzw. zu ersetzen.

### 7.3 Ringversuche

Die Anwendung einer Slope-Intercept Korrektur auf Basis von mit entsprechender Referenzanalytik ermittelten Werten ist in sehr hohem Maß abhängig von der Qualität der referenzanalytischen Bestimmung. Wünschenswert wäre deshalb, für die Zukunft möglicherweise noch weitere akkreditierte Untersuchungslaboratorien in die entsprechende referenzanalytische Bestimmung mit einzubeziehen. Dies könnte die Gefahr, systematische Fehler mit der Anwendung der Slope-Intercept Korrektur beim jeweiligen Anwender der FT-MIR Technik zu implementieren, deutlich reduzieren. [Wachter 2004] Eine weitere Optimierung könnte eine Slope/Intercept Korrektur darstellen, welche auf jeweils im unmittelbaren Umfeld des jeweiligen Anwenders gewonnenen Proben basiert. Hierzu müsste allerdings eine sehr hohe Anzahl an Proben mittels Referenzanalytik untersucht werden, so dass der zusätzliche Nutzen im Vergleich zum Aufwand sicherlich kritisch zu hinterfragen wäre.

#### 7.3.1 Z-Scores 2011/2012

Ein Vergleich der Leistungsdaten in Form der ermittelten Z-Scores der Jahre 2011/2012 ist nachfolgender Übersicht zu entnehmen, wobei insbesondere nach der Verteilung bzw. Klassifizierung der Z-Scores gewichtet wurde.

**Tab. 35** rel. Anteil der Z-Scores  $\leq|2|$ ,  $>|3|/ <|5|$  und  $>|5|$  der Jahre 2011/2012 im Vergleich

Parameter	Jahr	% Z-Score $> 5 $	% Z-Score $> 3 / < 5 $	% Z-Score $\leq 2 $
MG [ $^{\circ}$ Oe]	2011	1,6	8,2	84,1
	2012	2,1	3,8	89,2
Gluk [g/l]	2011	7,5	6,4	82,6
	2012	3,1	11,0	67,2
Fruk [g/l]	2011	1,6	12,0	78,7
	2012	9,7	7,7	81,0
GS [g/l]	2011	0,5	2,7	93,0
	2012	1,6	1,1	96,8
ÄS [g/l]	2011	3,2	16,7	73,3
	2012	9,9	6,5	81,1
WS [g/l]	2011	2,7	22,7	67,4
	2012	12,6	4,2	83,8
pH	2011	3,6	0,0	96,3
	2012	1,6	2,1	92,6

**Tab. 35** rel. Anteil der Z-Scores  $\leq|2|$ ,  $>|3|/ <|5|$  und  $>|5|$  der Jahre 2011/2012 im Vergleich (Fortsetzung)

Parameter	Jahr	% Z-Score $> 5 $	% Z-Score $> 3 / < 5 $	% Z-Score $\leq 2 $
NOPA [mg N/l]	2011	0,0	1,7	92,2
	2012	0,5	2,2	98,9
NH4 [mg/l]	2011	0,0	1,4	94,9
	2012	0,6	2,4	94,0

Die Vorgabe nach [Thompson 2006], wonach in der Regel 95% aller Proben innerhalb eines Z-Scores von  $\leq|2|$  liegen, lässt sich lediglich für die Parameter titrierbare Gesamtsäure (2012), pH- Wert (2011) sowie NOPA Stickstoff (2012) erreichen. Dennoch ist für nahezu alle Parameter im unmittelbaren Vergleich der Jahrgänge 2011/2012 eine Steigerung des Anteiles der Z-Scores  $\leq|2|$  von 2011 zu 2012 nachweisbar. Der hohe Anteil von  $> 22\%$  mit einem Z-Score  $>|3|$  im Jahr 2011 für den Parameter Weinsäure ist möglicherweise auf eine Präzipitation der entsprechend unlöslichen Tatraterückstände zurückzuführen. Aufgrund der Art der Verteilung der Z-Scores des Parameters Weinsäure mit  $>|5|$  in 2012 (nahezu ausschließlich zu geringe Messwerte im Vergleich zum Zielwert) ist dies gleichermaßen als Ursache für diesen relativ hohen Anteil an Z-Scores  $>|5|$  von 12,6% in 2012 in Betracht zu ziehen. Auch ein Zusammenhang zwischen einer potentiell unzureichenden Konservierung bzw. Stabilisierung der Ringversuchsproben und dem Auftreten von 11 % Z-Scores  $>|3|$  des Parameter Glukose 2012 (in der Regel Minderbefunde) erscheint plausibel.

### 7.3.2 Vergleich 2007/2011/2012

Im Vergleich der Leistungsdaten aus 2007/2011/2012 fällt insbesondere die deutliche Verbesserung des mitunter auch für die Entgeltberechnung sehr entscheidenden Parameters Mostgewicht auf. Wohingegen der Betrag der Abweichung in 2007 im Mittel noch 0,8 °Oe betrug, konnte durch die Anpassung mittels Slope/Intercept in 2011/2012 eine Reduzierung auf 0,4 °Oe erreicht werden. Die hohe Übereinstimmung der Kenndaten aus 2011 mit den Kenndaten aus 2012 belegt die Stabilität wie auch die Reproduzierbarkeit der zugrundeliegenden Kalibration. Ähnliches gilt auch für den Parameter der titrierbaren Gesamtsäure; hier konnte der Betrag der mittleren Abweichung im Vergleich zu 2007 in 2011 und 2012 ebenfalls auf weniger als die Hälfte reduziert werden.

## Diskussion

**Tab. 36** Leistungskennwerte der Jahre 2007/2011/2012 im Vergleich

Parameter	Jahr	mittl. Abweichung <sup>1</sup>	[%] mittl. Abweichung <sup>1</sup>	SD <sub>exp</sub> /SD <sub>Ziel</sub>	Mittelwert <sup>2</sup> Z-Score
MG [°Oe]	2007	0,8	1,2	na	na
	2011	0,4	0,5	1,4	1,00
	2012	0,4	0,5	1,3	1,04
Gluk [g/l]	2007	1,9	2,4	na	na
	2011	0,9	1,0	1,5	1,11
	2012	1,2	1,2	1,9	1,46
Fruk [g/l]	2007	1,1	1,5	na	na
	2011	1,1	1,2	1,6	1,19
	2012	1,2	1,3	1,6	1,26
GS [g/l]	2007	0,51	5,23	na	na
	2011	0,20	2,28	0,9	0,72
	2012	0,17	1,61	0,8	0,61
WS [g/l]	2007	0,37	6,39	na	na
	2011	0,47	6,40	2,7	1,56
	2012	0,28	3,57	1,4	0,94
ÄS [g/l]	2007	0,23	4,01	na	na
	2011	0,31	8,22	1,7	1,28
	2012	0,25	5,45	1,5	1,05
pH	2007	0,06	1,86	na	na
	2011	0,05	1,70	0,7	0,58
	2012	0,05	1,55	0,8	0,55
NOPA [mg N/l]	2007	25,8	15,3	na	na
	2011	13,6	17,6	0,9	0,73
	2012	12,1	9,7	0,9	0,65
NH4 [mg/l]	2007	13,7	14,3	na	na
	2011	14,2	20,1	0,8	0,70
	2012	14,3	22,5	1,0	0,71

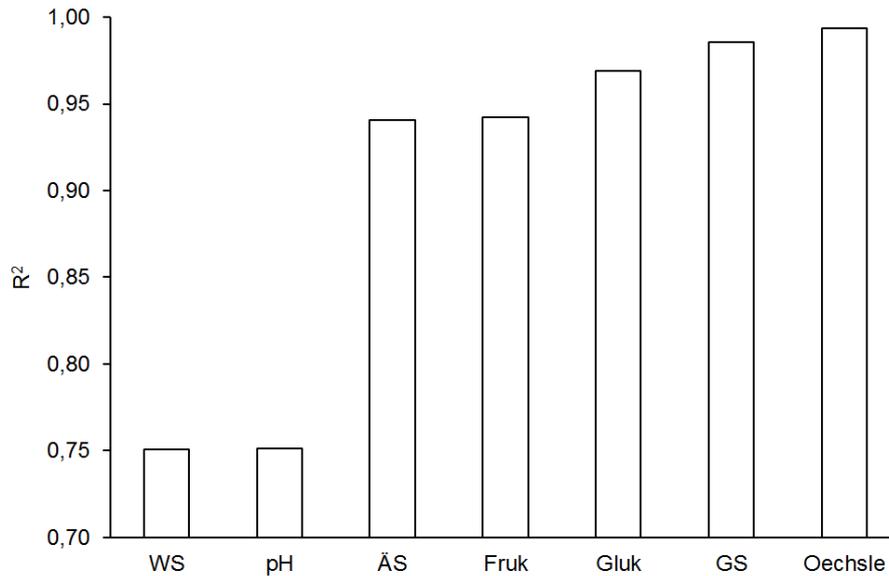
<sup>1</sup>Berechnet als Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung <sup>2</sup>Berechnet als Wurzel des mittleren quadratischen Z-Scores

Bei keinem der angeführten Parameter wird ein Betragswert des Z-Score von im Mittel > 2 erreicht. In der Regel betragen die Betragswerte des Z-Score < 1,5, wobei die Betragswerte des Z-Scores der Stickstoffkomponenten aufgrund der relativ hohen Zielstandardabweichung sogar < 1 betragen. Der Quotient aus experimenteller zu Zielstandardabweichung übersteigt lediglich für den Parameter Weinsäure in 2011 einen Wert von 2,0. Bei den in 2011 ermittelten Kennwerten wird darüber hinaus für die Parameter Äpfelsäure und Fruktose ein Wert von 1,5 überschritten; für die Kennzahlen aus 2012 trifft dies auf die Parameter Fruktose und Glukose zu. Insgesamt bestätigt die überwiegende Mehrzahl der im Zuge der Ringversuche 2011/2012 ermittelten Kennwerte die Validität und Leistungsfähigkeit der Methode. Tendenziell konnten im Vergleich zu 2011 in 2012 vor allem die

Leistungsdaten der Einzelsäuren verbessert werden. Meist ist das Niveau der Kennzahlen 2011/2012 durchaus vergleichbar, lediglich für die Parameter Glukose wie auch Ammonium konnte eine geringfügige Verschlechterung in 2012 verzeichnet werden.

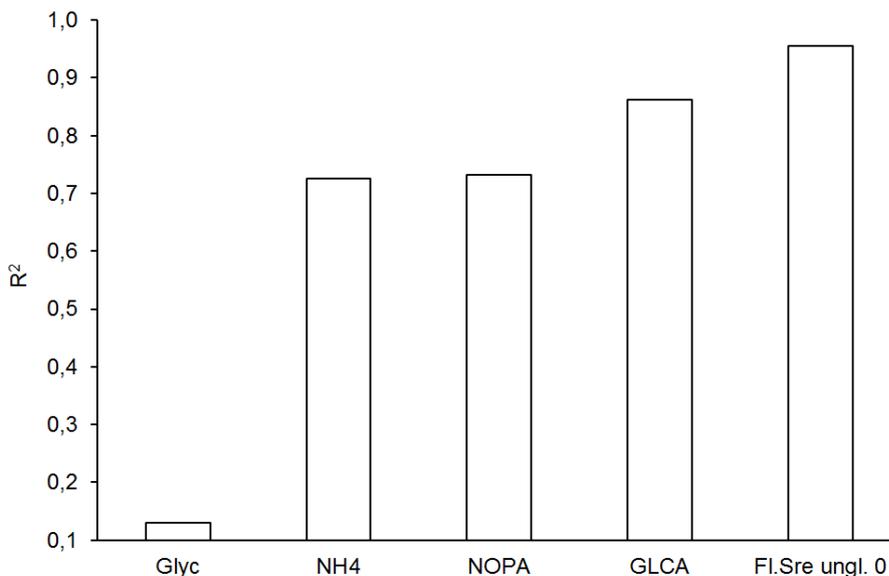
### 7.3.3 Bestimmtheitsmaß der Ringversuche

Nachfolgend werden die Kennwerte für das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  diskutiert, welches die Höhe der Korrelation zwischen den mit Referenzanalytik ermittelten Werten zu den FT-MIR Daten (nach erfolgter Slope/Intercept Korrektur) wiedergibt. Entscheidenden Einfluss übt neben der Streuung der Werte um die Gerade auch die Spanne der Referenzwerte aus. Das Bestimmtheitsmaß (siehe hierzu auch Abschnitt 3.5.2.6) gibt dabei an, welcher Teil der Varianz durch die Korrelation erklärt werden kann. Idealerweise sollte ein Bestimmtheitsmaß von  $> 0,95$  vorliegen. [Ristow 2003] Für die Majorkomponenten kann dies bei nahezu allen Parametern erreicht werden. Insbesondere der Parameter Mostgewicht wie auch der Parameter der titrierbaren Gesamtsäure zeigen ein sehr hohes Bestimmtheitsmaß von  $> 0,98$ . Dies bilden relativ gut die in Tabelle 15 dargestellten Kenngrößen der Validierung ab; auch hier konnte ein Bestimmtheitsmaß von  $> 0,99$  für die Parameter Mostgewicht und titrierbare Gesamtsäure nachgewiesen werden. Bei den Einzelsäuren Wein-/Äpfelsäure erwiesen sich die Daten des Parameters Äpfelsäure mit einem Bestimmtheitsmaß des Ringversuches von  $> 0,94$  als nahezu deckungsgleich mit den in Tabelle 26 ermittelten Kenndaten der Validierung. Die Differenz des Bestimmtheitsmaßes für den Vergleich von Ringversuch zu Validierung (2012: 0,75, Validierung ab KW 39: 0,88) des Parameters Weinsäure ist möglicherweise zum einen auf den geringeren Wertebereich in 2012 (6,3 – 9,0 vs. 4,2 – 9,8), als auch die generell höhere Anfälligkeit der hinterlegten Referenzanalytik (HPLC) zurückzuführen. [Blieke 2003/2005] Ähnliches gilt auch für den Parameter pH- Wert, der sowohl in 2012 (Bestimmtheitsmaß 0,75) als auch im Rahmen der Validierung (Bestimmtheitsmaß 0,88 ab KW 39) deutlich unter dem anzustrebenden Wert von 0,95 liegt. Zudem ist die Streubreite der Werte Parameter- bedingt, insbesondere bei den Proben aus 2012, die ja vor Beginn der eigentliche Haupt- Lesezeit gewonnen wurden, eher gering (2012: pH 2,94 – 3,38).



**Abb. 169** Bestimmtheitsmaß der Majorkomponenten des Ringversuchs 2012

Die Kenndaten der Minorkomponenten weisen ein nach Parametern zu differenzierendes Bild auf.



**Abb. 170** Bestimmtheitsmaß der Minorkomponenten des Ringversuchs 2012

Eine aussagekräftige, objektive Bewertung für den Parameter Glycerin ist aufgrund der ermittelten Konzentrationen von maximal 0,6 g/l fraglich. Die Konzentrationen an Glukonsäure hingegen lagen bei teilweise > 2,5 g/l. Das Bestimmtheitsmaß von 0,86 ist für diesen Minorbestandteil aus ausreichend einzuschätzen. Für die Betrachtung der Kenndaten des Parameters der flüchtigen Säure wurde ausschließlich der Anteil an Proben aus 2012 einbezogen, deren Referenz- Messwert ≠ 0 betrug, was im vorliegenden Fall den Ausschluss von 50% aller Messwerte bedeutete. Das Bestimmtheitsmaß von > 0,95 belegt die hohe Qualität der hinterlegten Kalibration,

was speziell für diesen Parameter aufgrund der rechtlichen Rahmenbedingungen (wie auch des unmittelbaren sensorischen Einflusses) von Bedeutung ist. Andererseits ist sicherlich bei den Betrachtungen auch der Umstand zu berücksichtigen, dass zum Teil Proben mit Konzentrationen an flüchtiger Säure analysiert wurden, die mit > 2,5 g/l flüchtiger Säure die für gewöhnlich in der Praxis auftretenden Konzentrationsbereiche deutlich übersteigen.

Für die Stickstoffparameter ist zu berücksichtigen, dass mitunter auch der deutlich größere Wertebereich (NOPA: 34 – 277 mg/l, NH<sub>4</sub>: 18 – 194 mg/l) der im Rahmen der Validierung analysierten Proben im Vergleich zu den Proben des Ringversuchs (NOPA: 80 – 168 mg/l, NH<sub>4</sub>: 14 – 112 mg/l) ein entsprechend bei der Validierung höheres Bestimmtheitsmaß zur Folge hatte.

### 7.3.4 Vergleich Validierung – Ringversuch

Die im Rahmen der Validierung ermittelten RMSEP konnten anhand der Daten der Ringversuche aus 2007/2011/2012 wie folgt verifiziert werden:

**Tab. 37** Vergleich Leistungsdaten Validierung/Ringversuche

Parameter	Einheit	Diff. 2007 <sup>1</sup>	Diff. 2011 <sup>1</sup>	Diff. 2012 <sup>1</sup>	RMSEP <sup>2</sup>
Mostgewicht	°Oe	0,8	0,4	0,4	0,7
Gesamtsäure	g/l	0,51	0,20	0,17	0,08
Weinsäure	g/l	0,37	0,47	0,28	0,43
Äpfelsäure	g/l	0,23	0,31	0,25	0,56
pH- Wert		0,06	0,05	0,05	0,04

<sup>1</sup>Betrag mittl. Differenz 2007/2011/2012 <sup>2</sup>RMSEP der Validierung (z.T. ab KW 39)

Der Vergleich der Daten veranschaulicht, wie durch die Anwendung einer Slope/Intercept- Korrektur, etwa für den Parameter Mostgewicht, die Kenndaten der Kalibration in 2011/2012 im Vergleich zu 2007 optimiert werden konnten. Im Vergleich zum RMSEP konnten bis auf die Parameter pH und Gesamtsäure die ermittelten Kenndaten in 2012 nochmals deutlich verbessert werden. Die in 2011 nachgewiesene leichte Erhöhung des Kennwertes für den Parameter Weinsäure im Vergleich zu 2007 ist, bei genauer Betrachtung der Verteilung der entsprechenden Z-Scores (Abb. 157), mit hoher Wahrscheinlichkeit auf eine Präzipitation der Tartrate vor der jeweiligen vor-Ort Messung zurückzuführen. Dies dürfte auch einen entsprechenden Einfluss auf die Kenndaten des Parameters der titrierbaren Gesamtsäure ausgeübt haben. Einzig für den Parameter der titrierbaren

Gesamtsäure zeigt sich der im Rahmen der Validierung ermittelte Kennwert des RMSEP als deutlich zu optimistisch im Vergleich zu den „Realwerten“ des Ringversuches. Für alle anderen Majorkomponenten liegen die im Zuge der Ringversuche erzielten Leistungsdaten mindestens in der Größenordnung des RMSEP, oftmals sogar deutlich besser. Dies bestätigt die Validität der im Rahmen der Validierung ermittelten Leistungsdaten in Form der jeweiligen RMSEP.

