

**Andrea Jurek**

**DER EINFLUSS DER VINIFIKATION AUF DAS AROMA DER  
ROTWEINSORTEN BLAUFRÄNKISCH UND ZWEIGELT**

**MASTERARBEIT**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Diplom-Ingenieurs

der Studienrichtung Biotechnologie  
erreicht an der

Technischen Universität Graz



Unter der Betreuung von  
Ao. Univ. Prof. Dr. Erich Leitner  
Institut für Analytische Chemie und Lebensmittelchemie  
Arbeitsgruppe für Lebensmittelchemie und Humansensorik  
Technische Universität Graz

Im Zeitraum von Jänner 2010 bis November 2010

Deutsche Fassung:  
Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008  
Genehmigung des Senates am 1.12.2008

## EIDESSTÄTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am .....

.....  
(Unterschrift)

Englische Fassung:

## STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....

date

.....

(signature)



In Gedenken an Oma Opa

---

Allen voran möchte ich mich bei Herrn Ao. Univ. Prof. Dr. Erich Leitner für die kompetente Betreuung während meiner Masterarbeit, sowie für deren Begutachtung und Korrektur bedanken.

Des Weiteren gilt mein Dank all jenen Personen die mich bei der Detection Frequency unterstützt haben, sowie den Mitgliedern des Sensorikpanels ohne deren Unterstützung eine Durchführung der Analysen nicht möglich gewesen wäre.

Besonders möchte ich mich bei Frau Dr. Helene Hopfer, Frau Dr. Eva Schrampf und Frau DI Lisa-Maria Zefferer für ihre große Hilfestellung bei der Durchführung der Analysen bedanken.

Mein Dank gilt auch den Mitgliedern der Arbeitsgruppe für Lebensmittelchemie und Humansensorik für ihre Hilfsbereitschaft, die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden für ihre geduldige und verständnisvolle Unterstützung bedanken.

## Kurzfassung

Die chemische Zusammensetzung eines Weines wird von vielen Faktoren wie Rebsorte, Boden, Klima und vor allem der Vinifikation beeinflusst. Der Einfluss der Vinifikation wurde anhand von Weinen der Sorte Blaufränkisch und Zweigelt des Jahrganges 2006 ermittelt.

Zur Erstellung der charakteristischen Aromaprofile wurden die Weine einer Flüssig-Flüssig-Extraktion (LLE) mit Dichlormethan, sowie einer Festphasenmikroextraktion (SPME) mit einer DVB/Carboxen/PDMS Faser unterzogen. Anhand von nachfolgenden gaschromatographisch-massenspektrometrischen Messungen konnten 49 aromaaktive Verbindungen im Falle der LLE und 48 Verbindungen im Falle der SPME identifiziert werden.

Die Relevanz der aromaaktiven Verbindungen im Hinblick auf das Gesamtaroma wurde anhand der Gaschromatographie-Olfaktometrie in Form der Detection Frequency ermittelt.

Neben der Erstellung der Aromaprofile der einzelnen Weine erfolgte eine Charakterisierung durch Bestimmung des Anthocyanmusters mittels High Performance Liquid Chromatography (HPLC).

Allgemeine und spezifische Qualitätsparameter wie Alkoholgehalt, Farbton, Farbdichte, Gehalt an zugesetztem SO<sub>2</sub> und das chemische Alter wurden durch UV-Vis-Spektrometrie und Vermessung der Weine mittels Alcolyzer bestimmt. Auffallend waren dabei die unterschiedliche Alterung, sowie hohe Schwankungen bei der SO<sub>2</sub>-Konzentration.

Zur Differenzierung der Sorten wurden die Datensätze aller durchgeführten Analysen einer multivariaten Datenanalyse unterzogen. Diese erfolgte anhand der Statistikprogramme The Unscrambler<sup>®</sup> und MasStat<sup>®</sup>. Eine eindeutige Unterscheidung der Sorten wurde nur bei den mittels GC-MS ermittelten Daten der Aromafraktion erreicht.

Der große Einfluss der Vinifikation konnte deutlich anhand der sensorischen Analyse dargestellt werden, bei der sich alle Weine einer Sorte signifikant voneinander unterscheiden.

Da diese Arbeit Teil eines mehrjährigen Forschungsprojektes war, bei dem die selben Weine der Jahrgänge 2004 und 2005 in bereits abgeschlossenen Arbeiten charakterisiert wurden, erfolgte ein Vergleich der mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie ermittelten Daten aller Jahrgänge. Die einzelnen Jahrgänge konnten dabei deutlich unterschieden werden.

## Abstract

The chemical composition of wine is affected by the grape variety, the soil, the climate and particularly by the procedures of vinification. The influence of the vinification was ascertained by the means of the cultivars “Blaufränkisch” and “Zweigelt” of the vintage 2006.

For the compilation of the characteristic aromaprofiles, the wines underwent a liquid-liquid extraction (LLE), using dichlormethan as solvent, as well as a solid phase microextraction using a DVB/Carboxen/PDMS fiber. Subsequent analysis with gaschromatography mass-spectrometry (GC-MS) allowed the identification of 49 aromaactive compounds on the basis of LLE and 48 compounds on the basis of SPME.

Having regard to the all-up aroma, the impact of the aromaactive compounds was evaluated by the means of gaschromatography-olfactometry (GC-O) in form of detection frequency.

In addition to the compilation of the aromaprofiles the wines were characterized by the determination of their anthocyanin fingerprint using high performance liquid chromatography (HPLC).

General and specific quality parameters like alcoholic strength, colour tint, colour density, content of added SO<sub>2</sub> and chemical age were ascertained by UV-Vis-spectroscopy and measurement of the wine samples with the Alcolyzer<sup>®</sup>. Differences concerning the chemical age and variabilities in the concentration of SO<sub>2</sub> were remarkable.

A differentiation of the cultivars was realized by multivariate data analysis, using the datasets of the various experiments. For these statistical analysis the software packages The Unscrambler<sup>®</sup> and MasStat<sup>®</sup> were used. A clear distinction of the cultivars was only achieved by analyzing the data determined by gaschromatography mass-spectrometry.

Sensory analysis showed the tremendous influence of the vinification process, since all wines of one variety show significant differences.

Due to this work is part of a perennial project concerning the characterization of wines of the cultivars “Blaufränkisch” and “Zweigelt” of the vintages 2004, 2005 and 2006, eventually a comparison of the different vintages was realized. Statistical comparison of the different data sets obtained by gaschromatography mass-spectroscopy showed a clear distinction of the different vintages.