**Tab. 38** Vergleich Leistungsdaten Minorkomponenten der Ringversuche 2007/2011/2012

Parameter	Einheit	Diff. 2007 <sup>1</sup>	Diff. 2011 <sup>1</sup>	Diff. 2012 <sup>1</sup>	RMSEP <sup>2</sup>
Flüchtige Säure	g/l	nb	nb	0,11	0,09
Glukonsäure	g/l	nb	nb	0,26	1,08
Glycerin	g/l	nb	nb	0,20	0,45
NOPA	mg N/l	25,8	13,6	12,1	8,4
NH <sub>4</sub>	mg/l	13,7	14,2	14,3	12,9

<sup>1</sup>Betrag mittl. Differenz 2007/2011/2012 <sup>2</sup>RMSEP der Validierung (ab KW 39)

Hinsichtlich der Minorkomponenten sind lediglich eingeschränkt Aussagen zu treffen, da ausschließlich in 2012 eine hinreichende Anzahl der Proben Werte  $\neq 0$  aufwiesen. Die Kenndaten der Parameter flüchtige Säure wie auch des Parameters NH<sub>4</sub> aus 2012 sind dabei durchaus mit den RMSEP der Validierung vergleichbar. Als einziger Parameter ist der Stickstoffgehalt mittels NOPA- Methode in 2012 deutlich höher als der dazugehörige RMSEP, wohingegen (wohl auch aufgrund des geringeren Wertebereiches in 2012) die Kenndaten für die Parameter Glycerin wie auch Glukonsäure in 2012 denen des RMSEP deutlich überlegen sind. Mit Ursache könnte hier unter anderem in der Tatsache begründet sein, dass die Proben in 2012 eher in einem frühen Reifestadium gewonnen wurden, wohingegen die der Validierung zu Grunde gelegten Daten eher auf vollreifen Proben basieren. Letztendlich ist daneben auch zu berücksichtigen, dass sich die in 2012 ermittelten Daten auf der Untersuchung von lediglich 6 Proben beziehen.

### 7.3.5 Fazit Ringversuche

Insgesamt konnten die Kenndaten der Ringversuche eindeutig die Leistungsfähigkeit der Methode an sich, aber auch die Verbesserung bzw. Notwendigkeit einer Anpassung mittels Slope/Intercept sowie die Plausibilität der im Zuge der Validierung evaluierten Kalibration hinreichend belegen. Jahrgangs- abhängige matrixbedingte

Schwankungen sind durch die individuelle, jährliche Anpassung mittels Slope/Intercept Korrektur unmittelbar vor Beginn der Haupt- Lese optimal kompensierbar. Dies ermöglicht ein Maximum an Präzision für die FT-MIR Methode. Die überregionale Gültigkeit der Slope/Intercept- Korrektur muss dabei allerdings kritisch hinterfragt werden, da hiermit lediglich Jahrgangs- und Geräte-bedingte Unterschiede, nicht aber regionale Einflussfaktoren ausgeglichen werden können.

#### **7.4 Vergleich der Validierdaten mit der Literatur**

Der Literatur ist bis dato keine vergleichbar umfangreiche, über mehrere Jahrgänge und auf Basis zahlreicher Rebsorten erstellte Kalibrierung der Parameter für Traubenmost zu entnehmen, welche mit unabhängigen Daten des Folgejahrganges und zusätzlich anhand von Ringversuchen validiert wurde. In der Regel sind lediglich Daten der Kalibration bzw. der Kreuzvalidierung der Kalibration verfügbar, welche zur Orientierung bzw. Einschätzung der Qualität der Kalibration herangezogen werden können. Generell ist bei dem Vergleich von RMSECV und RMSEP zu berücksichtigen, dass anhand des RMSEP zu treffende Aussagen hinsichtlich Robustheit und Qualität der zugrundeliegenden Kalibration im Vergleich zu den Aussagen auf Basis eines RMSECV als weitaus realistischer einzuschätzen sind. Eine Kalibration bzw. die Tauglichkeit einer Kalibration zur Vorhersage unbekannter Proben sollte demnach niemals allein auf Basis des RMSECV beurteilt werden.

Beim Vergleich von Literaturdaten ist demzufolge immer zu berücksichtigen, dass beim RMSECV die Proben der Validierung den Probenpool der Kalibration in der Regel immer optimal wiedergeben. Dies kann zu ungleich optimistischeren und unrealistischeren Einschätzungen der Qualität einer Kalibration führen als etwa ein RMSEP, welcher mit einem vollkommen unabhängigen Datensatz erstellt wurde. [Kramer 1998 S. 23ff]

##### **7.4.1 Vergleich mit FT-MIR**

Nachfolgend wird auf die Ergebnisse von Blicke [Blicke 2005] eingegangen. Lediglich die Daten eines einzelnen Jahrgangs flossen in die Erstellung dieser Kalibration ein.

**Tab. 39** Parameter der Mostkalibration nach [Blieke 2005] im Vergleich zu den Kennwerten der vorliegenden Arbeit

Parameter	Einheit	Median	n	RMSECV	RMSEP <sup>1</sup>	RMSECV <sup>1</sup>
°Oechsle	°Oe	78,9	402	0,8	0,7	0,9
Glycerin	g/l	1,1	226	0,35	0,45	0,30
Gesamtphenole	mg/l	438	158	262	588	nd
Tit. GS	g/l	10,7	314	0,2	0,08	0,18
pH-Wert	pH	3,12	361	0,11	0,04	0,06
WS	g/l	5,0	151	1,4	0,4	0,4
ÄS	g/l	5,8	149	1,9	0,6	0,4

<sup>1</sup>RMSEP/RMSECV der vorliegenden Arbeit (z.T. Beschränkung auf reife Proben ab KW 39)

Die Daten des von Blieke ermittelten RMSECV zahlreicher Parameter sind in der Größenordnung mit den Werten des in vorliegender Arbeit ermittelten RMSEP durchaus vergleichbar. Nahezu deckungsgleich zeigten sich die Daten für den Parameter Mostgewicht. Die RMSEP der vorliegenden Arbeit für die Parameter Weinsäure sowie Äpfelsäure und titrierbare Gesamtsäure weisen deutlich geringere Werte aus als die Werte des RMSECV von Blieke et al. Somit ist die in dieser Arbeit erstellte Kalibration als präziser und robuster in Hinblick auf diese beiden Parameter einzustufen. Ebenfalls deutliche Unterschiede ergeben sich beim Vergleich des Parameters pH-Wert gegenüber des von Blieke ermittelten RMSECV. Einzig die Werte des RMSECV von Blieke für die Parameter Glycerin sowie Gesamtphenole sind denen des RMSEP der vorliegenden Arbeit überlegen. Hier ist allerdings zu berücksichtigen, dass der Medianwert der Validierung des Parameters Glycerin der in vorliegender Arbeit erstellten Kalibration mit 2,0 g/L nahezu doppelt so hoch ist wie der Medianwert des Datensatzes von Blieke. Dementsprechend ist auch der Wert des RMSEP höher zu erwarten, so dass in Summe die beiden Werte doch als vergleichbar einzuschätzen sind. Betrachtet man für den Vergleich hinsichtlich des Glycingehaltes anstelle des RMSEP den RMSECV der vorliegenden Arbeit, so sind die Werte nahezu identisch. Ähnliches gilt auch für den Parameter Gesamtphenole. Hier liegt der Median des für die Berechnung des RMSEP zugrunde liegenden Datensatzes bei 1367 mg/l und somit mehr als 3x höher als der Median des von Blieke verwendeten Datensatzes. Hintergrund ist ein größerer Anteil von phenolreichen roten Rebsorten (wie etwa Dornfelder) mit teilweise sehr hohen Phenolkonzentrationen in der vorliegenden Arbeit.

In einer Arbeit von Versari et al wurde eine Most- Kalibration ausschließlich für die Parameter Glukonsäure sowie Glycerin erstellt. Basis waren dabei Proben von Trebbiano- sowie Sangoivesetrauben zweier Jahrgänge und definierter Reifestadien (zwischen 17 und 21 Brix = 70°Oe – 87°Oe). Die Daten der RMSECV wurden dabei mittels „leave-one-out“ Verfahren ermittelt.

**Tab. 40** Parameter der Mostkalibration von Versari et al [Versari 2008]

Parameter	Einheit	Median	n	RMSECV	RMSEP <sup>1</sup>	RMSECV <sup>1</sup>
Glukonsäure	g/l	4,0	150	0,63	1,08	0,44
Glycerin	g/l	6,0	75	0,67	0,45	0,30

<sup>1</sup>RMSEP/RMSECV der vorliegenden Arbeit

Trotz der Tatsache, dass in der vorliegenden Arbeit weit mehr Rebsorten und Jahrgänge untersucht wurden, sind die Werte der RMSECV für die beiden Parameter Glukonsäure und Glycerin wesentlich geringer als die von Versari et al ermittelten RMSECV. Im Vergleich von in vorliegender Arbeit ermittelten RMSEP und RMSECV wird deutlich, warum die Einschätzung einer Kalibration auf Basis des RMSECV nicht als objektive Bewertung der Leistungsfähigkeit beurteilt werden sollte: erst die Charakterisierung anhand des RMSEP ermöglicht eine realistische Einschätzung der Kalibration. Wie im hier vorliegenden Fall (Parameter Glukonsäure) ist es durchaus realistisch, dass ein RMSECV weniger als 50% im Vergleich zum RMSEP beträgt. Eine Beurteilung der Kalibration aufgrund des RMSECV führt demnach zu einer zu optimistischen Bewertung. [Kramer 1998 S. 58]

Darüber hinaus wird von Versari et al auch die Kalibration wie (Kreuz-) Validierung eines auf optischer Bonitur basierenden Befallsgrades beschrieben.

**Tab. 41** Kennwerte des kalibrierten Parameters „optischer Befallsgrad“ nach [Versari 2008]

Parameter	Einheit	Mittelwert	n	SD	Range	R <sup>2</sup>	RMSECV
Infektionsgrad	%	29	195	24	0 - 90	0,777	11,4

Die ermittelten Kennzahlen sind mit den Kennzahlen einer vorangegangenen Arbeit [Berger 2002] durchaus vergleichbar und als unbefriedigend und ungeeignet für den Einsatz in der Praxis zu charakterisieren:

**Tab. 42** Kennwerte des kalibrierten Parameters „optischer Befallsgrad“ nach [Berger 2002]

Parameter	Einheit	Mittelwert	n	SD	Range	R <sup>2</sup>	RMSEP
Infektionsgrad	%	35	207	32	0 - 100	0,87	7,9

Nach Redl et al ist (für weiße Rebsorten) erst ab einem Befallsgrad von mehr als 25 % mit einer negativen Beeinflussung der Qualität der späteren Weine zu rechnen [Redl 2001]. Demnach wäre eine Differenzierung mit einer Kalibration, deren RMSEP 7,9% beträgt, durchaus plausibel bzw. praktikabel.

Aufgrund der Heterogenität der Infektionen sowie der sehr unterschiedlichen Ausprägung der chemischen Zusammensetzung in Abhängigkeit vom Befallsstadium (siehe auch Abschnitt 4.6.2) und Art der Sekundärinfektion sollte eine Qualitätsbeurteilung allerdings nicht auf rein optischen Parametern beruhen. Ein mittlerer Fehler in der Einschätzung des Befallsgrades von 7,9 % erscheint relativ gering, jedoch ist eine Beurteilung der wirklichen Qualitätsveränderung basierend auf den wichtigsten chemischen Kenngrößen um ein Vielfaches aussagekräftiger und objektiver einzustufen.

Auf Basis der detaillierten Angabe dieser chemischen Kenngrößen können die für die weitere Verarbeitung zu treffenden Entscheidungen für jede analysierte Charge individuell getroffen und gegebenenfalls notwendige Maßnahmen eingeleitet werden. In einer Arbeit von Hieber et al wurden neben den bereits diskutierten Parametern auch Kalibrationen der Stickstoffkomponenten (Ammoniumgehalt und Hefe-verwertbarer Aminostickstoff) validiert.

**Tab. 43** Kennwerte der Kalibrierung der Stickstoffkomponenten nach [Hieber 2005]

Parameter	Einheit	n	Min	Max	Median	R <sup>2</sup>	SEC
Ammonium	mg/l	105	36	491	141	0,5439	57,1
N-OPA	mg/l	180	54	299	121	0,4388	39,5

Speziell bei diesem Parameter zeigt sich, dass – in Abhängigkeit vom jeweiligen Analysenparameter – auch bei Konzentrationen unter 1 g/l zumindest noch halbquantitative Aussage möglich sind. Insbesondere bei der Bestimmung der Stickstoffkomponenten ist eine rasche Einschätzung wichtig, um entsprechende Maßnahmen treffen zu können. Eine grobe Einstufung hinsichtlich des Versorgungszustandes ist dabei in der Regel ausreichend.

**Tab. 44** Kennwerte der Validierung 2004 der Kalibration der Stickstoffkomponenten in vorliegender Arbeit (reifere Proben ab KW 39)

Parameter	Einheit	n	Min	Max	Median	R <sup>2</sup>	RMSEP
Ammonium	mg/l	669	18	425	123	0,974	12,9
N-OPA	mg/l	673	34	282	97	0,889	8,4

Die in vorliegender Arbeit validierte Kalibration zeigt sich als deutlich robuster und exakter als die von Hieber et al beschriebene: zum einen sind die Bestimmtheitsmaße zwischen den Werten der Vorhersage und den mit Referenzanalytik ermittelten – bei vergleichbaren Messbereichen – deutlich besser. Darüber hinaus betragen die Standardfehler der Vorhersage weniger als 50% als die von Hieber bestimmten Standardfehler der Vorhersage. Während die Medianwerte auf vergleichbarem Niveau liegen, ist die Anzahl der zur Bestimmung der Kennwerte verwendeten Proben in vorliegender Arbeit um mehr als das Dreifache höher.

Nichtsdestotrotz sind bei der Bestimmung der Stickstoffkomponenten die Grenzen der FT-MIR Technik klar zu erkennen. Selbst bei nochmaliger Erweiterung der Kalibration sind aufgrund der sehr geringen Absolutkonzentrationen keine entsprechenden Verbesserungen mehr zu erwarten. Der Anspruch einer halbquantitativen Einschätzung der Nähstoffversorgung, auf deren Basis etwa eine Dosage von Nährpräparaten berechnet wird, kann mit der Schnellmethode der FT-MIR Technik jedoch bereits erfüllt werden.

Neben den Stickstoffkomponenten wurden auch die Minorkomponenten, die sich durch Infektion der Trauben mit Botrytis und/oder Sekundärinfektionen verändern, von Hieber untersucht. Dabei wurde jedoch ein anderer Weg als in vorliegender Arbeit gewählt: in Ermangelung von Proben, die eine messbare Erhöhung der durch die Infektion beeinflussten Parameter (flüchtige Säure, Ethanol, Glukonsäure, Glycerin) aufzeigen, wurden die entsprechenden Reinsubstanzen einem Traubensaft zugesetzt und nachfolgend eine Kalibration auf Basis dieser Proben erstellt:

**Tab. 45** Kennwerte der Kalibration der Minorkomponenten (Additionsverfahren) nach [Hieber 2005]

Parameter	Einheit	Min	Max	SE
Glukonsäure	g/l	0,45	10,95	0,486
Glycerin	g/l	0,57	12,07	0,124
Essigsäure	g/l	0,0	10,10	0,712
Ethanol	g/l	0,47	10,97	0,148

Da eine Kalibrierung basierend auf der Addition der Reinsubstanzen zu einer Grundmatrix in Hinblick auf die Authentizität und Komplexität nicht die Gesamtmatrix realer Proben nachstellen kann, führt eine solche Vorgehensweise zu größeren Abweichungen bei der Vorhersage unbekannter Proben. Der Tabelle 45 zu entnehmende Daten sind insofern nur bedingt aussagekräftig: zwar ist die Anpassung der Kalibration, insbesondere für die Parameter Ethanol und Glycerin,

aufgrund der sehr geringen Standardfehler als gut zu bezeichnen. Inwiefern diese Kalibration für die Vorhersage unbekannter realer Proben robust wäre, ist nicht mit letzter Sicherheit zu beantworten. Für den Parameter Essigsäure (mit einem Standardfehler von  $> 0,7$  g/L) scheint die Kalibration, auch aufgrund des unrealistischen Messbereichs bis 10 g/L, ungeeignet.

Der Literatur ist ebenso zu entnehmen, dass die Erstellung einer robusten und validen Kalibration stets auch die Gesamtmatrix aller später mit dem Modell vorherzusagender Proben abdecken sollte. [Urtubia 2008, Diework 2001, Kramer 1998] Dies ist mittels Standardaddition einer einfachen Traubensaftmatrix nicht zu leisten.

#### 7.4.2 Vergleich mit FT-NIR

Um neben einer Abschätzung der Qualität der in dieser Arbeit vorgestellten Kalibration im Vergleich zu anderen Messtechniken, speziell der NIR-Technik, zu ermöglichen, werden nachfolgend auch Literaturdaten dieser Technik vorgestellt und mit den in dieser Arbeit ermittelten Kennzahlen verglichen.

In einer Arbeit von Guggenbichler et al wurden 12 verschiedene Rebsorten eines Jahrganges auf die Parameter Mostgewicht, Gesamtsäure, pH- Wert sowie Weinsäure und Äpfelsäure mit der NIR- Technik in Transmission untersucht. [Guggenbichler 2006] Nachfolgend werden die ermittelten Werte des SEP den in dieser Arbeit ermittelten Daten gegenübergestellt. Die Unterschiede zwischen SEP und RMSEP sind in der Regel vernachlässigbar. [Kramer 1998]

**Tab. 46** Parameter der NIR- Mostkalibration von Guggenbichler et al [Guggenbichler 2006]

Parameter	Einheit	Max	Min	SEP	RMSEP <sup>1</sup>	RMSECV <sup>1</sup>
Mostgewicht	°Oe <sup>2</sup>	91,2	68,4	0,9	0,7	0,9
Gesamtsäure	g/l	11,0	5,0	0,53	0,08	0,18
Weinsäure	g/l	3,1	6,7	0,55	0,4	0,4
Äpfelsäure	g/l	2,9	7,0	0,65	0,6	0,4
pH- Wert		3,74	3,09	0,09	0,04	0,06

<sup>1</sup>RMSEP/RMSECV der vorliegenden Arbeit (z.T. beschränkt auf reifere Proben ab kW 39)

<sup>2</sup>Umgerechnet aus KMW

Durch Verwendung 12 unterschiedlicher Rebsorten ist von einer hohen Diversität der untersuchten Proben auszugehen, Grundvoraussetzung für eine robuste und valide

Kalibration. Die Berechnung des SEP bei Guggenbichler et al erfolgte durch Aufteilung des Kalibrationsdatensatzes in 76 % Kalibrationsproben und 24 % Validierproben. Somit ist eine recht gute Anpassung der Validierproben an die Gesamtheit des Kalibrationsprobenkollektivs gegeben. In der vorliegenden Arbeit hingegen erfolgte die Validierung der Kalibration mit unabhängigen Proben des Folgejahrgangs. Für die Parameter Mostgewicht sowie Äpfelsäure sind die Werte des SEP von Guggenbichler et al mit denen in der vorliegenden Arbeit ermittelten Werten vergleichbar. Deutlich höher liegen die von Guggenbichler et al ermittelten SEP- Werte für die Parameter pH- Wert sowie Gesamtsäure und Weinsäure. Minorkomponenten wie flüchtige Säure oder Glycerin wurden von Guggenbichler et al nicht untersucht.

Herrera et al erstellte Sorten- spezifisch Kalibrationen mit Traubenproben eines Jahrganges, wobei lediglich das Mostgewicht kalibriert und validiert wurde. Die Kennwerte der Kalibrierung bzw. Validierung (ein Viertel der Proben wurden zur Validierung verwendet) belegen, dass diese aufgrund des spezifischen Probenkollektivs (je nur eine Rebsorte) und der doch erheblichen Fehler zwischen 3,9 und über 7 °Oe bei der Kalibration bzw. Validierung nur für ein sehr grobes Screening geeignet ist und keinesfalls mögliche Basis für ein entsprechendes Auszahlungsmodell bieten kann.

**Tab. 47** Parameter der NIR- Mostkalibration nach Herrera et al [Herrera 2003]; Parameter Mostgewicht, umgerechnet auf °Oe

Rebsorte	$R^2_{cal}$	$R^2_{val}$	RMSEC	RMSEP
Cabernet Sauvignon	0,915	0,925	4,6	5,9
Chardonnay	0,749	0,751	5,0	4,7
Carmenere	0,954	0,892	3,9	7,1

Geraudie et al untersuchte ein portables NIR- Spektrometer zur Analyse des Reifezustandes vor Ort.

**Tab. 48** Parameter der NIR- Mostkalibration nach Geraudie et al [Geraudie 2009]; Parameter Gesamtsäure berechnet als Weinsäure

Parameter	Rebsorte	Einheit	Max	Min	$R^2$	SECV
Mostgewicht	rote <sup>1</sup>	°Oe	119	38	0,95	4,8
Mostgewicht	Chardonnay	°Oe	72	28	0,78	6,9
Gesamtsäure	Shiraz	g/l	21,8	4,6	0,87	1,1

<sup>1</sup>Shiraz, Merlot, Cabernet, Pinot noir

Es wurden, getrennt nach roten und weißen Rebsorten, Kalibrationen erstellt und validiert. Aufgrund der hohen Rebsortenabhängigkeit sowie der eingeschränkten Präzision ist diese Methode allenfalls zu einer sehr rudimentären Einschätzung des Reifezustandes geeignet. Vorteile sind andererseits die Mobilität sowie die überschaubaren Anschaffungskosten.

Eine Optimierung der NIR- Kalibration verschiedener Parameter beschreibt Dambergs et al [Dambergs 2006]. Hierzu wurde neben den klassischen statistischen Algorithmen wie PLS auch der sogenannte LOCAL Algorithmus verwendet. Dabei werden Proben, deren Spektren mit der unbekannt Probe gut übereinstimmen, aus einem Kollektiv an Kalibrationsproben ausgewählt und auf Basis dieser Proben eine speziell an die unbekannt Probe angepasste Kalibration erstellt. [Wesley 2003] Dieser Algorithmus zeigte sich gegenüber den klassischen Methoden als überlegen oder zumindest gleichwertig. Dabei ist der Umfang und die Heterogenität des zur Kalibration verwendeten Datensatzes als ungewöhnlich umfangreich zu charakterisieren: insgesamt wurden mehr als 2500 Proben aus sechs aufeinander folgenden Jahren und 18 nationalen Regionen einbezogen. Diese bestanden aus insgesamt sechs unterschiedlichen, jedoch ausschließlich roten Rebsorten.

**Tab. 49** Validierungs- Parameter der NIR- Mostkalibration nach Dambergs et al [Dambergs 2006]

Parameter	Einheit	n	Min	Max	Median	R <sup>2</sup>	SEP
Mostgewicht	°Oe	324	58,2	126,7	91,4	0,98	1,7
pH		324	3,30	4,58	3,95	0,88	0,08

Aufgrund der großen Anzahl der verwendeten Proben ist von einer robusten Kalibration für die enthaltenen Rebsorten auszugehen, die auch hinsichtlich Präzision für den Parameter pH-Wert etwa mit der von Guggenbichler et al beschriebenen Kalibration vergleichbar ist. [Guggenbichler 2006]

Manley et al erstellte unter anderem für die Parameter Mostgewicht und freier Aminostickstoff eine Kalibration auf Basis von sechs unterschiedlichen weißen Rebsorten zweier Jahrgänge. Die bei Validierung mit unabhängigen Proben ermittelten Kennwerte sind Tabelle 50 zu entnehmen. Für den Parameter Mostgewicht konnten durchaus mit den Ergebnissen anderer Autoren [Dambergs 2006] vergleichbare Kennzahlen ermittelt werden.

**Tab. 50** Parameter der NIR- Mostkalibration nach Manley et al [Manley 2002]

Parameter	Einheit	n <sub>valid</sub>	Min	Max	Mittelwert	r	RMSEP
Mostgewicht	°Oe	43	72	115	92	0,99	1,5
FAN <sup>1</sup>	mg/l	52	590	2100	1217	0,41	351

<sup>1</sup>Free Amino Nitrogen

Die Kalibration der Stickstoffkomponenten (FAN) hingegen führte bei der Validierung hingegen nicht zu befriedigenden Ergebnissen. Als Alternative zur Darstellung der absoluten FAN- Gehalte wurde stattdessen auf Basis des sog. SIMCA (Soft Independent Modelling by Class Analogy) Verfahrens eine Einteilung in zwei unterschiedliche Klassen vorgenommen. Die Validierung dieses Modelles zeigt zu mindestens 88% eine korrekte Klassifizierung der unbekanntenen Proben in die entsprechende Klasse.

Umfassende Untersuchungen sowohl an ganzen Trauben als auch an Mosten beschreibt González-Caballero et al. Für die Parameter pH-Wert, titrierbare Gesamtsäure und Weinsäure erwies sich das Modell auf Basis der Messung der Trauben als präziser, wohingegen bei den Parametern Mostgewicht und Äpfelsäure die Bestimmung an Mosten überlegen war. [González-Caballero 2011] Basis bildeten die Daten von insgesamt 25 unterschiedlichen Sorten aus drei Jahrgängen, von den insgesamt 363 untersuchten Proben wurden 27% für die Validierung verwendet.

**Tab. 51** Parameter der NIR- Validierung nach González-Caballero et al [González-Caballero 2011]

Parameter	Einheit	Min	Max	Mittelwert	r <sup>2</sup>	SEP
Mostgewicht	°Oe	50	117	84	0,88	5,7
pH-Wert		2,6	3,8	3,3	0,66	0,15
Tit. Gesamtsäure <sup>1</sup>	g/l	3,4	19,1	6,4	0,48	1,73
Weinsäure	g/l	7,3	15,7	9,7	0,47	1,47
Äpfelsäure	g/l	0,3	13,1	2,7	0,30	1,39

<sup>1</sup>berechnet als Weinsäure

Anhand der geringen Bestimmtheitsmaße und der relativ hohen SEP ist auch diese Kalibration nur mit Einschränkung für eine detaillierte Einschätzung des Reifezustandes geeignet, bietet jedoch den Vorteil, dass zur Messung der ganzen Trauben de facto keinerlei Probenvorbereitung notwendig ist.

## **7.5 Alternative Schnellmethoden zur Bestimmung der Traubenqualität**

Eine denkbare Alternative zur Bestimmung der Traubenqualität respektive der Traubengesundheit könnten in Zukunft spezifische Gassensoren (elektronische Nasen) darstellen. Gutiérrez et al untersuchten anhand von insgesamt über 100 Proben zweier unterschiedlicher Rebsorten die Leistungsfähigkeit dieser Technik, auffällige Proben identifizieren zu können. Ein einzelner Messzyklus dauerte in etwa 10 Minuten. Mit etablierter Referenzanalytik wurden unter anderem die Parameter flüchtige Säure, Glycerin und Glukonsäure analysiert. Mit einem Bestimmtheitsmass von 0,82 konnte eine Korrelation zwischen dem Signal eines der insgesamt 14 untersuchten Sensoren nachgewiesen werden. [Gutiérrez 2007] Bei weiterer Optimierung von Stabilität und Handhabung sowie Verringerung der Messzeit ist durchaus denkbar, dass zukünftig auch Sensoren einen relativ kostengünstigen Beitrag zur Bestimmung der Traubenqualität sowie zur Detektion auffälliger Proben leisten können.

In Untersuchungen von Athamneh et al konnte mit Hilfe einer „elektronischen Nase“ in zwei aufeinander folgenden Jahren Proben in drei unterschiedlichen Reifestadien differenziert werden. Die Analysen wurden jedoch lediglich an Proben eines einzigen Standortes verifiziert, so dass mit entsprechenden Einschränkungen bei einer Übertragung auf andere Rebsorten/Standorte zu rechnen ist. [Athamneh 2008]

## **7.6 Auszahlungsmodelle**

Wichtiges Kriterium für eine von den betroffenen Winzern akzeptierte Veränderung der bisherigen Auszahlungspraxis sind vor allem Transparenz und Reproduzierbarkeit. Darüber hinaus sollte auch der Einfluss der zugrunde gelegten Parameter auf die Qualität des späteren Endproduktes klar nachvollziehbar sein. Bei der bislang angewandten optischen Bonitur können diese Kriterien oft nur mit Einschränkung erfüllt werden. Ebenso greifen Qualitätszahlen auf Basis von Mostgewicht, pH sowie titrierbare Gesamtsäure (siehe auch Abschnitt 2.1) zu kurz – abgesehen von dem relativ hohen Zeitaufwand zur Erfassung dieser Parameter (speziell der titrierbaren Gesamtsäure) mit klassischen Analyseverfahren. Mit Hilfe der FT-MIR Analytik ist es möglich, innerhalb sehr kurzer Zeit eine umfassende, objektive Datenbasis zur Beurteilung von Traubenqualität und Reifestadium zu generieren.

Bei der Berechnung des Auszahlungspreises muss zwischen zwei grundsätzlichen Modellen differenziert werden: bei einem Modell basierend auf absoluten Daten kann unmittelbar eine Berechnung des Auszahlungspreises erfolgen und den Trauben-abliefernden Erzeugern mitgeteilt werden. Hierbei ist allerdings keine Berücksichtigung von z.B. jahrgangsbedingten Einflüssen möglich. Ebenso kann keine Normierung der Daten erfolgen. Mittelwert- basierte Bonus-Malus Regelungen sind bei diesem System ebenfalls nicht möglich. Es würden a priori Zielkorridore definiert werden, deren Erreichen – eventuell mit Abstufungen – honoriert wird. Den jeweiligen Traubenerzeugern könnten dadurch klare Arbeitsvorgaben zur Verfügung gestellt werden.

Das zweite Modell berücksichtigt jeweils auch die spezifischen Jahrgangseinflüsse, indem erst nach Abschluss der Lese eine Berechnung der Auszahlungspreise auf Basis sämtlicher Messdaten erfolgt. Im Rahmen der statistischen Auswertung könnte den Traubenerzeugern, etwa an Hand von Verteilungsdarstellungen etc., individuell die Qualität der produzierten Trauben im Vergleich zum gesamten Probenkollektiv dargestellt werden. Da bei Implementierung dieses Modelles bei Messung der Proben unmittelbare monetäre Aussagen noch nicht getroffen werden können, würde sich anbieten, die Messwerte nach Vorgabe eines Ampelprinzips bereits einer groben Klassifizierung zu unterziehen und auf dem Ausdruck der Daten farbig zu hinterlegen (siehe hierzu auch Tabelle 23).

Prinzipiell wäre auch denkbar, je nach Parameter die beiden Modellvarianten zu kombinieren: für die Reifeparameter wie Mostgewicht, pH, titrierbare Gesamtsäure sowie Wein- und Äpfelsäure erscheint die Definition sortenabhängiger Zielkorridore durchaus sinnvoll. Gleiches gilt für die mit FT-MIR quantifizierbaren Stickstoffkomponenten, wohingegen bei den Gesundheitsparametern Zielkorridore doch erheblichen Jahrgangs- spezifischen Schwankungen unterworfen sind.

Eine hochgradige Entkopplung des Auszahlungspreises vom Mostgewicht der Partien belegen die Abbildungen 136 und 142. Abbildung 137 zeigt auf, dass die optische Bonitur bei Traubenanlieferung in weiten Teilen mit FT-MIR analytisch nachvollziehbar und mit dem vorgeschlagenen Auszahlungsmodell praktikabel umsetzbar ist. Insbesondere die hohe Streubreite der optisch als „gesund“ klassifizierten Partien zeigt zum einen die Defizite der optischen Methode, als auch die Stärke der FT-MIR Analytik auf: wohingegen sich diese Partien offensichtlich

optisch noch als unauffällig darstellten, konnte auf analytischer Ebene bereits eine Qualitätsminderung nachgewiesen werden. Insbesondere der Parameter „flüchtige Säure“ (Abbildung 139) ist mit dem berechneten Auszahlungspreis hoch korreliert, was wiederum auch den Jahrgang- spezifischen Einfluss sehr gut abbildet und sich in der Berechnung der Auszahlungspreise mit dem „Riesling“- Datensatz der Genossenschaft A wiederfindet.

### 7.7 Technische Implementierung der FT-MIR Analytik in der Praxis

Die Technik der FT-MIR Analyse ist inzwischen bereits in vielen Trauben- verarbeitenden Betrieben erfolgreich in den Ablauf im Zuge der Lese im Herbst integriert. Darüber verwenden auch zahlreiche Forschungseinrichtungen sowie private Laboratorien die FT-MIR Technik, in der Regel in Form des in dieser Arbeit vorgestellten FT 120 Gerätes der Firma Foss.

Nachfolgend wird die Integration in den Betriebsablauf bei der Genossenschaft Deutsches Weintor (Illbesheim) vorgestellt, da hier die bislang konsequenteste Implementierung der Technik in das Gesamtkonzept des Betriebes erfolgte.



**Abb. 171** Container mit Labor der Deutsche Weintor AG

Das eigentliche Labor befindet sich in einem Containermodul, welches in den Pumpkreislauf zwischen Probenannahme und Lagerbehälter eingebunden ist. Nach einer definierten Zeit des Umpumpens der Maische, was eine ausreichende Homogenisierung sicherstellt, wird im Labor manuell ein Ventil geöffnet und eine Probe entnommen. Über einen Siebtrichter wird aus der Maische eine Mostprobe gewonnen und anschließend mittels Vakuumfiltrationseinheit filtriert. Diese Probe wird mittels FT-MIR analysiert und die Daten einerseits dem anliefernden Traubenerzeuger ausgehändigt, gleichzeitig aber auch in die Datenbank transferiert. Die reine Messzeit beträgt weniger als 2 Minuten, das zur Messung kommende Probenvolumen beläuft sich auf etwa 40 Milliliter.



**Abb. 172** Innenansicht Laborcontainer der Deutsche Weintor AG mit Foss FT-120 (rechts) sowie Probennahme- Einrichtung (links) und Filtrationseinheit (Mitte)

Aufgrund der schnellen Messung ist es dem Kellermeister nun möglich, auf Basis der analysierten Daten gezielt Entscheidungen hinsichtlich der weiteren Verarbeitung der jeweiligen Partie zu treffen.