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	15
<b>2</b>	<b>Weinerzeugung</b> .....	16
2.1	Präfermentative Prozesse .....	17
2.1.1	Entstielen.....	17
2.1.2	Einmaischen .....	17
2.1.3	Schwefeln .....	18
2.2	Gärung.....	19
2.2.1	Art der Gärung.....	22
2.2.2	Einfluss der Temperatur auf die Gärung .....	24
2.3	Postfermentative Prozesse.....	25
2.3.1	Pressen des Weines.....	25
2.3.2	Reifung des Weines.....	26
2.4	Malolaktische Fermentation.....	27
<b>3</b>	<b>Einfluss von Mikroorganismen auf das Weinaroma</b> .....	30
3.1	Einfluss von Hefen auf das Weinaroma.....	30
3.2	Einfluss von Bakterien auf das Weinaroma .....	31
3.3	Einfluss von Mikroorganismen auf flüchtige Aromastoffe.....	32
3.3.1	Einfluss von Mikroorganismen auf die Bildung höherer Alkohole .....	32
3.3.2	Einfluss von Mikroorganismen auf die Bildung von Säuren .....	33
3.3.3	Einfluss von Mikroorganismen auf die Bildung von Estern .....	34
3.3.4	Einfluss von Mikroorganismen auf die Bildung von Carbonylverbindungen..	35
3.3.5	Einfluss von Mikroorganismen auf die Bildung von Phenolen .....	36
3.3.6	Einfluss von Mikroorganismen auf die Bildung von Schwefelverbindungen..	37
3.3.7	Einfluss von Mikroorganismen auf die Bildung von Terpenen .....	37
<b>4</b>	<b>Methoden</b> .....	39
4.1	Probenvorbereitung.....	39
4.1.1	Flüssig-Flüssig Extraktion (LLE) .....	40
4.1.2	Festphasenmikroextraktion (SPME).....	41
4.2	Gaschromatographie (GC) .....	43
4.2.1	Aufbau einer GC Apparatur.....	43
4.2.1.1	<i>Gasversorgung</i> .....	44
4.2.1.2	<i>Injektor</i> .....	45
4.2.1.3	<i>Säulenofen und Trennsäule</i> .....	46
4.2.1.4	<i>Detektor</i> .....	50
4.2.2	Kenngrößen der Chromatographie.....	54

4.3	Gaschromatographie-Olfaktometrie (GC-O) .....	57
4.4	High Performance Liquid Chromatography (HPLC) .....	61
4.4.1	Aufbau einer HPLC Apparatur .....	61
4.4.1.1	<i>Mobile Phase</i> .....	62
4.4.1.2	<i>Pumpe</i> .....	62
4.4.1.3	<i>Probenaufgabesystem</i> .....	62
4.4.1.4	<i>Trennsäule mit stationärer Phase</i> .....	63
4.4.1.5	<i>Detektor</i> .....	63
4.5	UV-Vis-Spektroskopie .....	64
4.6	Sensorische Analysen .....	65
4.6.1	Anforderungen an die Prüfpersonen .....	66
4.6.2	Anforderungen an den Prüfraum .....	67
4.6.3	Probenvorbereitung .....	67
4.6.4	Prüfverfahren .....	68
<b>5</b>	<b>Die Proben</b> .....	<b>71</b>
<b>6</b>	<b>Durchführung der Arbeiten</b> .....	<b>73</b>
6.1	Probenvorbereitung mittels Flüssig-Flüssig Extraktion .....	73
6.2	GC-MS der Flüssigextrakte .....	74
6.3	Probenvorbereitung und GC-MS mittels Solid Phase Microextraction (SPME) .....	75
6.4	GC-O und Detection Frequency der Flüssigextrakte .....	77
6.5	HPLC – Bestimmung des Anthocyanmusters .....	77
6.6	Analyse der Weine mittels UV-VIS-Spektroskopie .....	79
6.7	Untersuchung der Weine mittels Alcoalyzer® .....	81
6.8	Sensorische Untersuchung der Weine .....	83
<b>7</b>	<b>Ergebnisse der Messungen</b> .....	<b>84</b>
7.1	LLE GC-MS .....	84
7.1.1	LLE Daten Blaufränkisch .....	86
7.1.2	LLE Daten Zweigelt .....	91
7.2	SPME GC-MS .....	97
7.2.1	SPME Daten Blaufränkisch .....	99
7.2.2	SPME Daten Zweigelt .....	104
7.3	GC-O und Detection Frequency der Flüssigextrakte .....	110
7.3.1	Olfaktogramme .....	112
7.3.2	Aromabäume .....	114
7.4	HPLC-Bestimmung des Anthocyanmusters .....	117
7.5	UV-Vis-Spektroskopie .....	123



7.6	Alcolyzer®	126
7.7	Sensorische Untersuchung der Weine	127
7.7.1	Beschreibung der Unterschiede der abweichenden Probe der Weine der Sorte Zweigelt	128
7.7.2	Beschreibung der Unterschiede der abweichenden Probe der Weine der Sorte Blaufränkisch	129
<b>8</b>	<b>Multivariate Datenanalyse</b>	<b>132</b>
8.1	Multivariate Datenanalyse mittels MasStat®	132
8.2	Multivariate Datenauswertung mittels The Unscrambler®	136
8.2.1	Cluster der LLE GC-MS Messung	137
8.2.2	Cluster der SPME GC-MS Messung	138
8.2.3	Cluster der Bestimmung des Anthocyanmusters mittels HPLC	139
8.2.4	Cluster der UV-Vis-Rohdaten	141
8.2.5	Cluster der berechneten UV-Vis-Daten	142
8.2.6	Cluster der Alcolyzer® Messung	143
8.2.7	Cluster aller Daten	144
<b>9</b>	<b>Diskussion</b>	<b>145</b>
9.1	Vergleich der Extraktionsmethoden	145
9.2	Analyse der aromarelevanten Verbindungen	147
9.3	Analyse der aromarelevanten Verbindungen mittels Detection Frequency	152
9.4	Analyse der Bestimmung des Anthocyanmusters	154
9.5	UV-Vis-Spektroskopie	156
9.6	Alcolyzer®	158
9.7	Sensorische Untersuchung der Weine	159
9.8	Multivariate Datenauswertung	160
<b>10</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>167</b>
<b>11</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>169</b>
<b>12</b>	<b>Anhang</b>	<b>174</b>
12.1	Prüfprotokoll der sensorischen Analyse	174

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematischer Ablauf der Rotweinerzeugung .....	16
Abbildung 2: Auf dem Most schwimmender Tresterhut.....	18
Abbildung 3: Stoffwechselweg der Glykolyse und der alkoholischen Gärung .....	20
Abbildung 4: Typischer Gärtank aus Stahl.....	21
Abbildung 5: Umwandlung von L-Apfelsäure zu L-Milchsäure .....	27
Abbildung 6: Schematische Darstellung einer SPME-Faser .....	42
Abbildung 7: Schematische Darstellung eines Gaschromatographen.....	44
Abbildung 8: Van-Deemter Kurve .....	45
Abbildung 9: Schematische Darstellung eines Split/Splitless Injektors .....	46
Abbildung 10: Schematische Darstellung verschiedener Kapillarsäulen .....	48
Abbildung 11: Schematische Darstellung eines FID .....	52
Abbildung 12: Schematische Darstellung eines Quadrupols.....	54
Abbildung 13: Schematische Darstellung zur Bestimmung der Auflösung .....	56
Abbildung 14: Schematische Darstellung eines Sniffing-Ports.....	58
Abbildung 15: Schematische Darstellung einer HPLC Apparatur.....	61
Abbildung 16: Schematische Darstellung eines UV-Vis-Spektrometers.....	65
Abbildung 17: Chromatogramm der GC-MS Messung der Flüssigextrakte .....	84
Abbildung 18: Prozentuelle Verteilung der Substanzklassen der LLE GC-MS .....	96
Abbildung 19: Chromatogramm der SPME GC-MS Messung.....	97
Abbildung 20: Prozentuelle Verteilung der Substanzklassen der SPME GC-MS .....	109
Abbildung 21: Olfaktogramm der Probe BJ.....	110
Abbildung 22: Olfaktogramme der Proben BJ und ET .....	113
Abbildung 23: Olfaktogramme der Proben IBY und PRI .....	113
Abbildung 24: Olfaktogramme der Proben WE und FA.....	113
Abbildung 25: Olfaktogramme der Proben HEI und JP .....	114
Abbildung 26: Olfaktogramme der Proben PK und SH .....	114
Abbildung 27: Aromabäume der Proben BJ und ET .....	115
Abbildung 28: Aromabäume der Proben IBY und PRI .....	115
Abbildung 29: Aromabäume der Proben WE und FA.....	115
Abbildung 30: Aromabäume der Proben HEI und JP .....	116
Abbildung 31: Aromabäume der Proben PK und SH .....	116
Abbildung 32: HPLC Chromatogramm des Anthocyanmusters der Probe IBY .....	117
Abbildung 33: Prozentuelle Verteilung der Anthocyane .....	122
Abbildung 34: Verhältnis acetylierte/coumarylierte Anthocyane.....	122