Dem Anhang ist eine Übersicht aller Anwender der Technik in Deutschland und Österreich zu entnehmen.

## 8. Zusammenfassung

Mit der FT-MIR- Analytik steht eine – innerhalb der angegebenen Grenzen – zuverlässige und preisgünstige Analytik zur Bestimmung der Mostzusammensetzung zur Verfügung. Den traubenannehmenden Betrieben wird die Möglichkeit eröffnet, Daten der FT-MIR- Analytik in ihre Qualitätskontrolle und ihre Auszahlungssysteme zu integrieren. Nach zahlreichen erfolgreichen Versuchsjahren und umfangreicher Validierung kann der deutschen Weinwirtschaft eine robuste und valide Kalibration für die wichtigsten Mostinhaltsstoffe an die Hand gegeben werden. Diese kann sowohl im Rahmen der betrieblichen Reifemessungen als auch der Beurteilung von weißem und roten Lesegut eingesetzt werden.

**Tab. 52** Vorteile und Nachteile der FT-MIR Bestimmung

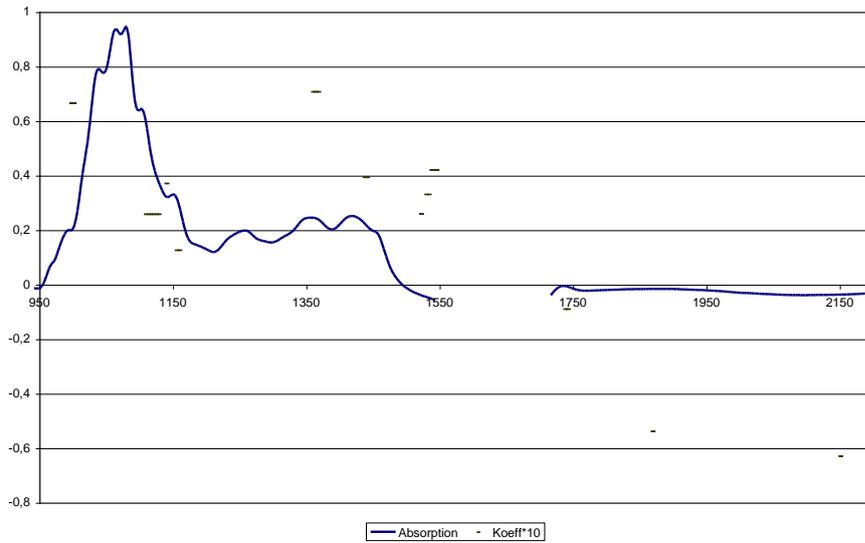
Vorteile	Nachteile
Sehr rasche und robuste Methode (90 Sekunden für eine Doppelbestimmung)	Genaue Angabe in der Regel erst bei Konzentrationen >0,5 g/l möglich
Filtration als alleinige Probenaufarbeitung	Empfindlich gegen CO <sub>2</sub> - muss daher bei Gärkontrolle entfernt werden
Zahlreiche Parameter simultan bestimmbar	Keine Spurenanalytik, ab 0,2 g/l halbquantitative Aussagen möglich
Niedrige laufende Kosten	Hohe Anschaffungskosten
Einsetzbar für Most, Gärkontrolle und Wein	Produktabhängige Kalibrationen notwendig
Kalibrationen zwischen baugleichen Geräten austauschbar	Indirektes Messverfahren, daher ist die Messgenauigkeit sehr stark abhängig von der Güte der Referenzmethoden
Einfachste Bedienung	
Umweltschonend, da kein Chemikalienverbrauch oder kritische Abfälle	

Darüber hinaus kann neben der Untersuchung der Reifeentwicklung der Trauben über die rasche Analyse des Lesegutes bei der Traubenannahme im Herbst bis zur Gärkontrolle sowie BSA und Füllung der Weine eine umfassende und lückenlose Dokumentation der wichtigsten Qualitätsparameter gewährleistet werden.

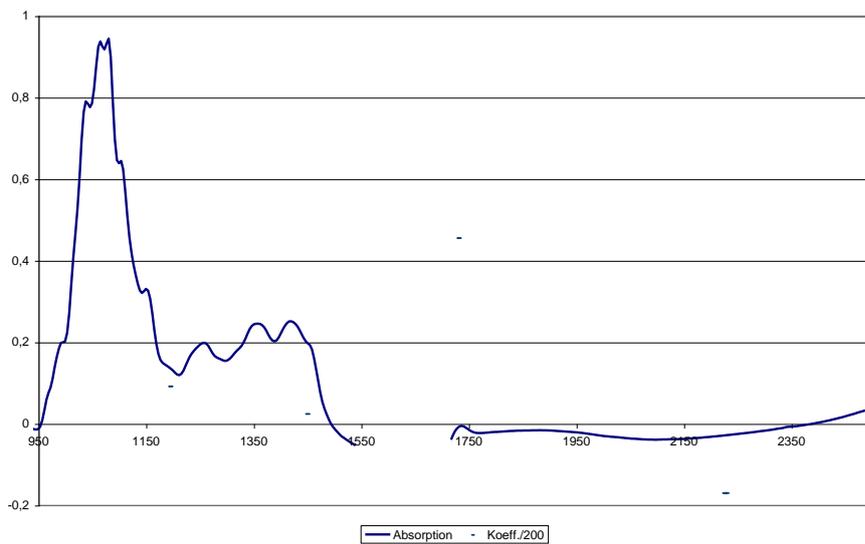
## 9. Anhang

### 9.1 Auswahl relevanter Wellenlängenbereiche Kalibration 2005

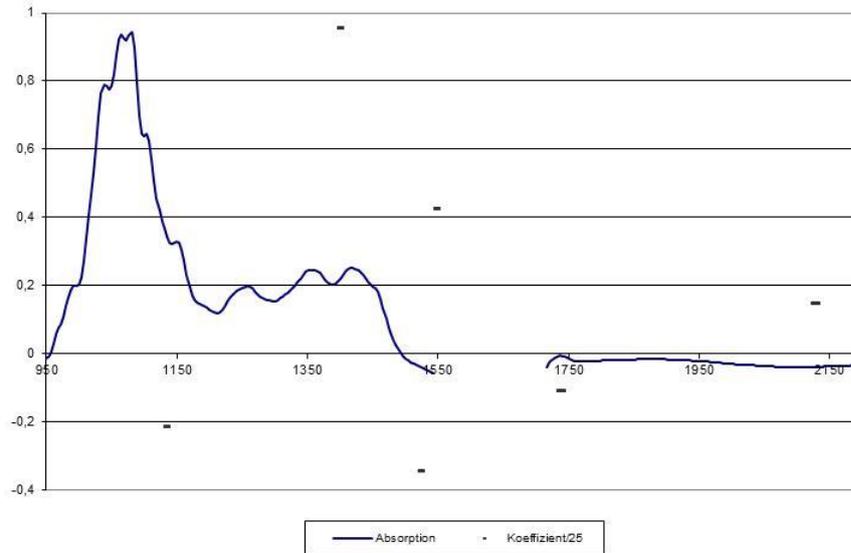
#### 9.1.1 Hauptkomponenten



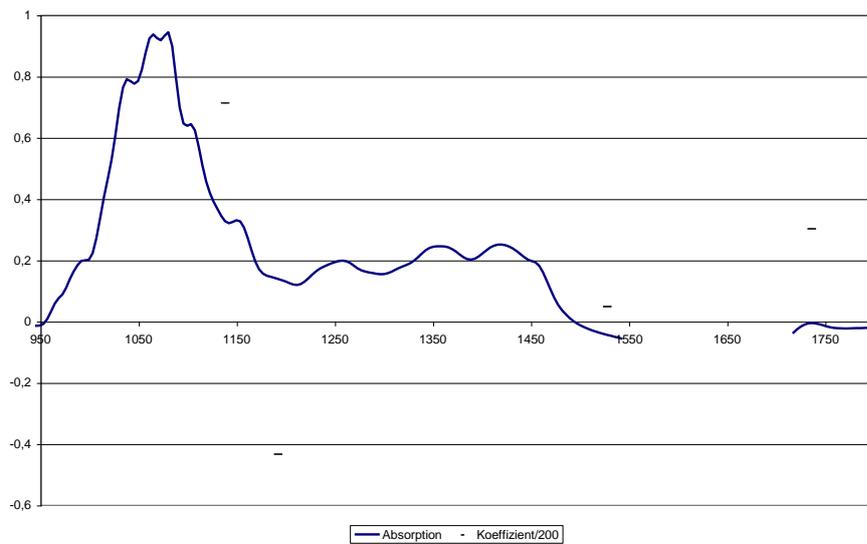
**Abb. A 1** Ausgewählte Wellenlängenbereiche der Mostkalibration 2005, Parameter Mostgewicht



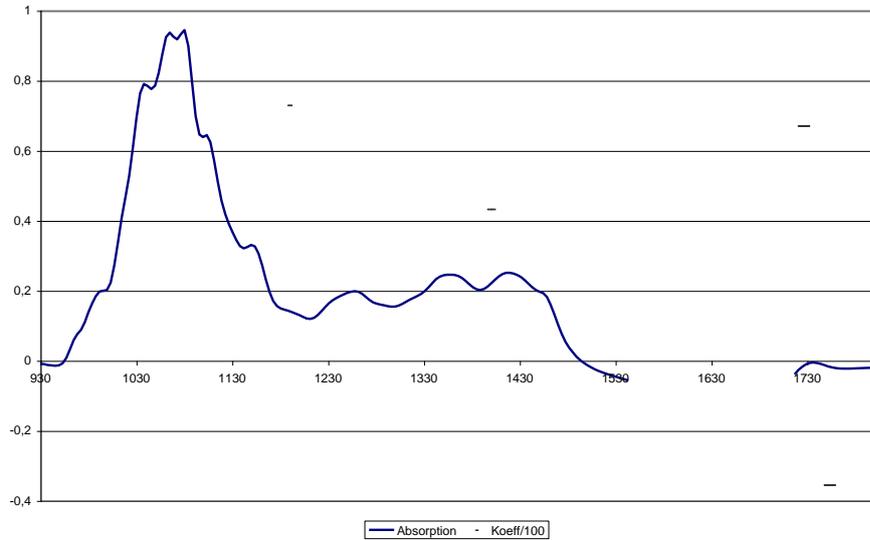
**Abb. A 2** Ausgewählte Wellenlängenbereiche (4 Bereiche höchster Gewichtung) der Mostkalibration 2005, Parameter Gesamtsäure



**Abb. A 3** Ausgewählte Wellenlängenbereiche (6 Bereiche höchster Gewichtung) der Mostkalibration 2005, Parameter pH- Wert

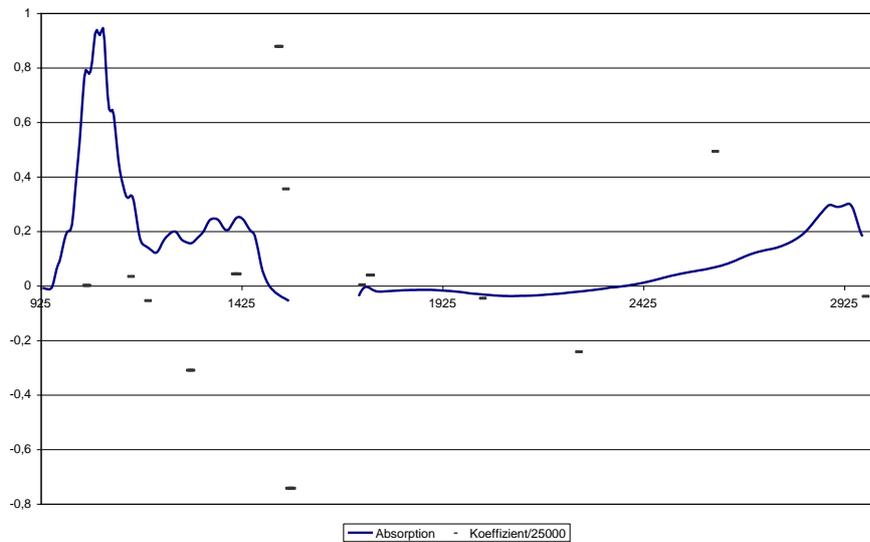


**Abb. A 4** Ausgewählte Wellenlängenbereiche (4 Bereiche höchster Gewichtung) der Mostkalibration 2005, Parameter Weinsäure

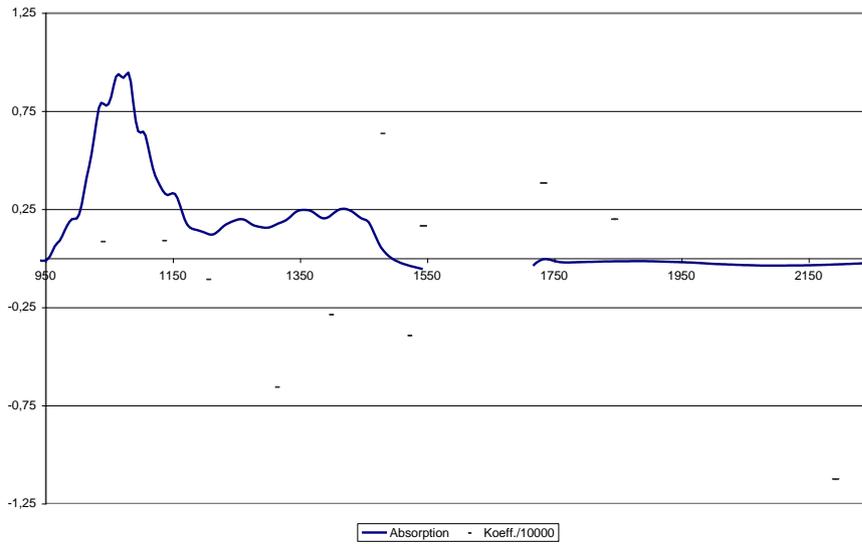


**Abb. A 5** Ausgewählte Wellenlängenbereiche (4 Bereiche höchster Gewichtung) der Mostkalibration 2005, Parameter Äpfelsäure

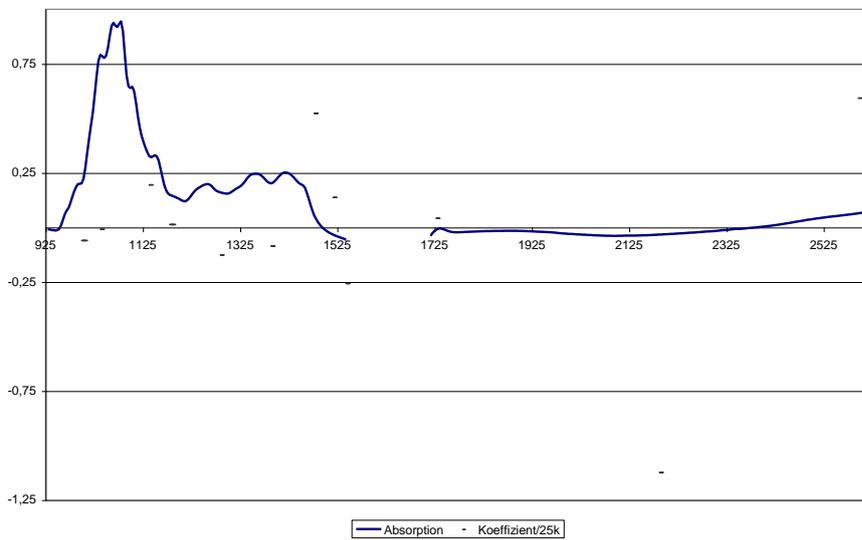
### 9.1.2 Stickstoffkomponenten



**Abb. A 6** Ausgewählte Wellenlängenbereiche der Mostkalibration 2005, Parameter NOPA

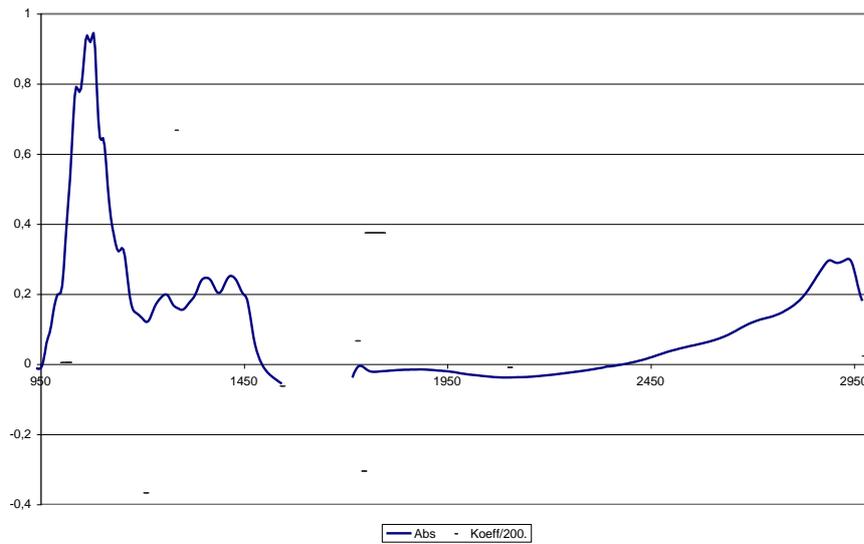


**Abb. A 7** Ausgewählte Wellenlängenbereiche der Mostkalibration 2005, Parameter  $\text{NH}_4$

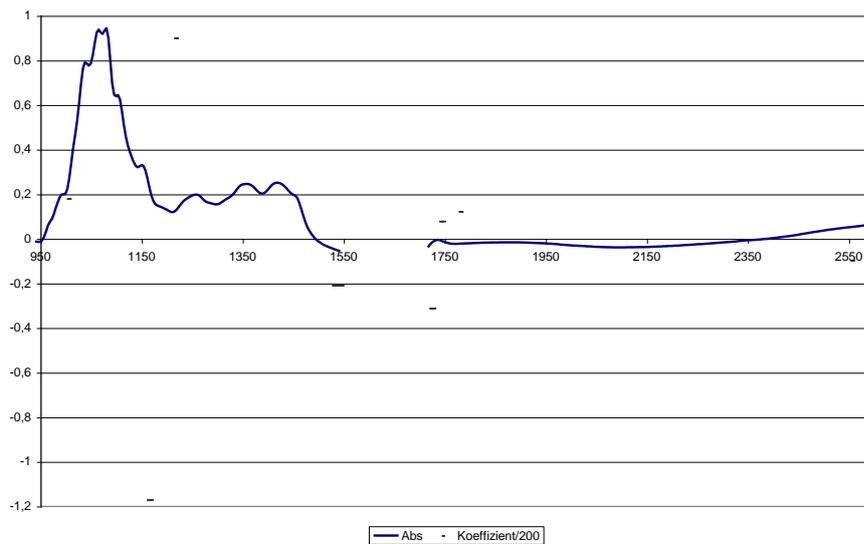


**Abb. A 8** Ausgewählte Wellenlängenbereiche der Mostkalibration 2005, Parameter  $\text{N}_{\text{total}}$

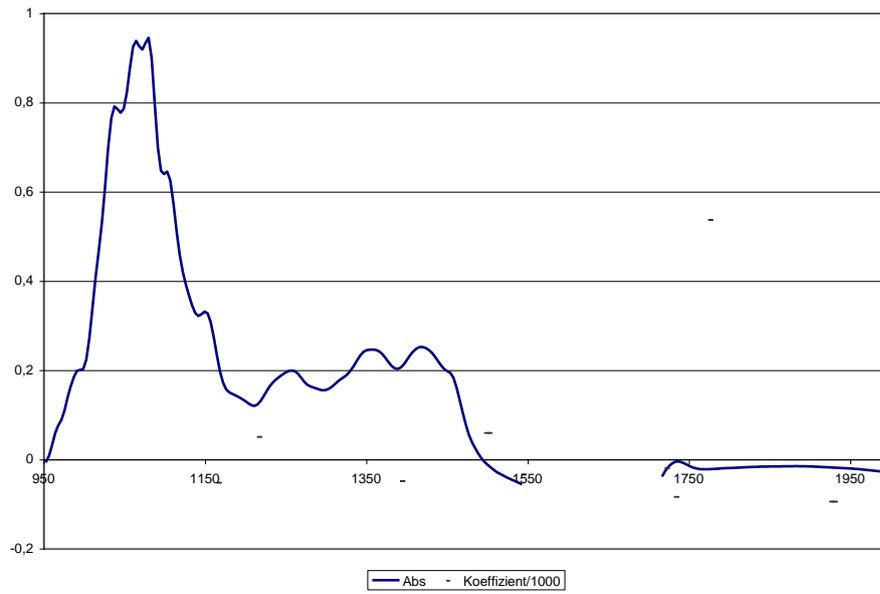
### 9.1.3 Minorkomponenten



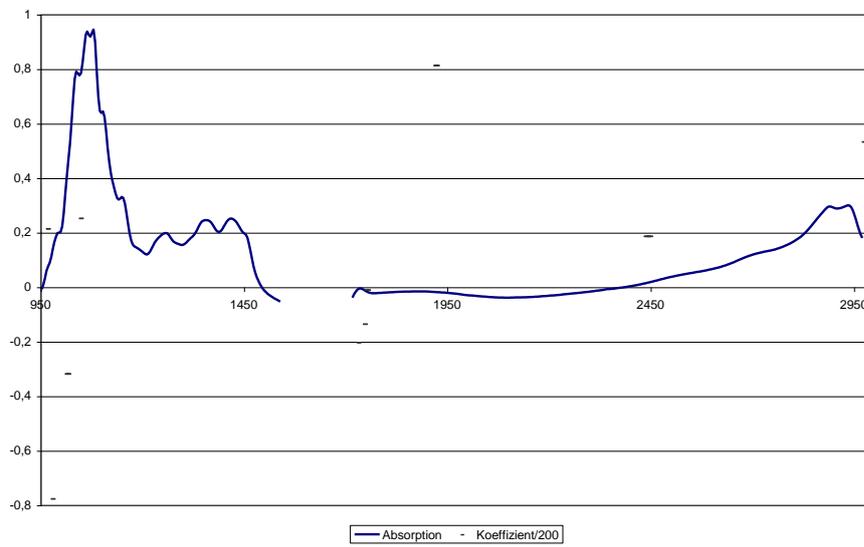
**Abb. A 9** Ausgewählte Wellenlängenbereiche der Mostkalibration 2005, Parameter flüchtige Säure



**Abb. A 10** Ausgewählte Wellenlängenbereiche der Mostkalibration 2005, Parameter Glycerin



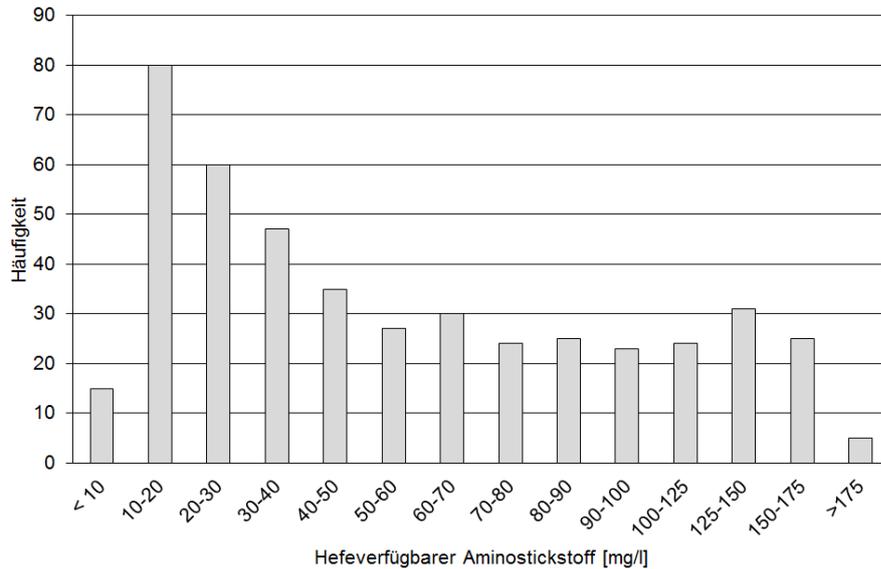
**Abb. A 11** Ausgewählte Wellenlängenbereiche der Mostkalibration 2005, Parameter Glukonsäure



**Abb. A 12** Ausgewählte Wellenlängenbereiche der Mostkalibration 2005, Parameter Ethanol

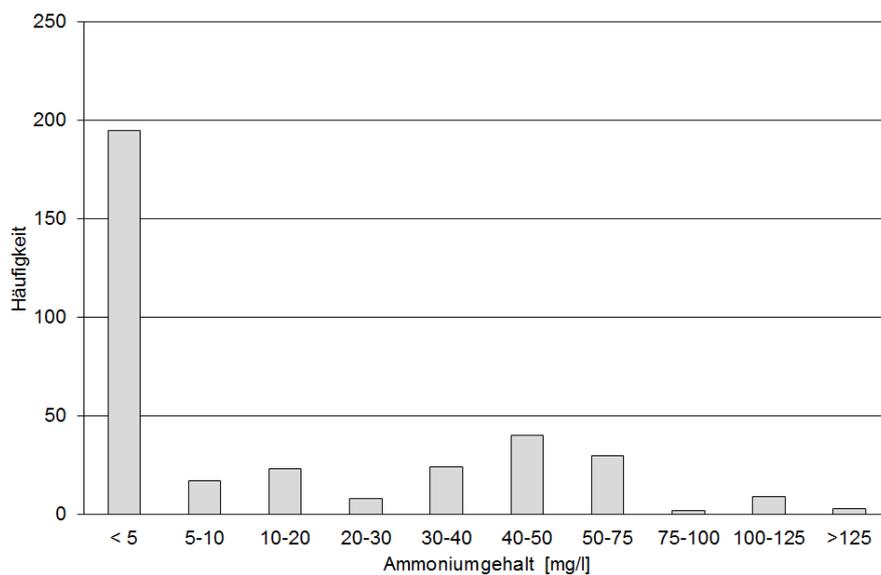
## 9.2 Kalibration der Stickstoffkomponenten für den Gärverlauf

### 9.2.1 Hefeverwertbarer Aminostickstoff (NOPA)



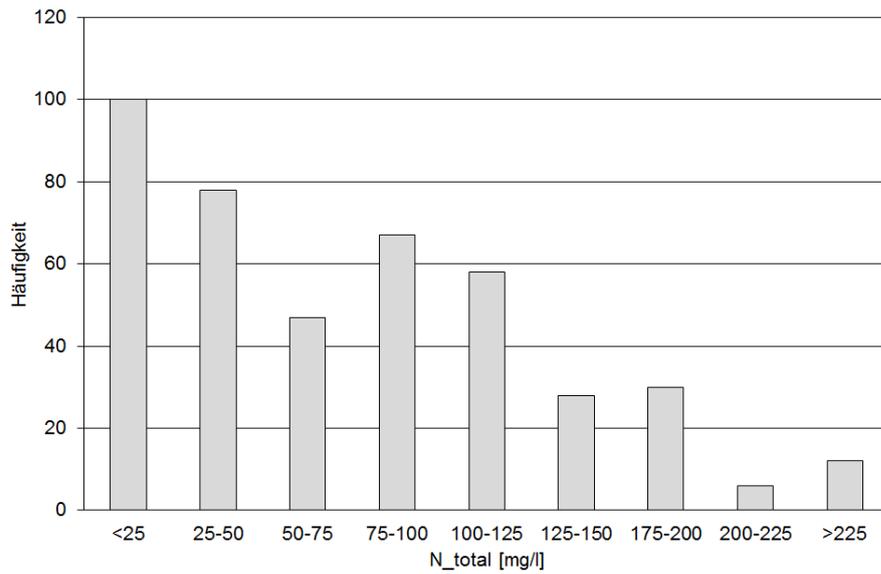
**Abb. A 13** Verteilung der Kalibrationsproben des Parameters hefeverwertbarer Aminostickstoff für den Gärverlauf; n = 457, 13 Faktoren,  $R^2 = 0,9785$ , RMSECV = 8,1 mg/l, Median = 46,3 mg/l

### 9.2.2 Ammoniumgehalt



**Abb. A 14** Verteilung der Kalibrationsproben des Parameters Ammoniumgehalt für den Gärverlauf; n = 348, 15 Faktoren,  $R^2 = 0,9522$ , RMSECV = 5,9 mg/l, Median = 3,2 mg/l

### 9.2.3 Summe Ammoniumgehalt & Hefeverwertbarer Aminostickstoff



**Abb. A 15** Verteilung der Kalibrationsproben des Parameters N<sub>total</sub> für den Gärverlauf; n = 426, 11 Faktoren,  $R^2 = 0,9807$ , RMSECV = 11,2 mg/l, Median = 70,7 mg/l

### 9.3 Anwender FT120 – Übersicht Stand 2012

Tab. A 1 Anwenderübersicht FT120, D/AT/L/NL

#### Deutschland

Wein- und Sektkellerei Ostrau Verwaltungs GmbH	04749	Ostrau, Sachsen
Landesamt für Verbraucherschutz Sachsen-Anhalt	06112	Halle (Saale)
Winzervereinigung Freyburg/Unstrut e.G.	06632	Freyburg (Unstrut)
Rotkäppchen-Mumm Sektkellereien GmbH	06632	Freyburg (Unstrut)
Hygieneinstitut Hamburg	20539	Hamburg
LAVES Braunschweig	38124	Braunschweig
Brogstetter's eigene Domherren Privat-Kellerei	53474	Bad Neuenahr-Ahrweiler
Winzergenossenschaft Mayschoß-Altenahr eG	53508	Mayschoß
Sektkellerei Schloß Wachenheim AG	54294	Trier
SLVA Trier	54295	Trier
Schmitt Söhne GmbH Longuich Kellerei	54340	Longuich
Mertes GmbH & Co. KG Kellerei	54470	Bernkastel-Kues
Moselland eG Kellerei	54470	Bernkastel-Kues
Weinlabor Kaufmann	54536	Kröv
LUA Rhld.Pfalz	55129	Mainz
Weinlabor Dr.Hannemann	55232	Alzey
Kellerei Trautwein	55237	Lonsheim
Welter Weinkellerei-Weinkommission GmbH & Co.KG	55270	Engelstadt
DLR Oppenheim	55276	Oppenheim
Weinlabor Ruzycski	55278	Hahnheim
Weinlabor Schoeller Heike	55294	Bodenheim
Reh Kendermann GmbH Kellerei	55411	Bingen am Rhein
EDEKA AG Rheinberg Kellerei GmbH	55411	Bingen am Rhein
Binderer St. Ursula Weinhandels GmbH Kellerei	55411	Bingen am Rhein
Wink Service&Logistik GmbH	55411	Bingen
W.I.V. Wein International Kellerei	55450	Langenlonsheim
Weinlabor Kost	55459	Aspishem
Erzeugergemeinschaft Winzersekt GmbH	55576	Sprendlingen, Rheinhessen
Winzer der Rhein Hessischen Schweiz eG	55597	Wöllstein, Rheinhessen
Weinlabor Fischborn Rößler	55599	Eckelsheim
Sektkellerei Sartor GmbH & Co. KG	56751	Polch
Oster Andreas Weinkellerei KG	56812	Cochern
Langguth-Erben Kellerei	56841	Traben Trabach
Bergsträßer Winzer eG	64646	Heppenheim (Bergstraße)
Landesuntersuchungsamt Wiesbaden	65203	Wiesbaden
Rotkäppchen-Mumm Sektkellereien GmbH	65343	Eltville am Rhein
Forschungsanstalt Geisenheim	65366	Geisenheim, Rheingau
Höfer Weinlabor	65375	Oestrich-Winkel
Winzergenossenschaft 4-Jahreszeiten	67098	Bad Dürkheim
Winzergenossenschaft EG Herrenberg-Honigsäckel	67098	Bad Dürkheim
Weinlabor Briegel	67146	Deidesheim
Winzerverein Niederkirchen eG.	67150	Niederkirchen b Deidesheim
Ruppertsberger Winzerverein "Hoheburg" eG	67152	Ruppertsberg
Wachtenburg Winzer eG.	67157	Wachenheim an der Weinstraße
Sektkellerei Schloss Wachenheim AG	67157	Wachenheim an der Weinstraße
Mäurer & Sohn Weinkommission KG	67229	Großkarlbach

**Tab. A 1** Anwenderübersicht FT120, D/AT/L/NL (Fortsetzung)

**Deutschland**

Weinlabor Kiefer	67487	Maikammer
Weinkellerei Altes Schlößchen	67487	Maikammer
Bezirkswinzergenossenschaft "Wonnegau" eG	67590	Monsheim, Rheinhessen
Weinlabor Hengst GmbH	67590	Monsheim, Rheinhessen
Winzergenossenschaft Westhofen eG	67593	Westhofen, Rheinhessen
Weingärtnergenossenschaft Fellbach e.G.	70734	Fellbach, Württemberg
Chem.-und Vet.-U-Amt	70736	Fellbach, Württemberg
Weinlabor Klingler	71336	Waiblingen, Rems
Weingut Sonnenhof	71665	Vaihingen an der Enz
Württ. Weingärtner-Zentralgenossenschaft eG	71696	Möglingen
Bottwartal-Kellerei eG	71723	Großbottwar
Weinlabor Christine Müller	72070	Tübingen
Genossenschaftskellerei Heilbronn-Erlenbach-Weinsberg eG	74076	Heilbronn
Weingärtner Grantschen eG	74189	Weinsberg
Staatl. Lehr- u. Versuchsanstalt f. Wein- u. Obstbau	74189	Weinsberg
Heuchelbergkellerei e.G.	74193	Schwaigern, Württemberg
Willy Weinkellerei	74226	Nordheim, Württemberg
Keicher Kellerei	74235	Erlenbach, Kr Heilbronn
Weingärtnergenossenschaft Dürrenzimmern-Stockheim eG	74336	Brackenheim
JupiterWeinkeller Hausen a.d. Zaber eG	74336	Brackenheim
Weingärtnergenossenschaft Lauffen eG	74348	Lauffen am Neckar
Strombergkellerei	74357	Bönnigheim
Weingärtner Cleebrohn-Güglingen e.G.	74389	Cleebrohn
Felsengartenkellerei Besigheim eG	74394	Hessigheim
Weingärtnergenossenschaft Mundelsheim	74395	Mundelsheim
Weingärtnergenossenschaft Niedernhall eG	74676	Niedernhall
Chemisches Landesuntersuchungsanstalt	76133	Karlsruhe
Winzergenossenschaft Neuweier-Bühlertal eG	76534	Baden-Baden
Weinlabor Keßler	76829	Landau in der Pfalz
Deutsches Weintor eG	76831	Ilbesheim
Weinlabor Pfitzenmaier	76831	Birkweiler
Bundesanstalt für Rebenzüchtung	76833	Sieboldingen
Weinlabor Emmel	76835	Roschbach
Gebietswinzergenossenschaft Rietburg eG	76835	Rhodt unter Rietburg
Lorch Heinrich GmbH & Co Kellerei	76887	Bad Bergzabern
Weinlabor Brenner	76887	Bad Bergzabern
Wissing Emil GmbH Kellerei	76889	Oberrotterbach, Pfalz
Winzergenossenschaft Hex vom Dasenstein eG	77876	Kappelrodeck
Staatliches Weinbauinstitut	79100	Freiburg im Breisgau
Chemisches Laboratorium Dr. Merten GmbH	79104	Freiburg im Breisgau
Badischer Winzerkeller eG	79206	Breisach am Rhein
Winzergenossenschaft Oberbergen eG	79235	Vogtsburg im Kaiserstuhl
Winzerverein Oberrotweil eG	79235	Vogtsburg im Kaiserstuhl
Lacher Laboratorium	79238	Ehrenkirchen
Ehrenstetter Winzerkeller	79238	Ehrenkirchen
Winzergenossenschaft Bötzingen am Kaiserstuhl eG	79268	Bötzingen
Erste Markgräfler Winzergenossenschaft e.G.	79418	Schliengen
Winzergenossenschaft Auggen eG	79424	Auggen
Bezirkskellerei Markgräflerland eG	79588	Efringen-Kirchen
Hauser Weinimport GmbH Kellerei	86850	Fischach, Schwab