---

Abbildung 35: MasStat® Cluster der LLE GC-MS Daten des Jahrganges 2006 .....	133
Abbildung 36: MasStat® Cluster der SPME GC-MS Daten des Jahrganges 2006 .....	133
Abbildung 37: MasStat® Cluster der LLE GC-MS Daten aller Jahrgänge (Sorten) .....	134
Abbildung 38: MasStat® Cluster der LLE GC-MS Daten aller Jahrgänge (Proben) .....	134
Abbildung 39: MasStat® Cluster der SPME GC-MS Daten aller Jahrgänge (Sorten) .....	135
Abbildung 40: MasStat® Cluster der SPME GC-MS Daten aller Jahrgänge (Proben) .....	135
Abbildung 41: Sortenspezifische Unterschiede der LLE GC-MS Messung .....	137
Abbildung 42: Unterschiede der Weinbaugebiete der LLE GC-MS Messung.....	137
Abbildung 43: X-Loadings der LLE GC-MS Messung .....	137
Abbildung 44: Sortenspezifische Unterschiede der SPME GC-MS Messung.....	138
Abbildung 45: Unterschiede der Weinbaugebiete der SPME GC-MS Messung .....	138
Abbildung 46: X-Loadings der SPME GC-MS Messung .....	138
Abbildung 47: Sortenspezifische Unterschiede der Anthocyankonzentrationen .....	139
Abbildung 48: Unterschiede der Weinbaugebiete der Anthocyankonzentrationen .....	139
Abbildung 49: X-Loadings der Anthocyankonzentrationen.....	139
Abbildung 50: Sortenspezifische Unterschiede der berechneten HPLC Daten .....	140
Abbildung 51: Unterschiede der Weinbaugebiete der berechneten HPLC Daten .....	140
Abbildung 52: X-Loadings der berechneten HPLC Daten .....	140
Abbildung 53: Sortenspezifische Unterschiede der UV-Vis-Rohdaten .....	141
Abbildung 54: Unterschiede der Weinbaugebiete der UV-Vis-Rohdaten .....	141
Abbildung 55: X-Loadings der UV-Vis-Rohdaten .....	141
Abbildung 56: Sortenspezifische Unterschiede der berechneten UV-Vis-Daten .....	142
Abbildung 57: Unterschiede der Weinbaugebiete der berechneten UV-Vis-Daten.....	142
Abbildung 58: X-Loadings der berechneten UV-Vis-Daten .....	142
Abbildung 59: Sortenspezifische Unterschiede der Alcolyzer® Messung .....	143
Abbildung 60: Unterschiede der Weinbaugebiete der Alcolyzer® Messung.....	143
Abbildung 61: X-Loadings der Alcolyzer® Messung .....	143
Abbildung 62: Sortenspezifische Unterschiede aller Daten.....	144
Abbildung 63: Unterschiede der Weinbaugebiete aller Daten .....	144
Abbildung 64: X-Loadings aller Daten .....	144
Abbildung 65: Vergleich der prozentuellen Verteilung der Substanzklassen durch Probenvorbereitung mittels LLE und SPME .....	145
Abbildung 66: Vergleich der prozentuellen Verteilung der Substanzklassen durch Probenvorbereitung mittels LLE und SPME.....	153

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Einfluss der Hefegattung auf die Bildung von Aromastoffen .....	31
Tabelle 2: Einfluss der Bakteriengattung auf die Bildung von Aromastoffen .....	32
Tabelle 3: Beispiele für Alkohole im Wein .....	33
Tabelle 4: Beispiele für Säuren im Wein .....	34
Tabelle 5: Beispiele für Ester im Wein .....	35
Tabelle 6: Beispiele für Carbonylverbindungen im Wein .....	36
Tabelle 7: Beispiele für Phenole im Wein .....	37
Tabelle 8: Beispiele für Terpene im Wein .....	38
Tabelle 9: Weinproben Blaufränkisch .....	71
Tabelle 10: Weinproben Zweigelt .....	71
Tabelle 11: Weinbaugebiete und Abkürzungen .....	72
Tabelle 12: Konzentrationen der internen Standards der LLE .....	73
Tabelle 13: Analyseparameter der GC-MS Messung der Flüssigextrakte .....	74
Tabelle 14: Analyseparameter der GC-FID Messung der Flüssigextrakte .....	75
Tabelle 15: Extraktionsparameter der SPME .....	76
Tabelle 16: Analyseparameter der SPME GC-MS Messung .....	76
Tabelle 17: Analyseparameter der GC-O Messung der Flüssigextrakte .....	77
Tabelle 18: Analyseparameter der HPLC Messung .....	78
Tabelle 19: Gradient der Gradientenelution der HPLC Messung .....	78
Tabelle 20: Auflistung der detektierten geruchsaktiven Verbindungen der GC-MS Messung ..	85
Tabelle 21: Konzentrationen der aromarelevanten Verbindungen der Probe BJ .....	86
Tabelle 22: Konzentrationen der aromarelevanten Verbindungen der Probe ET .....	87
Tabelle 23: Konzentrationen der aromarelevanten Verbindungen der Probe IBY .....	88
Tabelle 24: Konzentrationen der aromarelevanten Verbindungen der Probe PRI .....	89
Tabelle 25: Konzentrationen der aromarelevanten Verbindungen der Probe WE .....	90
Tabelle 26: Konzentrationen der aromarelevanten Verbindungen der Probe FA .....	91
Tabelle 27: Konzentrationen der aromarelevanten Verbindungen der Probe HEI .....	92
Tabelle 28: Konzentrationen der aromarelevanten Verbindungen der Probe JP .....	93
Tabelle 29: Konzentrationen der aromarelevanten Verbindungen der Probe PK .....	94
Tabelle 30: Konzentrationen der aromarelevanten Verbindungen der Probe SH .....	95
Tabelle 31: Unterschiede der Weinproben bei Probenvorbereitung mittels LLE .....	96
Tabelle 32: Auflistung der geruchsaktiven Verbindungen der SPME GC-MS Messung .....	98
Tabelle 33: SPME GC-MS Daten der Probe BJ .....	99
Tabelle 34: SPME GC-MS Daten der Probe ET .....	100