**Tab. A 1** Anwenderübersicht FT120, D/AT/L/NL (Fortsetzung)

**Deutschland**

Winzerverein Hagnau eG	88709	Hagnau
LUA Nordbayern	97082	Würzburg
Bayerische LA für Wein-und Gartenbau	97209	Veitshöchheim
Weinlabor Jordan	97246	Eibelstadt
Winzergenossenschaft Thüngersheim eG	97291	Thüngersheim
Gebietswinzergenossenschaft Franken eG	97318	Kitzingen
Weinlabor ARAUNER PAUL GmbH & Co. KG	97318	Kitzingen
Weinlabor Dr. Nilles	97332	Volkach
Winzergenossenschaft Nordheim eG	97334	Nordheim a. Main
Winzergenossenschaft Beckstein eG	97922	Lauda-Königshofen

**Österreich**

Weinlabor Ladentrog	A-2070	Retz
Raiffeisen Weinviertel	A-2170	Poysdorf
BA Poysdorf	A-2170	Poysdorf
HBLA Klosterneuburg	A-3400	Klosterneuburg
Toifl GmbH&Co.KG Kellerei	A-3493	Hadersdorf
BA für Weinbau	A-3500	Krems
Rauch Fruchtsäfte GmbH	A-6714	Nüziders
Rauch Fruchtsäfte GmbH	A-6830	Rankweil
BA für Weinbau	A-7000	Eisenstadt
Ber.-Labor Burgenland	A-7122	Gols
LWBA Steiermark	A-8430	Leibnitz

**Luxemburg**

Institut Viti Vignicole	L-5501	Remich
-------------------------	--------	--------

**Niederlande**

ZAANDAM	NL-1507	Zaandam
---------	---------	---------

## 9.4 Literaturverzeichnis

**Afifi AA, Clark V (1984).** Computer-aided multivariate analysis, Van Nostrand Reinhold Company. New York

**Altmayer B (1983).** Beeinflussung der Most- und Weinqualität durch den Pilzbefall reifer Trauben. *Der Deutsche Weinbau*. 31, 1702-1704

**Amann R (2007).** Säuren in Most und Wein. *Das Deutsche Weinmagazin*. 19, 12-15

**Andersen SK, Waaben P (2002).** Vibrational Spectroscopy in the Analysis of Dairy Products and Wine. *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, John Wiley & Son Ltd. 1-10

**Arvanitoyannis IS, Katsot MN (1999).** Application of quality control methods for assessing wine authenticity: Use of multivariate analysis (chemometrics). *Trends in Food Science & Technology*. 10, 321-336

**Athamneh AI, Zoecklein BW (2008).** Electronic nose evaluation of Cabernet Sauvignon fruit maturity. *Journal of Wine Research*. 19:1, 69-80

**Austin KT, Butzke CE (2000).** Spectrophotometric Assay for Arginine in Grape Juice and Must. *Am. J. Enol. Vitic.* 51:3, 227-232

**Baeten V, Aparicio R (2000).** Edible oils and fat authentication by Fourier transform Raman spectrometry. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 4:4, 196-203

**Baltes W, Kroh LW (2004).** Schnellmethoden zur Beurteilung von Lebensmitteln und Rohstoffen. Behrs Verlag. Hamburg

**Barbe JC, de Revel G (2000).** Role of Carbonyl Compounds in SO<sub>2</sub> Binding Phenomena in Musts and Wines from Botrytized Grapes. *J. Agric. Food Chem.* 48, 3413-3419

**Barry K, Lavine BK (2000).** Chemometrics. *Anal. Chem.* 72, 91-97

**Bauer R, Nieuwoudt HH (2008).** FTIR Spectroscopy for Grape and Wine Analysis. *Analytical Chemistry.* 1371-1379

**Belitz HD, Grosch W (1992).** Lehrbuch der Lebensmittelchemie, 4. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.

**Belton PS (1997).** Spectroscopic approaches to the measurement of food quality. *Pure & Appl. Chem.* 69:1, 47-50

**Beltran G, Esteve-Zarzoso B (2005).** Influence of the Timing of Nitrogen Additions during Synthetic Grape Must Fermentations on Fermentation Kinetics and Nitrogen Consumption. *J. Agric. Food Chem.* 53, 996-1002

**Berger T (2002).** Erstellung eines Botrytis- Index mittels FTIR (Fourier Transform IR). Diplomarbeit. Staatliche Lehr- und Forschungsanstalt für Landwirtschaft, Weinbau und Gartenbau Neustadt an der Weinstrasse, Fachbereich Chemie/ Fachrichtung Lebensmittelchemie und Umwelttoxikologie der Universität Kaiserslautern.

**Bevin CJ, Fergusson AJ (2006).** Development of a Rapid "Fingerprinting" System for Wine Authenticity by Mid-infrared Spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.* 54, 9713-9718

**Bevin CJ, Damberg RG (2008).** Varietal discrimination of Australian wines by means of mid-infrared spectroscopy and multivariate analysis. *Analytica Chimica Acta.* 621, 19-23

**Bisson L (1999).** Stuck and Sluggish Fermentations. *Am. J. Enol. Vitic.* 50:1. 107-119

**Bisson L (2001).** In search of optimal grape maturity. *Practical Winery & Vineyard.* July/August, 32-43

**Blieke A (2005).** Weinanalyse auf Basis der Fourier Transform Infrarot Spektroskopie. Dissertation. Institut für Oenologie und Getränkeforschung der Forschungsanstalt Geisenheim.

**Blieke A, Patz CD, Giehl A (2003).** Weinanalysemethoden auf Basis der Fourier Transform Infrarot Spektroskopie. Abschlussbericht des Forschungsprojektes 99HS003 des Bundesministeriums für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft.

**Blanco M, Peinando AC (2004).** Analytical Monitoring of Alcoholic Fermentation Using NIR Spectroscopy. *Biotechnology and Bioengineering*. 88:4, 536-542

**Botelho G, Paulino C (2007).** A method to analyse bound aroma compounds in non-aromatic red grape juices. *Ciência Téc. Vitiv.* 22:1, 21-26

**Botes MP (2009).** Evaluation of parameters to determine optimum ripeness in Cabernet Sauvignon grapes in relation to wine quality. Thesis (MscAgric (Viticulture and Oenology))-University of Stellenbosch, South Africa

**Boulet JC, Williams P (2007).** A Fourier transform infrared spectroscopy study of wine polysaccharides. *Carbohydrate Polymers*. 69, 79-85

**Bureau S, Ruiz D (2009).** Application of ATR-FTIR for a rapid and simultaneous determination of sugars and organic acids in apricot fruit. *Food Chemistry*. 115, 1133-1140

**Butzke CE (1998).** Survey of yeast assimilable nitrogen status in musts from California, Oregon, and Washington. *American journal of enology and viticulture*. 49:2, 220-224

**Cen H, He Y (2007).** Theory and application of near infrared reflectance spectroscopy in determination of food quality. *Trends in Food Science & Technology* 18:2, 72-83

**Chone X, Lavigne-Cruege V (2006).** Effect of vine nitrogen status on grape aromatic potential : flavor precursors (S-cysteine conjugates), glutathione and phenolic contents in vitis vinifera L. cv. Sauvignon blanc grape juice. *J. Int. Sci. Vigne Vin* 40:1, 1-6

**Christy AA, Kasemsumran S (2004).** The Detection and Quantification of Adulteration in Olive Oil by Near-Infrared Spectroscopy and Chemometrics. *Analytical Sciences*. 20, 935-940

**Clark CJ, McGlone VA (2003).** Dry matter determination in 'Hass' avocado by NIR Spectroscopy. *Postharvest Biology and Technology*. 29, 300-307

**Clos D (2003).** Chemische und sensorische Auswirkungen physikalischer Konzentrierungsverfahren auf Most und Wein. Ph.D. Thesis. Dienstleistungszentrum ländlicher Raum –Rheinpfalz & Technische Universität Kaiserslautern

**Coates J (2000).** Interpretation of Infrared Spectra, a Practical Approach. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 10815-10837

**Cocciardi RA, Ismail AA (2005).** Investigation of the Potential Utility of Single-Bounce Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy in the Analysis of Distilled Liquors and Wines. *J. Agric. Food Chem.* 53, 2803-2809

**Conde C, Silva P, Fontes N (2007).** Biochemical changes throughout grape berry development and fruit and wine quality. *Food*. 1:1, 1-22.

**Coombe BG (1992).** Research on Development and Ripening of the Grape Berry. *American journal of enology and viticulture*. 43:1, 101-110

**Cozzolino D, Kwiatkowski MJ (2004).** Prediction of phenolic compounds in red wine fermentations by visible and near infrared spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*. 513, 73-80

**Cozzolino D, Delucchi I (2006).** Use of near infrared reflectance spectroscopy to evaluate quality characteristics in whole-wheat grain. *Agricoltura Tecnica*. 66:4, 370-375

**Cozzolino D, Kwiatkowski MJ (2007).** A feasibility study on the use of visible and short wavelengths in the near-infrared region for the non-destructive measurement of wine composition. *Anal Bioanal Chem*. 387, 2289-2295

**Cozzolino D, Liu L (2007a).** Effect of temperature on the visible and near infrared spectra of wine and the consequences on the partial least square calibrations development to measure chemical composition. *Analytical Chimica Acta*. 588, 224-230

**Cozzolino D, Kwiatkowski MJ (2008).** Analysis of elements in wine using near infrared spectroscopy and partial least squares regression. *Talanta*. 74, 711-716

**Cozzolino D, Cynkar WU (2009).** A brief introduction to multivariate methods in grape and wine analysis. *International Journal of Wine Research*. 2009:1, 123-130

**Cozzolino D, Holdstock M (2009a).** Mid infrared spectroscopy and multivariate analysis: A tool to discriminate between organic and non-organic wines grown in Australia. *Food Chemistry*. 116, 761-765

**Cynkar W, Cozzolino D (2009).** The effect of sample storage and homogenisation techniques on the chemical composition and near infrared spectra of white grapes. *Food research*. 42:5-6, 653-658

**Damberg RG, Cozzolino D (2003).** The use of near infrared spectroscopy for grape quality measurement. *The Australian & New Zealand Grapegrower & Winemaker*. 69-76

**Damberg RG, Cozzolino D (2006).** The determination of red grape quality parameters using the LOCAL algorithm. *J. Near Infrared Spectrosc*. 14, 71-79

**Davies AMC, Fearn T (2006).** Back to basics: calibration statistics. *Spectroscopy Europe*. 18:2, 31-32

**Davis SP, Abrams MC (2001).** Fourier Transform Spectrometry. Academic Press. San Diego, USA

**De Harrington PB, Rauch PJ (2001).** Multivariate Curve Resolution of Wavelet and Fourier Compressed Spectra. *Anal. Chem.* 73, 3247-3256

**De La Hera Orts ML, Martínez-Cutillas A, López-Roca JM (2005).** Effect of moderate irrigation on grape composition during ripening. *Spanish Journal of Agricultural Research*, 3:3, 352-361

**Dewey FM, Ebeler SE (2000).** Quantification of Botrytis in Grape Juice Determined by a Monoclonal Antibody-based Immunoassay. *Am. J. Enol. Vitic.* 51:3, 276-285

**Dewey FM, Meyer U (2004).** Rapid, quantitative Tube immunoassays for on-site detection of *Botrytis*, *Aspergillus* and *Penicillium* antigens in grape juice. *Analytica Chimica Acta.* 513, 11-19

**Di Natale C, Paolesse R (2004).** Application of metalloporphyrins-based gas and liquid sensor arrays to the analysis of red wine. *Analytica Chimica Acta.* 513, 49-56

**Diework JM (2001).** Advanced Multivariate Data Evaluation for Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Ph.D. Thesis. TU Wien, Fakultät für Technische Naturwissenschaften und Informatik.

**Dittrich HH, Sponholz WR (1974).** Vergleichende Untersuchungen von Mosten und Weinen aus gesunden und Botrytisinfizierten Traubenbeeren. I. Säurestoffwechsel, Zuckerstoffwechselprodukte, Leucoanthocyangehalte. *Vitis.* 13, 36-49

**Dittrich HH, Sponholz WR (1975).** Vergleichende Untersuchungen von Mosten und Weinen aus gesunden und Botrytisinfizierten Traubenbeeren. II. Modellversuche zur Veränderung des Mostes durch Botrytis- Infektion und ihre Konsequenzen für die Nebenproduktbildung bei der Gärung. *Vitis*. 13, 336-347

**Dittrich HH, Linssen U (1987).** Die Veränderung von Most- Inhaltsstoffen durch Botrytis cinerea in edelfaulen Traubenbeeren definierter Auslese- Stadien. *Wein-Wissenschaft*. 42, 266-284

**Dittrich HH (1989).** Die Veränderungen der Beereninhaltsstoffe und der Weinqualität durch Botrytis cinerea. *Wein-Wissenschaft*. 44, 105-131

**Dodds SA, Heath WP (2005).** Construction of an online reduced-spectrum NIR calibration model from full-spectrum data. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 76, 37- 43

**Dokoozlian NK (2000).** Grape Berry Growth and Development. *Raisin Production Manual*. University of California, Agricultural and Natural Resources Publication 3393, Oakland, CA, 30-37

**Downey G (1998).** Food and food ingredient authentication by mid-infrared spectroscopy and chemometrics. *Trends in analytical chemistry*. 17:7, 418-424

**Downey G, Kelly JD (2006).** Food authentication – has near infrared spectroscopy a role? *Spectroscopy Europe*. 18:3, 10-14

**Drawert F, Krefft M (1977).** Über Botrytis cinerea, den Erreger der Edelfäule bei Trauben, Teil I Kultivierungsbedingungen und Einfluss auf Traubeninhaltsstoffe, Chemie, Mikrobiologie. *Technologie der Lebensmittel*. 5, 105-112

**Du Plessis CS, van Rooyen PC (1982).** Grape maturity and wine quality. *South African Journal for Enology and Viticulture*. 3:2, 41-45

**Du Plessis CS (1984).** Optimum maturity and quality parameters in grapes: A review. *South African Journal for Enology and Viticulture*. 5, 35-42

**Dubernet M (2000).** Analyse objective de la qualité des vendages par FTIR et réseaux de neurones. *Revue française d'Oenologie*. 185, 18-21

**Dukes BC, Butzke CE (1998).** Rapid determination of primary amino acids in grape juice using an o-phthaldialdehyde/N-acetyl-L-cysteine spectrophotometric assay. *American Journal of Enology and Viticulture*. 49, 125-134

**Edelmann A, Diewok JM (2003).** High-performance liquid chromatography with diamond ATR-FTIR detection for the determination of carbohydrates, alcohols and organic acids in red wine. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 376, 92-97

**Ellis LP, Van Rooyen PC, Du Plessis CS (1985).** Interactions between grape maturity indices and the quality and composition of Chenin blanc and Colombar wines from different localities. *S. Afr. J. Enol. Vitic.* 6, 45-50.

**EN ISO 17025:2005** Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien. Normenausschuss Qualitätsmanagement, Statistik und Zertifizierungsgrundlagen (NQSZ) im DIN.

**Erbslöh Geisenheim, Getränke-Technologie (2001).** Geisenheimer Testkit hefeverwertbarer Stickstoff – ferm N-Wert, Anleitung zur Durchführung der Bestimmung

**Eschenbruch B, Dittrich HH (1986).** Stoffbildung von Essigbakterien in Bezug auf ihre Bedeutung für die Weinqualität. *Zentralblatt Mikrobiologie*. 141, 279-289

**Etzion Y, Linker R (2004).** Determination of Protein Concentration in Raw Milk by Mid-Infrared Fourier Transform Infrared/Attenuated Total Reflectance Spectroscopy. *J. Dairy Science*. 87, 2779-2788

**Evans DG, Scotter CNG (1993).** Determination of the authenticity of orange juice by discriminant analysis of near infrared spectra. *J. Near Infrared Spectrosc.* 1, 33-44

**Fernández K, Agosin E (2007).** Quantitative Analysis of Red Wine Tannins Using Fourier-Transform Mid-Infrared Spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* 55, 7294-7300

**Fernandez-Ahumada E, Garrido-Varo A (2006).** Understanding factors affecting near infrared analysis of potato constituents. *J. Near Infrared Spectrosc.* 14, 27-35

**Fernández-Novales J, López MI (2008).** A feasibility study on the use of a miniature fiber optic NIR spectrometer for the prediction of volumic mass and reducing sugars in white wine fermentations. *Journal of Food Engineering.* 89, 325-329

**Fernández-Novales J, López MI (2009).** Shortwave-near infrared spectroscopy for determination of reducing sugar content during grape ripening, winemaking, and aging of white and red wines. *Food Research International* 42, 285-291

**Flak W, Pilsbacher L (1993).** Die Veränderungen der Säurekomponenten in Weinen aus edelfaulen Trauben. *Mitteilungen Klosterneuburg.* 43, 210-214

**Filipe-Ribeiro L, Mendes-Faia A (2007).** Validation and comparison of analytical methods used to evaluate the nitrogen status of grape juice. *Food Chemistry.* 100, 1272-1277

**Fischer U (1998).** Empirische Erhebungen zum Verständnis von Gärstörungen, 5. Internationales Symposium Innovationen in der Kellerwirtschaft. *Intervitis Interfructa.* 175-184

**Foss (2000).** Bedienungsanweisung WineScan FT 120 Typ 77110 und 77310, Ausgabe 3

**Francioli S, Buxaderas S (1999).** Influence of *Botrytis cinerea* on the Polysaccharide Composition of Xarel.lo Musts and Cava Base Wines. *Am. J. Enol. Vitic.* 50:4, 456-460

**Fukui M, Okuda T (2002).** Changes in Amount of Nitrogenous Compounds from Skins and Seeds of Four Grape Cultivars during Extraction Using Juice- or Fermenting Must-like Model Solutions. *Journal of Wine Research*. 13:3, 203-215

**Garcia-Jares CM, Médina J (1997)** Application of multivariate calibration to the simultaneous routine determination of ethanol, glycerol, fructose, glucose and total residual sugars in botrytized-grape sweet wines by means of near-infrared reflectance spectroscopy. *Fresenius J Anal Chem*. 357, 86-91

**Garde-Cerdan T, Ancin-Azpilicueta C (2007).** Effect of the addition of different quantities of amino acids to nitrogen-deficient must on the formation of esters, alcohols, and acids during wine alcoholic fermentation. *LWT - Food Science and Technology*. 41, 501–510

**Garrido Frenich A, Garcia MD (1999).** PLS and MLR methods in wavelength selection for multicomponent spectrophotometric data: a comparative study. *Quimica Analítica*. 18, 319-327

**Geraudie V, Roger JM, Ferrandis JL (2009).** A revolutionary device for predicting grape maturity based on NIR spectrometry. *FRUTIC 09, 8th Fruit Nut and Vegetable Production Engineering Symposium*. Concepcion, Chile

**González-Caballero V, Pérez-Marín D, López MI (2011).** Optimization of NIR Spectral Data Management for Quality Control of Grape Bunches during On-Vine Ripening. *Sensors*. 11, 6109-6124

**Gottwald W, Wachter G (1997).** IR-Spektroskopie für Anwender. Verlag VCH, Weinheim

**Guggenbichler W, Huck CW (2006).** Near infrared spectroscopy, cluster and multivariate analysis - contribution to wine analysis. *Journal of Food, Agriculture & Environment*. 4:2, 98-106

**Guitart A, Hernandez-Orte P (1999).** Some Observations about the Correlation between the Amino Acid Content of Musts and Wines of the Chardonnay Variety and Their Fermentation Aromas. *Am. J. Enol. Vitic.* 50:3, 253-258

**Gutiérrez A, Burgos JA (2007).** Optimization of an aroma sensor for assessing grape quality for wine making. *Spanish Journal of Agricultural Research.* 5:2, 157-163

**Hageman JA, Streppel M (2003).** Wavelength selection with Tabu Search. *J. Chemometrics.* 17, 427-437

**Hansen PW (1998).** Spectroscopic Analyses on Dairy Products. Ph.D. Thesis. Department of Dairy and Food Science, The Royal Veterinary and Agricultural University Copenhagen, Denmark

**Hansen PW, Van Brakel AS (1999).** Detection of Specific Sugars in Dairy Process Samples Using Multivariate Curve Resolution. *J Dairy Science.* 82, 1351-1360

**He Y, Zhang Y (2005).** Nondestructive Determination of Tomato Fruit Quality Characteristics Using Vis/NIR Spectroscopy Technique. *International Journal of Information Technology.* 11:11, 97-108

**Hernandez-Orte P, Guitart A (1999).** Changes in the Concentration of Amino Acids During the Ripening of *Vitis vinifera* Tempranillo Variety from the Denomination d'Origine Somontano. *Am. J. Enol. Vitic.* 50:2, 144-154

**Hernandez-Orte P, Ibarz MJ (2006).** Addition of amino acids to grape juice of the Merlot variety: Effect on amino acid uptake and aroma generation during alcoholic fermentation. *Food Chemistry.* 98, 300–310

**Herrera J, Guesalaga A (2003).** Shortwave near infrared spectroscopy for non-destructive determination of maturity of wine grapes. *Meas. Sci. Technol.* 14, 689-697

**Heuer C, Luinge HJ (2001).** Determination of Acetone in Cow Milk by Fourier Transform Infrared Spectroscopy for the Detection of Subclinical Ketosis. *J. Dairy Sci.* 84, 575-582

**Hieber M, Patz CD, Dietrich H (2005).** Abschlussbericht des FDW-Projektes "Bestimmung der Traubenqualität unter Berücksichtigung hieraus resultierender Weinqualität mit Hilfe der mittleren Infrarotspektroskopie (FTIR)". Institut für Oenologie und Getränkeforschung, Forschungsanstalt Geisenheim

**Holbach B, Woller R (1976).** Über den Zusammenhang zwischen Botrytisbefall von Trauben und dem Glycerin- sowie Gluconsäuregehalt von Wein. *Wein-Wissenschaft.* 31, 202-212

**Holbach B, Woller R (1978).** Der Gluconsäuregehalt von Wein und seine Beziehung zum Glyceringehalt. *Wein-Wissenschaft.* 33, 114-127

**Horwitz W (1982).** Evaluation of Analytical Methods for Regulation of Foods and Drugs. *Anal. Chem.* 54, 67A-76A

**Horwitz W (1988).** Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method Performance Studies. *Pure Appl. Chem.* 60, 855-864

**Höskuldsson A (2000).** Variable and subset selection in PLS regression. *Chemometrics and intelligent Laboratory Systems.* 55, 23-38

**Hunter JJ, Volschenk CG (2004).** Composition of Sauvignon blanc Grapes as Affected by Pre-véraison Canopy Manipulation and Ripeness Level. *South african journal for enology and viticulture.* 25:1, 13-18

**Igne B, Hurburgh CR (2010).** Local chemometrics for samples and variables: optimizing calibration and standardization processes. *Journal of Chemometrics.* 24, 75-86

**Ikeda T, Kanaya S (2007).** Prediction of Japanese Green Tea Ranking by Fourier Transform Near-Infrared Reflectance Spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.* 55, 9908-9912

**Irudayaraj J, Tewari J (2003).** Monitoring of Organic Acids and Sugars in Fresh and Processed Apple Juice by Fourier Transform Infrared-Attenuated Total Reflection Spectroscopy. *Applied Spectroscopy.* 57:12, 1599-1604

**Jensen PS (2003).** Measurement of trace components in aqueous solutions with near and mid infrared Fourier transform spectroscopy. Doctoral Thesis. Department of Physics, Lund Institute of Technology, Denmark

**Kasemsumran S, Thanapase W (2007).** Feasibility of Near-Infrared Spectroscopy to Detect and to Quantify Adulterants in Cow Milk. *Analytical Sciences.* 23, 907-910

**Kelly JFD, Downey G (2004).** Initial Study of Honey Adulteration by Sugar Solutions Using Midinfrared (MIR) Spectroscopy and Chemometrics. *J. Agric. Food Chem.* 52, 33-39

**Kelly JFD, Downey G (2005).** Detection of Sugar Adulterants in Apple Juice Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Chemometrics. *J. Agric. Food Chem.* 53, 3281-3286

**Ketkar SN, Bzik TJ (2000).** Calibration of Analytical Instruments. Impact of nonconstant Variance in Calibration Data. *Anal. Chem.* 72, 4762-4765

**Kim SS, Rhyu MR (2003).** Authentication of Rice Using Near-Infrared Reflectance Spectroscopy. *Cereal Chem.* 80:3, 346-349

**Kim Y, Singh M (2007).** Near-infrared spectroscopic analysis of macronutrients and energy in homogenized meals. *Food Chemistry.* 105, 1248-1255

**Koehler FW, Small GW (2000).** Calibration Transfer Algorithm for Automated Qualitative Analysis by Passive Fourier Transform Infrared Spectrometry. *Anal. Chem.* 72, 1690-1698

**Kos G, Lohninger H (2003).** Development of a Method for the Determination of Fusarium Fungi on Corn Using Mid-Infrared Spectroscopy with Attenuated Total Reflection and Chemometrics. *Anal. Chem.* 75, 1211-1217

**Košir IJ, Kidri J (2002).** Use of modern nuclear magnetic resonance spectroscopy in wine analysis: determination of minor compounds. *Analytica Chimica Acta.* 458, 77-84

**Kramer R (1998).** Chemometric Techniques for Quantitative Analysis. Marcel Dekker Inc. New York

**Lachenmeier DW, Richling E (2005).** Multivariate Analysis of FTIR and Ion Chromatographic Data for the Quality Control of Tequila. *J. Agric. Food Chem.* 53, 2151-2157

**Lachenmeier DW (2007).** Rapid quality control of spirit drinks and beer using multivariate data analysis of Fourier transform infrared spectra. *Food Chemistry.* 101, 825-832

**Lamikanra O, Kassa AK (1999).** Changes in the Free Amino Acid Composition with Maturity of the Noble Cultivar of *Vitis rotundifolia* Michx. Grape. *J. Agric. Food Chem.* 47, 4837-4841

**Linsenmeier A, Löhnertz O, Schubert S (2004).** Effect of different N fertilization of vine on the tryptophan, free and total indole-3-acetic acid concentrations. *Vitis* 43:4, 157-162

**Linsenmeier A, Rauhut D (2006).** Einfluss unterschiedlicher Stickstoffversorgung auf Aromastoffgehalte und Aromaqualität von Weinen der Rebsorte Riesling. *Mitteilungen Klosterneuburg.* 56, 84-93

**Linsenmeier A (2007a).** Einfluss der Stickstoffversorgung der Rebe (*Vitis vinifera* L. cv. Riesling) auf den untypischen Alterungston. *Geisenheimer Berichte*. 60

**Linsenmeier A, Rauhut D, Kürbel H (2007b).** Ambivalence of the influence of nitrogen supply on o-aminoacetophenone in 'Riesling' wine. *Vitis* 46:2, 91-97

**Liu Y, Ying Y (2006).** Comparison of the HPLC Method and FT-NIR Analysis for Quantification of Glucose, Fructose, and Sucrose in Intact Apple Fruits. *J. Agric. Food Chem.* 54, 2810-2815

**Liu F, He Y (2008).** Determination of effective wavelengths for discrimination of fruit vinegars using near infrared spectroscopy and multivariate analysis. *Analytica Chimica Acta*. 615, 10-17

**Liu L, Cozzolino D (2008a).** Preliminary study on the application of visible–near infrared spectroscopy and chemometrics to classify Riesling wines from different countries. *Food Chemistry*.106, 781-786

**Lochner E (2006).** The evaluation of Fourier Transform Infrared Spectroscopy for the determination of total phenolics and total anthocyanins concentration of grapes. MSc. Thesis. Stellenbosch University, South Africa

**Löhnertz O, Schultz HR, Hünnecke B (2002).** Weinbauliche Maßnahmen zur Vermeidung von UTA. *Internat. Oenolog. Symposium. Int. Vereinigung f. Oenol., Betriebsführung und Weinmarketing e.V.* Montpellier/ Frankreich 10.-12. Juni 2002, 215-228

**Long DS, Engel RE (2008).** Measuring Grain Protein Concentration with In-line Near Infrared Reflectance Spectroscopy. *Agronomy Journal*. 100:2, 247-252

**Lorenz H (1978).** Mögliche Ursachen von Gär- und Geschmacksbeeinflussungen bei Wein. *Der Deutsche Weinbau*. 13, 504-514

**Lu R (2001).** Predicting firmness and sugar content of sweet cherries using near-infrared diffuse reflectance spectroscopy. *Transactions of the ASAE*. 44:5, 1265-1271.

**Lu HS, Xu HR (2006).** Application Fourier transform near infrared spectrometer in rapid estimation of soluble solids content of intact citrus fruits. *J Zhejiang Univ Science B*. 7:10, 794-799

**Malherbe S (2007).** Industry-wide assessment and characterisation of problem fermentations. MSc. Thesis. Stellenbosch University, South Africa

**Malherbe S, Bauer FF, Du Toit M (2007a).** Understanding Problem Fermentations – A Review. *S. Afr. J. Enol. Vitic.* 28:2, 169-186

**Manley M, van Zyl A (2001).** The Evaluation of the Applicability of Fourier Transform Near-Infrared Spectroscopy in the measurement of Analytical Parameters in Must and Wine. *S. Afr. J. Enol. Vitic.* 22:2, 93-100

**Martinez De Toda F, Tardaguila J, Sancha JC (2007).** Estimation of grape quality in vineyards using a new viticultural index. *Agriculture*. 46:4, 168-173

**Martinez I, Aursand M (2003).** Destructive and non-destructive analytical techniques for authentication and composition analyses of foodstuffs. *Trends in Food Science & Technology*. 14, 489-498

**Matissek R, Schnepel FM (1992).** Lebensmittelanalytik, 2. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York

**Mazarevica G, Diework J (2004).** Online Fermentation Monitoring by Mid-Infrared Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*. 58:7, 804-810

**Mendez MP, Cleary M (2008).** Understanding Extended Berry Maturation: Implications of Fruit Sugar Content on Aroma Precursors and Green Aromas in Red

Wine Grapes. *Proceedings of the 2nd Annual National Viticulture Research Conference*. University of California, Davis. July 9–11 2008, 54-55

**Micklander E (2004)**. Quantitative, Qualitative and Exploratory Analysis of Food using Spectroscopy and Chemometrics. Ph.D. Thesis. Department of Food Science, The Royal Veterinary and Agricultural University, Copenhagen, Denmark

**Moreira JL, Marcos AM (2002)**. Proficiency test on FTIR Wine analysis. *Ciencia Tec. Vitiv.* 17:2, 41-51

**Moreira N, Mendes F (2002)**. Volatile sulphur compounds in wines related to yeast metabolism and nitrogen composition of grape musts. *Analytica Chimica Acta* 458, 157-167

**Moreira JL, Santos L (2004)**. Spectroscopic interferences in Fourier transform infrared wine analysis. *Analytica Chimica Acta.* 513, 263-268

**Muik B, Edelmann A (2002)**. Determination of yeast assimilable nitrogen content in wine fermentations by sequential injection analysis with spectrophotometric detection. *Anal. Bioanal. Chem.* 374, 167-172

**Mundy DC, Beresford RM (2007)**. Susceptibility of grapes to *Botrytis cinerea* in relation to berry nitrogen and sugar concentration. *New Zealand Plant Protection.* 60, 123-127

**Mundy DC (2008)**. A review of the direct and indirect effects of nitrogen on botrytis bunch rot in wine grapes. *New Zealand Plant Protection.* 61, 306-310

**Munoz-Olivas R (2004)**. Screening analysis: an overview of methods applied to environmental, clinical and food analyses. *Trends in Analytical Chemistry.* 23:3, 203-216

**Nieuwoudt HH, Prior B (2004).** Principal Component Analysis Applied to Fourier Transform Infrared Spectroscopy for the Design of Calibration Sets for Glycerol Prediction Models in Wine and for the Detection and Classification of Outlier Samples *J. Agric. Food Chem.* 52, 3726-3735

**Nieuwoudt HH, Pretorius IS (2006).** Rapid screening of the fermentation profiles of wine yeasts by Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of Microbiological Methods.* 67, 248–256

**Oberreuter H, Brodbeck A (2003).** Fourier-transform infrared (FT–IR) spectroscopy is a promising tool for monitoring the population dynamics of microorganisms in food stuff. *Eur Food Res Technol.* 216, 434-439

**Ohnsmann J, Quintas G (2002).** Determination of caffeine in teat samples by Fourier transform infrared spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 347, 561-565

**OIV (2005).** Compendium of international analysis of methods - Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (technical report). *Resolution Oeno.* 8/2005

**Ollat N, Diakou-Verdin P (2002).** Grape Berry developmet: a review. *J. Int. Sci. Vigne Vin.* 36, 109-131

**Osborne G (2000).** Near infrared spectroscopy in food analysis. *Encyclopedia of Analytical Chemistry.* ED. R.A. Meyers. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK.

**Otto M (1997).** Chemometrie. 1. Auflage. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim

**Palma M, Barroso CG (2002).** Application of FT-IR spectroscopy to the characterisation and classification of wines, brandies and other distilled drinks *Talanta.* 58, 265-271

**Palotta U, Castellari M (1998).** Effects of Botrytis cinerea on Must Composition of three Italian Grape Varieties. *Viticulture Enol. Sci.* 53, 32-36

**Papargyriou E (2003).** Veränderung von glykosidisch gebundenen Sekundärmetaboliten bei *Vitis vinifera* L. (cv. Gewürztraminer und Riesling) in Zusammenhang mit Traubenreife, Weinbereitung und Weinlagerung. PhD Thesis. Justus-Liebig-Universität Giessen.