Tabelle 35: SPME GC-MS Daten der Probe IBY .....	101
Tabelle 36: SPME GC-MS Daten der Probe PRI .....	102
Tabelle 37: SPME GC-MS Daten der Probe WE .....	103
Tabelle 38: SPME GC-MS Daten der Probe FA .....	104
Tabelle 39: SPME GC-MS Daten der Probe HEI .....	105
Tabelle 40: SPME GC-MS Daten der Probe JP .....	106
Tabelle 41: SPME GC-MS Daten der Probe PK .....	107
Tabelle 42: SPME GC-MS Daten der Probe SH .....	108
Tabelle 43: Unterschiede innerhalb der Weinproben bei Probenvorbereitung mittels SPME .....	109
Tabelle 44: Auflistung der mittels Detection Frequency ermittelten Verbindungen.....	111
Tabelle 45: Vorkommen der geruchsaktiven Verbindungen laut Panel.....	112
Tabelle 46: Anthocyankonzentration und prozentuelle Verteilung der Anthocyane Probe BJ .....	117
Tabelle 47: Anthocyankonzentration und prozentuelle Verteilung der Anthocyane Probe ET.....	118
Tabelle 48: Anthocyankonzentration und prozentuelle Verteilung der Anthocyane Probe IBY.....	118
Tabelle 49: Anthocyankonzentration und prozentuelle Verteilung der Anthocyane Probe PRI .....	118
Tabelle 50: Anthocyankonzentration und prozentuelle Verteilung der Anthocyane Probe WE.....	119
Tabelle 51: Anthocyankonzentration und prozentuelle Verteilung der Anthocyane Probe FA.....	119
Tabelle 52: Anthocyankonzentration und prozentuelle Verteilung der Anthocyane Probe HEI .....	119
Tabelle 53: Anthocyankonzentration und prozentuelle Verteilung der Anthocyane Probe JP .....	120
Tabelle 54: Anthocyankonzentration und prozentuelle Verteilung der Anthocyane Probe PK.....	120
Tabelle 55: Anthocyankonzentration und prozentuelle Verteilung der Anthocyane Probe SH .....	120
Tabelle 56: Vergleich der prozentuellen Verteilung der Anthocyane der Weinsorten .....	121
Tabelle 57: Charakteristische Parameter der Anthocyane .....	121
Tabelle 58: Parameter der UV-Vis-Spektroskopie der Probe BJ.....	123
Tabelle 59: Parameter der UV-Vis-Spektroskopie der Probe ET .....	123

Tabelle 60: Parameter der UV-Vis-Spektroskopie der Probe IBY .....	123
Tabelle 61: Parameter der UV-Vis-Spektroskopie der Probe PRI .....	124
Tabelle 62: Parameter der UV-Vis-Spektroskopie der Probe WE .....	124
Tabelle 63: Parameter der UV-Vis-Spektroskopie der Probe FA .....	124
Tabelle 64: Parameter der UV-Vis-Spektroskopie der Probe HEI .....	124
Tabelle 65: Parameter der UV-Vis-Spektroskopie der Probe JP .....	125
Tabelle 66: Parameter der UV-Vis-Spektroskopie der Probe PK .....	125
Tabelle 67: Parameter der UV-Vis-Spektroskopie der Probe SH .....	125
Tabelle 68: Vergleich des chemischen Alters der Jahrgänge 2004, 2005 und 2006 .....	126
Tabelle 69: Parameter der Alcolyzer <sup>®</sup> Messung der Sorte Zweigelt .....	126
Tabelle 70: Parameter der Alcolyzer <sup>®</sup> Messung der Sorte Blaufränkisch .....	126
Tabelle 71: Signifikanztabelle zur Ermittlung des jeweiligen Signifikanzniveaus .....	127
Tabelle 72: Ergebnisse der sensorischen Prüfung der Weine mittels Triangeltest .....	127
Tabelle 73: Charakteristische sensorische Eigenschaften der Weine .....	131
Tabelle 74: Parameter zur Erstellung der Cluster mittels MasStat <sup>®</sup> .....	132

## Abkürzungsverzeichnis

ADP	Adenosindiphosphat
ATP	Adenosintriphosphat
DVB	Divinylbenzen
FID	Flammenionisationsdetektor
FPD	Flammenphotometrischer Detektor
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
GCO	Gaschromatographie-Olfaktometrie
GLC	gas-liquid chromatography (Gas-Flüssig Chromatographie)
GSC	gas-solid chromatography (Gas-Fest Chromatographie)
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
KMW	Klosterneuburger Mostwaage
LLE	liquid-liquid extraction (Flüssig-Flüssig Extraktion)
MS	Massenspektrometrie
NAD <sup>+</sup> /NADH	Nikotinsäureamidadenindinukleotid oxidierte/reduzierte Form
OIV	Organisation Internationale de la Vigne et du Vin
PCA	Principal Component Analysis
PDMS	Polydimethylsiloxan
PEG	Polyethylenglykol
PLOT	porous layer open tubular
PS	Polysiloxane
RI	Retentionsindex
SCOT	support coated open tubular
SG	relative Dichte
SPME	solid phase microextraction (Festphasenmikroextraktion)
STABW	Standardabweichung
UV-Vis-	Ultraviolett-Visible
WCOT	wall coated open tubular
BJ	Blaufränkisch-Weingut Wachter Wiesler
ET	Blaufränkisch-Weingut Ernst Triebaumer
FA	Zweigelt-Weingut Feiler Artinger
HEI	Zweigelt-Weingut Heinrich
IBY	Blaufränkisch-Weingut Iby
JP	Zweigelt-Weingut Josef Pöckl
PK	Zweigelt-Weingut Paul Kerschbaum
PRI	Blaufränkisch-Weingut Prieler
SH	Zweigelt-Weingut Schützenhof
WE	Blaufränkisch-Weingut Wellanschitz

# 1 Einleitung

Ziel dieser Arbeit war die analytische und sensorische Charakterisierung der autochthonen österreichischen Rotweinsorten Blaufränkisch und Zweigelt (eine Kreuzung aus St. Laurent und Blaufränkisch) des Jahrganges 2006. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf der Aromastoffanalytik.

Die Arbeit stellt den letzten Teil eines Forschungsprojektes dar, dessen Ziel neben der analytischen und sensorischen Charakterisierung, die Ermittlung des Einflusses des Terroirs auf die chemische Zusammensetzung der Weine ist. Das Projekt beruht dabei auf einer analytischen und sensorischen Erfassung, sowie eines abschließenden Vergleiches von zehn burgenländischen Rotweinen (je fünf Zweigelt- und Blaufränkisch-Weine) der Jahrgänge 2004 bis 2006.

Nach Anreicherung der Aromastoffe durch Probenvorbereitung mittels Flüssig-Flüssig Extraktion und Festphasenmikroextraktion erfolgte die Klassifizierung der Aromastoffe anhand unterschiedlicher gaschromatographischer Analysen. Die Bestimmung der Relevanz der aromaaktiven Substanzen erfolgte anhand einer Gaschromatographie-Olfaktometrie in Form der Detection Frequency.

Neben der gaschromatographischen Charakterisierung der Aromastoffe erfolgte eine analytische Untersuchung mittels UV-Vis-Spektroskopie, die Bestimmung des Anthocyan-musters mittels High Performance Liquid Chromatography (HPLC), sowie Messungen mittels Alcolyzer<sup>®</sup>.

Zusätzlich zu den analytischen Untersuchungen wurden, um anhand signifikanter Unterschiede der Weine innerhalb einer Sorte den Einfluss der Vinifikation feststellen zu können, die Weine einer sensorischen Analyse unterzogen.

Abschließend wurden die Datensätze aller analytischen Untersuchungen einer statistischen Auswertung mittels multivariater Datenanalyse, deren Ziel eine Differenzierung der Sorten war, unterzogen.

Alle zu Vergleichen herangezogenen Daten der Jahrgänge 2004 und 2005 wurden den Diplomarbeiten „*Charakterisierung der autochthonen Rotweinsorten Blaufränkisch und Zweigelt des Jahrganges 2004*“ von Gerwin Meixner, „*Methoden zur Bestimmung sortenrelevanter Verbindungen im Wein*“ von Susanne Laubenbacher und „*Schlüsselverbindungen der autochthonen Rotweinsorten Blaufränkisch und Zweigelt des Jahrganges 2005*“ von Beate Hintz entnommen.