**Patz CD (2000).** Die Fourier Transform Infrarotspektroskopie – eine revolutionäre Methode für die Qualitätskontrolle. *Der Deutsche Weinbau*.16:18, 30-33

**Patz CD, Hieber M (2004).** Objektive Bestimmung der Traubenqualität mittels FT MIR. *Der Oenologe*. 7, 51-52

**Patz CD, Blieke A (2004).** Application of FT-MIR spectrometry in wine analysis. *Analytica Chimica Acta*. 513, 81-89

**Patz CD, Dietrich H (2005).** Automatische Bestimmung der Traubenqualität. *Der Deutsche Weinbau*. 14, 16-22

**Patz CD, Dietrich H (2006).** Untersuchung von Apfelsäften mit Hilfe der mittleren Infrarotspektroskopie. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*. 102:6, 268-281

**Peyrot des Gachons C, Van Leeuwen C (2005).** Influence of water and nitrogen deficit on fruit ripening and aroma potential of *Vitis vinifera* L cv Sauvignon blanc in field conditions. *J Sci Food Agric*. 85, 73-85

**Picinelli Lobo A, Valles BS (2006).** Calibration models for routine analysis of cider by mid-infrared spectroscopy. *LWT*. 39, 1026-1032

**Picque D, Lieben P (2006).** Discrimination of Cognacs and Other Distilled Drinks by Mid-infrared Spectroscopy. *J. Agric. Food Chem*. 54, 5220-5226

**Pillonel L, Luginbühl W (2003).** Analytical methods for the determination of the geographic origin of Emmental cheese: mid- and near-infrared spectroscopy. *Eur. Food Res. Technol*. 216,174-178

**Prado BM, Kim S (2005).** Differentiation of Carbohydrate Gums and Mixtures Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Chemometrics. *J. Agric. Food Chem.* 53, 2823-2829

**Prevolnik M, Candek-Potokar M (2004).** Ability of NIR spectroscopy to predict meat chemical composition and quality – a review. *Czech J. Anim. Sci.* 49:11, 500-510

**Rapp A, Reuther KH (1971).** Der Gehalt an freien Aminosäuren in Traubenmosten von gesunden und edelfaulen Beeren verschiedener Rebsorten. *Vitis.* 10, 51-58

**Ratcliffe M, Panozzo JF (1999).** The Application of Near Infrared Spectroscopy to Evaluate Malting Quality. *Near Infrared Spectroscopy.* 105:2, 85-88

**Redl H, Kobler A (1991).** Quantitative Veränderungen von Traubeninhaltsstoffen bei klassifizierter Botrytis- Sauerfäule. *Mitteilungen Klosterneuburg.* 41, 177-185

**Redl H (2001).** Most- und Weininhaltsstoffe in Abhängigkeit von den eingesetzten Fungiziden und der Intensität des Traubenbefalls durch Oidium und Botrytis. *Der Winzer.* 57, 11-18

**Ristow R (2003).** Laborvergleichsuntersuchungen - Allgemeine Regeln und Verfahrensweisen. Deutsch Weinanalytiker E.V. Verband der amtlich zugelassenen Weinlaboratorien

**Ristow R (2012).** Laborvergleichsuntersuchung 2012. Deutsch Weinanalytiker E.V. Verband der amtlich zugelassenen Weinlaboratorien

**Ritthiruangdej P, Kasemsumran S (2005).** Determination of total nitrogen content, pH, density, refractive index, and brix in Thai fish sauces and their classification by near-infrared spectroscopy with searching combination moving window partial least squares. *Analyst.* 130, 1439-1445

**Robinson SP, Davies C (2000).** Molecular biology of grape berry ripening. *Australian Journal of Grape and Wine Research.* 6, 175-188

**Rodriguez-Saona LE, Koca N (2006).** Rapid Determination of Swiss Cheese Composition by Fourier Transform Infrared/Attenuated Total Reflectance Spectroscopy. *J. Dairy Sci.* 89, 1407-1412

**Röck F, Barsan N (2008).** Electronic Nose: Current Status and Future Trends. *Chem. Rev.* 108, 705-725

**Ruzickova J, Sustova K (2006).** Determination of selected parameters of quality of the dairy products by NIR spectroscopy. *Czech J. Food Sci.* 24, 255-260.

**Saiz-Abajo MJ, Gonzalez-Saiz JM (2004).** Classification of Wine and Alcohol Vinegar Samples Based on Near-Infrared Spectroscopy. Feasibility Study on the Detection of Adulterated Vinegar Samples. *J. Agric. Food Chem.* 52, 7711-7719

**Schaller K (2005).** Proline accumulation in grapevine berries during growth and development - Is it a quality indicator? *Bulletin de l'OIV.* 78, 321-333

**Schindler R, Vonach R (1998).** A Rapid automated method for wine analysis based upon sequential injection (SI)-FTIR spectrometry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry.* 362, 130-136

**Schindler R, Watkins M (1998a).** Automated Multivariate Calibration in sequential Injection-Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Sugar Analysis. *Analytical Chemistry.* 70, 226-231

**Schneider R, Charrier F (2004).** Rapid analysis of grape aroma glycoconjugates using Fourier-transform infrared spectrometry and chemometric techniques. *Analytica Chimica Acta.* 513, 91-96

**Segundo MA, Lima JLFC (2004).** Automatic flow systems based on sequential injection analysis for routine determinations in wines. *Analytica Chimica Acta.* 513, 3-

**Serban S, Danet AF (2004).** Rapid and Sensitive Automated Method for Glucose Monitoring in Wine Processing. *J. Agric. Food Chem.* 52, 5588-5592

**Sinelli N, Cosio MS (2007).** Preliminary study on application of mid infrared spectroscopy for the evaluation of the virgin olive oil "freshness". *Analytica Chimica Acta.* 598, 128-134

**Sivakesava S, Irudayaraj J (2002).** Rapid Determination of Tetracycline in Milk by FT-MIR and FT-NIR Spectroscopy. *J. Dairy Science.* 85, 487-493

**Sivakesava S, Irudayaraj J (2002a).** Classification of simple and complex sugar adulterants in honey by mid-infrared spectroscopy. *International Journal of Food Science and Technology.* 37, 351-360

**Smyth HE, Cozzolino D (2008).** Near infrared spectroscopy as a rapid tool to measure volatile aroma compounds in Riesling wine: possibilities and limits. *Anal Bioanal Chem.* 390, 1911-1916

**Sorensen LK, Lund M (2002).** Accuracy of Fourier transform infrared spectrometry in determination of casein in dairy cows milk. *Journal of Dairy Research.* 70, 445-452

**Sponholz WR, Dittrich HH (1985).** Über die Herkunft von Gluconsäure, 2- und 5-Oxogluconsäure sowie Glucuron- und Galacturonsäure in Mosten und Weinen. *Vitis.* 24, 51-60

**Sponholz WR, Dittrich HH (1987).** Die Veränderungen von Most-Inhaltsstoffen durch *Botrytis cinerea* in edelfaulen Traubenbeeren definierter Auslese-Stadien. *Wein-Wissenschaft.* 42:26, 266-284

**Sponholz WR, Hühn T (1997).** Mögliche Einflüsse weinbaulicher Parameter auf die Ausbildung des untypischen Alterungstones bei Rieslingweinen. *Vitic. Enol. Sci.* 52:1, 41-50

**Stines AP, Naylor DJ (1999).** Proline Accumulation in Developing Grapevine Fruit Occurs Independently of Changes in the Levels of  $\delta$ -1-Pyrroline-5-Carboxylate Synthetase mRNA or Protein. *Plant Physiology*. 120, 923-931

**Sun DW (2009).** Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control. 1. Auflage. Academic Press, Amsterdam

**Sustova K, Ruzickova J (2007).** Application of FT near spectroscopy for determination of true protein and casein in milk. *Czech J. Anim. Sci.* 52:9, 284-291

**Tarantilis PA, Troianou VE (2008).** Differentiation of Greek red wines on the basis of grape variety using attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. *Food Chemistry*. 111, 192-196

**Taverniers I, De Loose M (2004).** Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance. *Trends in Analytical Chemistry*. 23:8, 535-552

**Thompson M, Ellison S LR, Wood R (2006).** The International Harmonized Protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 78;1, 145-196

**Tian HQ, Ying YB (2007).** Measurement of soluble solids content in watermelon by Vis/NIR diffuse transmittance technique. *J Zhejiang Univ Sci B.* 8:2, 105-110

**Torija MJ, Beltran G, Novo M (2003).** Effect of Organic Acids and Nitrogen Source on Alcoholic Fermentation: Study of Their Buffering Capacity. *J. Agric. Food Chem.* 51:4, 916-922

**Troost G (1980).** Technologie des Weines. 5. Auflage. Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart

**Urbano-Cuadrado M, Luque de Castro MD (2004).** Near infrared reflectance spectroscopy and multivariate analysis in enology Determination or screening of fifteen parameters in different types of wines. *Analytica Chimica Acta*. 527, 81-88

**Urbano-Cuadrado M, Luque de Castro MD (2005).** Comparison and joint use of near infrared spectroscopy and Fourier transform mid infrared spectroscopy for the determination of wine parameters. *Talanta*. 66, 218-224

**Urtubia A, Perez-Corres JR (2004).** Monitoring large scale wine fermentations with infrared spectroscopy. *Talanta*. 64, 778-764

**Urtubia A, Perez-Correa JR (2008).** Exploring the applicability of MIR spectroscopy to detect early indications of wine fermentation problems. *Food Control*. 19, 382-388

**Van der Heyden Y, Smeyers-Verbeke J (2007).** Set-up and evaluation of interlaboratory studies. *Journal of Chromatography A*. 1158, 158–167

**van Schalkwyk H, Archer E (2000).** Determining optimum ripeness in wine grapes. Wynboer Tegnies. Veröffentlicht auf <http://www.wynboer.co.za/recentarticles/0500optimum.php3>, abgerufen 03/01/2010

**Versari A, Parpinello GP (2008).** Determination of Grape Quality at Harvest Using Fourier-Transform Mid-Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis. *Am. J. Enol. Vitic.* 59:3, 317-322

**Wachter HKJ, Patz CD, Blieke A, Ristow R (2004).** Ringversuch zur Wirksamkeit einer Slope-Intercept-Korrektur bei der Bestimmung von Weininhaltsstoffen mittels Fourier-Transform-Infrarotspektrometrie (FTIR)

**Watson B, McDaniel M (2001).** Manipulating Soil Moisture and Nitrogen Availability to Improve Fermentation Behaviour and Wine Quality, Part 2. *Oregon State University Research Progress Reports 2000-2001*.

**Welle R, Greten W (2005).** Application of near infrared spectroscopy on-combine in corn grain breeding. *J. Near Infrared Spectrosc.* 13, 69-75

**Wilson AD, Baietto M (2009).** Applications and Advances in Electronic-Nose Technologies. *Sensors.* 9, 5099-5148

**Wu D, Feng S (2007).** Short-Wave Near-Infrared Spectroscopy of Milk Powder for Brand Identification and Component Analysis. *J. Dairy Sci.* 91, 939-949

**Yeh TF, Yamada T (2005).** Rapid Screening of Wood Chemical Component Variations Using Transmittance Near-Infrared Spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.* 53, 3328-3332

**Yokotsuka K, Fukui M (2002).** Changes in Nitrogen Compounds in Berries of Six Grape Cultivars during Ripening over Two Years. *Am. J. Enol. Vitic.* 53:1, 69-77

**Yozgatli HP (2002).** Unsicherheitsbilanzen in der quantitativen FT-IR-Spektroskopie. Ph.D. Thesis. Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Humboldt-Universität Berlin

**Weingeseztz** in der Fassung der Bekanntmachung vom 18. Januar 2011 (BGBl. I S. 66)

**Wesley IJ, Osborne BG, Anderssen RS, Delwiche SR (2003).** Chemometric Localization Approach to NIR Measurement of Apparent Amylose Content of Ground Wheat. *Cereal Chem.* 80:4, 462-467

**Wittrup C, Norgaard L (1998).** Rapid Near Infrared Spectroscopic Screening of Chemical Parameters in Semi-hard Cheese Using Chemometrics. *J. Dairy Sci.* 81,1803-1809

**Würdig G, Woller R (1989).** Chemie des Weines. Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart

**Zoecklein BW, Jasinski Y (1998).** Effect of Fermentation, Aging, and Aging sur Lie on Total and Phenol-Free Riesling (*Vitis vinifera* L.) Glycosides. *Journal of Food Composition and analysis*. 11, 240-248

**Zoecklein BW, Douglas LS (2000).** Evaluation of the Phenol-Free Glycosyl-Glucose Determination. *Am. J. Enol. Vitic.* 51:4, 420-423

**Zoecklein BW (2001).** Grape Sampling and Maturity Evaluation for Growers. *Vintners Corner*. 16;1

## 9.5 Eigene Publikationen

**Berger T (2002).** Erstellung eines Botrytis- Index mittels FTIR (Fourier Transform IR). Diplomarbeit. Staatliche Lehr- und Forschungsanstalt für Landwirtschaft, Weinbau und Gartenbau Neustadt an der Weinstrasse, Fachbereich Chemie/ Fachrichtung Lebensmittelchemie und Umwelttoxikologie der Universität Kaiserslautern.

**Berger T, Fischer U (2004).** Gerechtere Preise dank FT-MIR Analyse. *Proceedings 49. Internationale Fachtagung Oenologie, Weinbau und Getränketechnologie*, Geisenheim. 107-114

**Berger T, Fischer U (2004).** Bestimmung der Traubenqualität mit Fourier Transform Mittel Infra Rot (FT - MIR) Spektroskopie. *Proceedings 33. Deutscher Lebensmittelchemikertag*. 81

**Berger T, Fischer U (2005).** Rasche Bestimmung der Traubenzusammensetzung mittels FT-MIR Spektrometrie. *GIT Labor- Fachzeitschrift*. 49:2, 106-110

**Berger T, Fischer U (2005).** Determination of grape Quality by FT-MIR Spectrometry. *Proceedings of the 14th International Enology Symposium*, 8-12 May. 2005, Porto Carras, Chalkidiki, Greece. 487-502

**Berger T, Fischer U (2005).** Bestimmung der Mostinhaltsstoffe mit FT-MIR Spektrometrie. *Das Deutsche Weinmagazin*. 14, 31-34

**Berger T, Fischer U (2005).** FT-MIR Spektrometrie - Nachweis des hefeverwertbaren Stickstoffs. *Das Deutsche Weinmagazin*. 20, 28-33

**Fischer U, Berger T (2006).** Objektive Bestimmung der Traubengesundheit. *Der Deutsche Weinbau*. 13, 16-19

**Fischer U, Berger T (2008).** Implementation of FT-MIR in wineries to measure grape composition. *Am. J. Enol. Vitic.* 59:3, 332A

#### **Vorträge und Posterpräsentationen**

**Berger T, Fischer U.** FTIR-GrapeScan Konzept: Erfahrungsbericht 2003, Umsetzung im Qualitätsmanagement. GENO Stuttgart, 01.04.04

**Fischer U, Berger T.** GrapeScan G concept 2003/ – validation during the 2003 vintage and tasks in quality management – L'innovazione per il vino programm of VinIdeaNet in St. Stefano, Piemont, Italien am 31.06.2004

**Fischer U, Berger T.** GrapeScan G concept 2003/ – validation during the 2003 vintage and tasks in quality management – L'innovazione per il vino programm of VinIdeaNet in San Casciano in Toscana, Italien am 01.07.2004

**Fischer U, Berger T.** GrapeScan G concept 2003/ – validation during the 2003 vintage and tasks in quality management – L'innovazione per il vino programm of VinIdeaNet in Padua in Veneto, Italien am 02.07.2004

**Berger T (2004).** Grenzen und Perspektiven der FourierTransform- Mittelinfrarot (FT-MIR) Analytik. Erster Erfahrungsbericht 2004 - 2.Anwendertreffen FT-MIR, Maikammer, 30.11.2004

**Berger T (2004).** Bestimmung der Traubenqualität mit Fourier Transform – Mittel Infra Rot (FT - MIR) Spektroskopie. 33. Deutscher Lebensmittelchemikertag, 13. - 15. September 2004, Bonn

**Berger T, Fischer U (2004).** Gerechtere Preise dank FT-MIR Analyse. 49. *internationale Fachtagung Oenologie, Weinbau und Getränketechnologie*, 30./31. Mai 2005, Geisenheim.

**Berger T (2005).** Qualitätskontrolle mittels FourierTransform- Mittelinfrarot (FT-MIR) Analytik – Informationsabend für Winzer, Heuchelheim-Klingen, 07.01.2005

**Berger T (2005).** Beurteilung des Gesundheitszustandes des Lesezugs mit Fourier Transform-Mittelinfrarot (FT-MIR) Analytik - 58. Pfälzer Weinbautage, Neustadt, 14.01.2005

**Berger T (2005).** FT-MIR: Reif für die Traubengeldauszahlung? Stand der Entwicklungen - Aktuelles für Kellermeister und Qualitätsmanagementbeauftragte in Winzergenossenschaften , Neustadt, 02.02.2005

**Berger T (2005).** Beurteilung des Gesundheitszustandes des Lesezugs mit FT-MIR - 3. Anwendertreffen Weinanalytik, Neustadt, 11.02.2005

**Berger T, Fischer U (2005).** Determination of grape Quality by FT-MIR Spectrometry. *14th International Enology Symposium*, 8-12 May. 2005, Porto Carras, Chalkidiki, Greece.

**Berger T (2005).** Determination of grape quality by Fourier- Transform- Middle-Infrared- (FT-MIR)-Spectrometry Thomas Berger, Ulrich Fischer. In *Vino Analytica Scientia*. 7-9 July 2005, Montpellier, France

## 9.6 Lebenslauf

### Schulische Ausbildung

1982 – 1986 Grundschule Dohr

1986 – 1988 Gemeinsame Orientierungsstufe der Realschule Cochem

1988 – 1995 Martin von Cochem Gymnasium,

Abschluss: allg. Hochschulreife

### Wehrdienst

1995 – 1996 Wehrdienst als Sanitätssoldat am ZInstSanBW Koblenz

### Hochschulausbildung

10/1996 – 09/1999 Grundstudium der Lebensmittelchemie an der Rheinischen Friedrich- Wilhelms- Universität Bonn

10/1999 – 09/2001 Hauptstudium der Lebensmittelchemie an der Technischen Hochschule Kaiserslautern

Abschluss: Diplom/ 1. Staatsprüfung

10/2001 – 04/2002 Staatliche Lehr- und Forschungsanstalt (SLFA) für Weinbau und Gartenbau, Neustadt an der Weinstrasse/D

Diplomarbeit: „Erstellung eines Botrytis-Index auf Basis der FT-IR Analytik“

10/2002 – 09/2005 Promotion am DLR Rheinpfalz (ehemalige SLFA) in Neustadt an der Weinstrasse zum Thema FT-IR Analytik

### Berufserfahrung

Seit 10/2005 Glock Health GmbH, wissenschaftlich/technischer Leiter, Prokurist