## 2 Weinerzeugung

Unter der Weinerzeugung, in Fachkreisen unter dem Begriff Vinifikation bekannt, versteht man die Verarbeitung der reifen Trauben zu Wein. Das Prozedere und die Dauer der Weinherstellung sind von der Art des Weines abhängig. Rot- und Weißweinherstellung unterscheiden sich in der Verarbeitung der Trauben. So wird bei der Rotweinherstellung die gesamte Maische, eine komplexe Mischung aus Most, Schalen, Kernen und Fruchtfleisch, vergoren. Bei der Weißweinerzeugung wird hingegen nur der Most, der bereits gepresste Traubensaft, zur Gärung gebracht. Nach vollendeter Gärung wird der Wein von der Maische abgezogen und der Trester abgepresst. Anschließend erfolgt nach der Klärung und Stabilisierung, sowie wenn erforderlich der malolaktischen Fermentation, die Reifung der Weine.

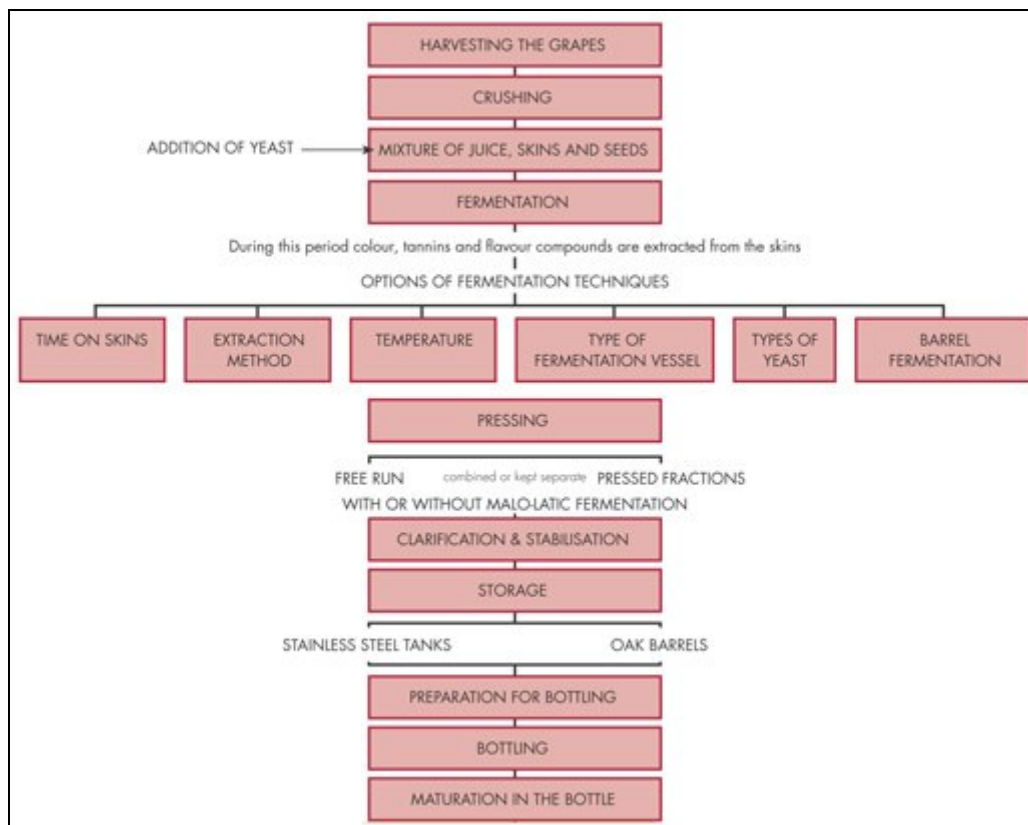


Abbildung 1: Schematischer Ablauf der Rotweinerzeugung (WINE AUSTRALIA 2002)

Die Weinerzeugung wird in einen präfermentativen Teil, die eigentliche Fermentation, sowie einen postfermentativen Teil unterteilt. Die einzelnen Phasen der Weinerzeugung gehen dabei ineinander über, wobei Fermentation und postfermentative Reifung den größten Einfluss auf das Aroma der Weine haben.

## **2.1 Präfermentative Prozesse**

Zu den Präfermentationsprozessen zählen die Ernte, die Entstielung und Auslese der Trauben, sowie das Maischen.

### **2.1.1 Entstielen**

Für die Rotweinerzeugung werden die Beeren nicht gepresst, sondern nur ganz, oder teilweise entrappt. Unter Entrappung versteht man die Entfernung der Stielansätze. Bei der Erzeugung von hochwertigen Weinen ist eine Entstielung heutzutage nahezu unabkömmlich. Diese bietet den Vorteil einer Verringerung des Trestervolumens, wodurch ein geringeres Volumen des Gärtanks, sowie Pressen mit geringerem Pressvolumen notwendig sind. Neben schnelleren und schwerer kontrollierbaren Fermentationsbedingungen führt die Anwesenheit von Stielen in der Maische zu einem geringeren Alkoholgehalt der Weine. Dieser wird durch den hohen Wasseranteil und den geringen Zuckergehalt der Stängel verursacht. Der hohe Anteil basischer Bestandteile in den Stielen führt auch zu einer geringeren Acidität des Mostes. Neben den bereits erwähnten Faktoren üben die Stiele in der Maische auch Einfluss auf die Tannin-, Phenol- und Anthocyankonzentration der Weine aus. So kommt es zu einer Erhöhung des Tannin- und Phenolgehaltes, was zu herberen Weinen führt. Gleichzeitig kommt es jedoch zu einer Verringerung der Farbintensität, da die Anthocyane vom Lignin der Stämme adsorbiert werden (RIBÈREAU-GAYON 2005). Ob eine totale oder partielle Entstielung der Trauben stattfindet ist vom Winzer und der gewünschten Weinqualität abhängig.

### **2.1.2 Einmaischen**

Nach der Selektion der Trauben erfolgt das Einmaischen. Darunter versteht man das Aufbrechen der Traubenhaut durch Zerdrücken und Zerreißen, die Freisetzung des Saftes und des Fruchtfleisches, sowie die Vermischung dieser Komponenten. Das Einmaischen kann sowohl per Hand mittels eines Holzstampfers, als auch maschinell erfolgen. Dieses Gemisch aus festen Bestandteilen, auch Trester genannt, und flüssigem Most bezeichnet man als Maische. Um eine optimale Färbung zu erhalten ist es wichtig bei der anschließenden Vergärung der Maische für eine gute Durchmischung des Tresterhutes, welcher durch das während der Gärung entstehende Kohlendioxid an die Oberfläche gedrückt wird und dem Most zu sorgen (RIBÈREAU-GAYON 2005). Grund dafür ist, dass die farbgebenden Anthocyane, Phenole und Tannine, während der Fermentation aus den Schalen und Kernen, die Bestandteile des Tresters sind, extrahiert werden.



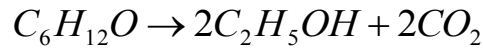
Abbildung 2: Auf dem Most schwimmender Tresterhut (WEINGUT LISSON 2005)

### 2.1.3 Schwefeln

Unter Schwefeln versteht man die Zugabe von schwefeliger Säure oder Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) zum Wein. Das Schwefeln hat dabei einen mikrobiellen, reduktiven, geschmacksbeeinflussenden und enzymaktivierenden Einfluss. Vor allem unterbindet der Schwefel eine rasche Oxidation und die damit einhergehende enzymatische Bräunung des Weines. Neben dem Schutz oxidationsanfälliger Inhaltsstoffe bietet die Schwefelung einen zuverlässigen Schutz vor mikrobiellem Verderb. Auch das Wachstum unerwünschter Hefen und Bakterien, wie *Brettanomyces* Hefen bzw. Essig- und Milchsäurebakterien, wird gehemmt. Die Schwefelung kann sowohl als Most- und Maischschwefelung vor der Gärung, als auch als Weinschwefelung nach der Gärung erfolgen. Die Zugabe des Schwefels erfolgt entweder durch Zugabe von Kaliumdisulfit ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) in Pulver- oder Tablettenform oder durch Zusatz von verflüssigtem  $\text{SO}_2$ . Das Schwefeln wirkt sich allerdings auch auf die Farbe des Rotweines aus. So führt die Zugabe von  $\text{SO}_2$  aufgrund der Bindung des Bisulfitions mit dem Flavylumkation zu einer Abnahme der Farbintensität. Die richtige Dosierung des Schwefelzusatzes hat dabei großen Einfluss auf die Weinqualität und den Gärverlauf. So kann eine Überdosierung zu verminderter Hefeaktivität, sowie geruchlichen und geschmacklichen Fehlparfümen führen. Um die negativen Auswirkungen des Schwefels möglichst gering zu halten, empfiehlt es sich die Schwefelzusätze erst zu den kellerreifen, bereits von der Hefe abgestochenen Weinen zuzusetzen. Schlechte Traubenqualität, hohe Anteile an Trauben mit Fäulniserscheinungen, sowie Gärungen in offenen Tanks erfordern, um einen vorzeitigen Verderb während der Gärung zu verhindern, eine Schwefelung des Mostes. Schwefelverbindungen in geringen Mengen sind jedoch auch ohne Schwefelung im Wein vorhanden. Sie entstehen als Nebenprodukte der alkoholischen Fermentation durch den Schwefelstoffwechsel der Hefen.

## 2.2 Gärung

Bei der Fermentation handelt es sich einfach ausgedrückt um die Umsetzung von Zucker zu Alkohol und Kohlendioxid, welche durch folgende Gleichung charakterisiert ist:



*Zucker (Glucose + Fructose) → Alkohol (Ethanol) + Kohlendioxid*

Bei genauer Betrachtung des Fermentationsprozesses handelt es sich jedoch um einen hochkomplexen Prozess, bei dem nicht nur das charakteristische Weinaroma gebildet wird. Die Gärung sorgt auch für eine intensive Färbung und einen ausgewogenen Tanningehalt, da Phenole, Tannine und Anthocyane während der Fermentation aus der Traubenhaut extrahiert werden.

Der Gärprozess selbst ist ein biochemischer Prozess, der in zwei metabolische Pfade unterteilt ist: die Glykolyse und die alkoholische Gärung. Beim ersten Schritt, der Glykolyse, die zur Gänze im Cytoplasma der Hefezellen stattfindet, erfolgt der schrittweise Abbau der im Most vorliegenden Monosaccharide Glucose und Fructose. Die Reaktionsschritte der Glykolyse, die zur Transformation von Glucose zu Pyruvat unter der Bildung von Adenosintriphosphat führen, stellen einen universellen Pfad in biologischen Systemen dar (RIBÈREAU-GAYON 2005). In einem ersten Schritt, in dem Energie in Form von Adenosintriphosphat (ATP) benötigt wird, wird Glucose unter der katalytischen Wirkung von Hexokinase, Phosphoglucoseisomerase und Phosphoglucokinase in Fructose-1,6-biphosphat umgewandelt. Durch Aldolasespaltung entstehen daraus Dihydroxyacetonphosphat und Glyceraldehyd-3-phosphat. Durch die rasche Isomerisierung von Dihydroxyacetonphosphat zu Glyceraldehyd-3-phosphat, entstehen aus einem Molekül Glucose zwei Moleküle Glyceraldehyd-3-phosphat. In einer dritten Phase der Glykolyse wird Glyceraldehyd-3-phosphat zuerst zu 1,3-Biphosphoglycerate umgewandelt, welches zu 3-Phosphoglycerate transformiert wird. Bei dieser Reaktionsfolge werden zwei Moleküle NADH zu  $NAD^+$  reduziert und zwei Moleküle ATP aus ADP gewonnen. In der letzten Phase wird 3-Phosphoglycerat über mehrere Zwischenschritte, unter der Produktion zweier weiterer Moleküle ATP, zu Pyruvat, dem Endprodukt der Glykolyse umgeformt. In Summe gesehen wird durch die Glykolyse ein Molekül Zucker in zwei Moleküle Pyruvat umgewandelt. Dabei werden vier Moleküle ATP produziert, wobei zwei davon sofort für die Aktivierung eines neuen Hexosemoleküls herangezogen werden. Die überschüssige Energie wird in Form von Wärme abgegeben.

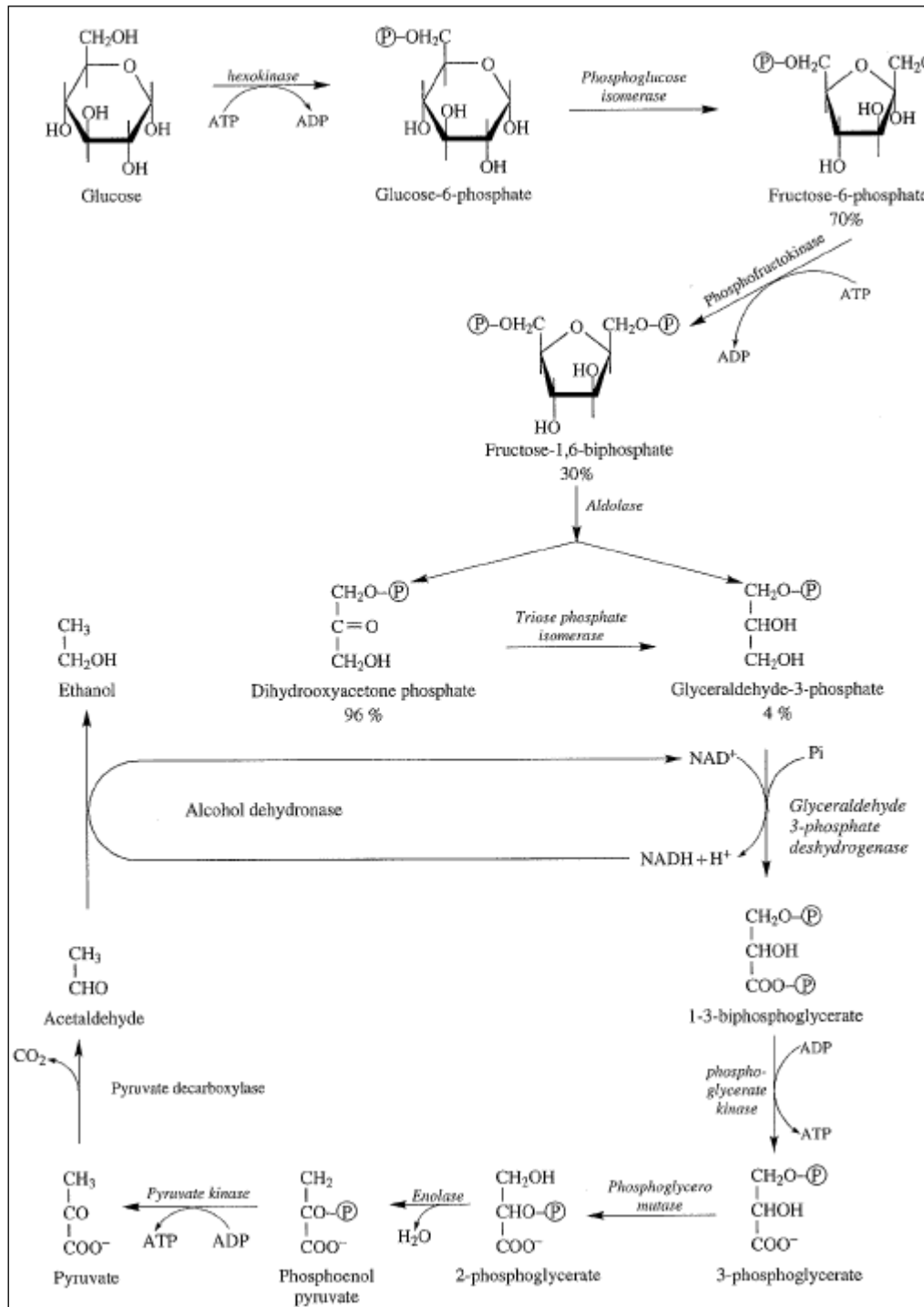


Abbildung 3: Stoffwechselweg der Glykolyse und der alkoholischen Gärung  
(RIBÉREAU-GAYON 2005)

Da bei der Glykolyse zwei Moleküle NADH zu NAD<sup>+</sup> reduziert werden, kann eine erneute Glykolyse nur stattfinden, wenn diese wieder zu NADH regeneriert werden. Dies geschieht durch den metabolischen Weg der alkoholischen Gärung. In Bezug auf die Glykolyse bedient sich die alkoholische Gärung zweier zusätzlicher enzymatischer Reaktionsschritte. Zuerst erfolgt die Decarboxylierung von Pyruvat zu Acetaldehyd durch die Pyruvat-Decarboxylase. Dieser Schritt erfolgt unter Einfluss des Cofaktors Thiaminpyrophosphat (TPP). Im darauffolgenden letzten Schritt der alkoholischen Gärung, wird das für den Hefemetabolismus giftige Acetaldehyd umgehend in Ethanol umgewandelt. Im Zuge dessen erfolgt über das Enzym Alkoholdehydrogenase auch die Regeneration von NADH zu NAD<sup>+</sup>. Dessen Active Site enthält ein Zn<sup>2+</sup> Ion, welches die Carbonylgruppe am Acetaldehyd polarisiert. Durch die Übertragung zweier Elektronen sowie eines Protons von NADH auf das Acetaldehyd, wird dieses zu Ethanol umgewandelt und NADH zu NAD<sup>+</sup> regeneriert. Nach vollständiger Regeneration aller Faktoren findet der gesamte Prozess der Glykolyse und der alkoholischen Gärung erneut statt. Dieser Zyklus schreitet solange fort, bis aller im Most enthaltene Zucker in Alkohol umgewandelt ist.

Die Komplexität der Gärung zeigt sich jedoch nicht nur in der komplexen metabolischen Umwandlung des Zuckers zu Alkohol, sondern beginnt bereits bei der Auswahl des geeigneten Fermenters.



**Abbildung 4: Typischer Gärtank aus Stahl**  
(JOHNER 1998)

Als Gärtank werden meist inerte Stahltanks mit Rotorsystem und Vorrichtungen für Belüftung und Probenahme verwendet. Es werden jedoch auch Tanks aus Beton oder Holz, vorwiegend Eichenholz, verwendet. Eichenholzfässer als Gärgefäße werden vor allem für hochqualitative Moste herangezogen, haben jedoch den Nachteil, dass der Wein für Bakterien leichter zugänglich ist (RIBÈREAU-GAYON 2005). Viele dieser Holztanks verfügen außerdem über kein Rotorsystem, wodurch der Tresterhut händisch untergerührt werden muss. In solchen offenen Tanks trägt der Sauerstoffkontakt des Mostes zwar zu einer besseren Gärung bei, diese kann jedoch auch durch geeignete Belüftung von geschlossenen Tanks erfolgen. Neben dem geringeren Risiko eines Verderbs durch mikrobiellen Befall bieten geschlossene Stahltanks den Vorteil besserer Wärmeleitung und möglicher Temperaturkontrolle durch Kühl- und Heizvorrichtungen, wodurch die Prozesskontrolle wesentlich vereinfacht wird. Neben der Art und dem Material des Fermenters ist auch seine Form von Bedeutung. So sollte eine maximale Austauschfläche zwischen Trester und Most gegeben sein, um eine möglichst vollständige Extraktion der Aroma- und Farbstoffe zu gewährleisten.

### **2.2.1 Art der Gärung**

Der wichtigste Punkt bei der Gärung ist die Wahl der Art der Gärung und der Hefe. Man unterscheidet zwischen spontaner Gärung durch wilde Hefen und induzierter Gärung durch Reinzuchthefen. Bei der induzierten Gärung ist die Wahl der Hefe von großer Bedeutung. Ursprünglich erfolgte die Weinherstellung durch Spontangärung unter Ausnutzung von Hefen, die der natürlichen Mikroflora der Trauben und der Weinkellerei entstammten (PARAPOULI 2010). Optimal verlaufende Spontangärungen bringen Weine hoher Qualität hervor. Sie sind jedoch wesentlich schwieriger zu kontrollieren, da die Hefezusammensetzung und somit deren metabolische Eigenschaften und Präferenzen unbekannt sind. Dies bringt ein größeres Risiko unerwünschter Ergebnisse mit sich, vor allem wenn es sich um sehr zuckerreiche Moste handelt. Auch das eventuelle Vorhandensein verfaulten oder mikrobiell verdorbener Trauben im Most hat großen Einfluss auf eine negativ verlaufende Gärung. Um diese Probleme zu umgehen wird heutzutage eine Vielzahl an Fermentationen durch Zugabe von Starterkulturen definierter Hefespezies, meist der Gattung *Saccharomyces*, gestartet. Die bewusste Induktion der Gärung mit Reinzuchthefen gewährleistet einen besser kontrollierbaren Gärablauf und vermeidet somit unvollständige Gärungen, sowie Gärstörungen, die zu Fehlparfümen führen können. Eine kürzere Gärdauer im Vergleich zur spontanen Gärung und geringere Inhomogenitäten bei der Weinqualität sind weitere Vorteile der induzierten Gärung.

Die spontane alkoholische Fermentation ist ein komplexer mikrobiologischer Prozess, in dem eine Vielzahl verschiedener Hefen involviert ist. Auf den reifen Trauben, sowie im frischen Most sind überwiegend nicht-*Saccharomyces* Hefen der Gattungen *Hanseniaspora*, *Kloeckera*, *Pichia*, *Candida*, *Metschnikowia* und *Kluyveromyces* vorhanden (FLEET 2003). Frühe Stadien der spontanen Gärung werden dabei vor allem durch Hefen der Gattungen *Kloeckera*, *Hanseniaspora* und *Candida* geprägt. Sobald der Ethanolgehalt ansteigt, werden diese von Hefen der Gattungen *Pichia* und *Metschnikowia* abgelöst. In seltenen Fällen sind in diesem Stadium der Gärung auch Hefen der Gattungen *Zygosaccharomyces*, *Saccharomycodes*, *Torulaspora*, *Dekkera* und *Schizzosaccharomyces* präsent. Aufgrund ihrer geringen Ethanoltoleranz sind die meisten nicht-*Saccharomyceten* jedoch nicht in der Lage Zucker vollständig zu vergären, wodurch das Endstadium spontaner Gärungen ebenfalls von alkoholtoleranten *Saccharomyceten* geprägt wird. Die induzierte Gärung basiert auf der früher fälschlich angenommenen Theorie, dass nicht-*Saccharomyceten* im Gegensatz zu *Saccharomyces* Hefen nur eine untergeordnete, vernachlässigbare Rolle im Gärprozess spielen, sowie dem Wunsch einer vorhersehbaren Gärung, um stets Weine gleicher Qualität zu produzieren. Die Induktion erfolgt überwiegend durch die Zugabe von Hefen der Gattungen *Saccharomyces cerevisiae* und *Saccharomyces bayanus*, sowie Mischkulturen verschiedenster *Saccharomyceten*.

Chemische Analysen von spontanen und induzierten Gärungen zeigen deutliche Unterschiede in den chemischen Zusammensetzungen und den sensorischen Eigenschaften der Weine (BLANCO 2008). Spontan vergorene Weine sind vor allem durch einen höheren Gehalt an Estern, vor allem Ethylestern, Aldehyden und Ketonen charakterisiert. Induzierte Weine weisen hingegen einen höheren Alkoholgehalt auf. Gegenüber mittels *Saccharomyceten* induzierten Weinen werden spontan vergorene Weine als fruchtiger, voller und runder beschrieben. Hier zeigt sich der große Einfluss der nicht-*Saccharomyceten* auf das Wein Aroma im Gegensatz zur Inokulation mit einem einzelnen Hefestamm. Um mittels induzierter Gärung eine ähnlich ausgewogene Aromastoffzusammensetzung zu erhalten wird auf die Zugabe von Mischhefen aus *Saccharomyceten* und nicht-*Saccharomyceten* gesetzt. Die Erfahrung des Einsatzes von Mischkulturen als Starterkulturen ist im Vergleich zu den anderen Methoden noch gering, birgt jedoch großes wirtschaftliches Potential, sofern eine optimale Zusammensetzung der unterschiedlichen Hefearten erreicht werden kann. Eine Möglichkeit der Induktion mit Mischkulturen ist die Zugabe von Komplettmischungen zu Beginn der Fermentation. Eine weitere Möglichkeit ist, dass die Gärung anhand von definierten nicht-*Saccharomyceten* gestartet wird und eine verspätete Induktion mit *Saccharomyceten* ein bis wenige Tage danach stattfindet. Damit kann der positive Einfluss



der nicht-*Saccheromyces* erhöht werden, da diese nicht bereits zu Beginn der Gärung von den *Saccheromyces* in den Hintergrund gedrängt werden.

### **2.2.2 Einfluss der Temperatur auf die Gärung**

Die Art und die Menge der während der Gärung synthetisierten flüchtigen Verbindungen ist von vielen Faktoren abhängig. Neben dem Stickstoffgehalt des Mostes und der verwendeten Gärhefe hat vor allem die Fermentationstemperatur einen großen Einfluss (MOLINA 2007). Die Gärtemperatur sollte dabei konstant und ausreichend hoch sein, um auch eine zufriedenstellende Extraktion der phenolischen Komponenten zu gewährleisten. Da sowohl die durchschnittliche als auch die maximale Temperatur Einfluss auf die Gärung ausübt, ist eine Temperaturregelung von großer Bedeutung. Ohne Temperaturregelung würden Moste bei einer durchschnittlichen Kellertemperatur von 15°C binnen 2 Tagen zu gären beginnen. Durch eine rasche Zunahme der Hefepopulation erfolgt ein Temperaturanstieg auf ungefähr 20°C. Würde bei Erreichen dieses Temperaturbereiches keine Temperaturregelung stattfinden, würde ein Anstieg der Gärtemperatur auf über 30°C erfolgen. Solch hohe Temperaturen führen zu einer Verdampfung des Alkohols und damit verbunden zu einem Verlust an flüchtigen Aromastoffen. Andererseits erleichtern hohe Gärtemperaturen die Extraktion der Tannine und der phenolischen Komponenten aus der Traubenhaut, was zu kräftigen stark tanninhaltigen Weinen führt. Für Rotweine wird eine Gärtemperatur von 20 bis 25°C empfohlen, da bei dieser Temperatur sowohl eine gute Farbgebung erfolgt, als auch die charakteristischen Fruchtaromen am besten gewonnen werden können. Die Temperaturzügelung während der Fermentation führt zwar zu längeren Gärzeiten, liefert dafür aber frischere fruchtigere Weine. Es zeigt sich auch, dass die höchsten Konzentrationen an Estern, die wesentlich zum Fruchtroma von Weinen beitragen, bei niedrigeren Gärtemperaturen um 15°C erzielt werden. Gründe dafür sind eine erhöhte Stabilität der flüchtigen Verbindungen, ein geringerer Verlust durch Verdampfung, sowie Veränderungen der Fettsäurebiosynthese der Hefen, was zu Änderungen der Zusammensetzung der Zellmembranen führt (MOLINA 2007). Niedere Gärtemperaturen führen nicht nur zu einer erhöhten Esterkonzentration, sondern allgemein zu einer höheren Konzentration der gesamten Aromafraktion. Neben dem Einfluss der Gärtemperatur auf die flüchtigen Aromastoffe und den Gehalt an phenolischen Verbindungen wirkt sich diese auch auf den Hefemetabolismus aus. So erfolgt bei einer Gärtemperatur von 25°C eine bevorzugte Extraktion von Mannoproteinen aus den Hefen, wodurch Weine einen weichen und vollen Körper erhalten. Zu hohe oder zu niedrige Temperaturen haben jedoch negative Auswirkungen auf die Hefeaktivität und das Hefewachstum. Während der Wachstumsphase

sind Hefen besonders temperaturempfindlich, weshalb zu hohe Temperaturen durch ein temperaturbedingtes Absterben der Hefen zu unvollständigen Gärungen führen können.

Hochmoderne Temperaturkontrollsysteme erlauben heutzutage eine exakte Regulation der Gärtemperatur, wodurch unvollständige Gärungen aufgrund von Temperaturproblemen großteils der Vergangenheit angehören.

## **2.3 Postfermentative Prozesse**

Zu den postfermentativen Prozessen zählen in erster Linie das Pressen und die Reifung der Weine.

### **2.3.1 Pressen des Weines**

Unter Pressen versteht man die Abtrennung der festen, pflanzlichen Bestandteile der Maische vom flüssigen Most, bzw. vom Wein. Der Zeitpunkt des Pressens hängt von der Dauer der Gärung ab, welche wiederum von der gewünschten Weinart abhängt. Bei Vergärung in offenen Gärgefäßen erfolgt der Zeitpunkt des Pressens früher, aufgrund des Luft- und Sauerstoffkontaktes besteht aber ein größeres Risiko von mikrobiellem Befall und Alkoholverlust durch Verdampfung (RIBÈREAU-GAYON 2005). Die Gärdauer wird von derart vielen Faktoren beeinflusst, dass keine allgemeine Dauer für eine bestimmte Weinsorte angegeben werden kann. Die Gärzeit variiert dabei von Jahr zu Jahr, oft liegt sogar eine unterschiedliche Fermentationszeit zwischen den einzelnen Gärbehältern vor.

Generell unterscheidet man zwischen Weinen die sofort nach vollendeter Gärung gepresst werden und Weinen die erst einige Tage nach vollendeter Fermentation gepresst werden. Bei Weinen, die im direkten Anschluss an die Fermentation gepresst werden, findet dieser Vorgang durchschnittlich nach acht Gärtagen statt. Diese Vorgehensweise liefert Weine mit maximaler Farbintensität und moderatem Tanningehalt deren Fruchtaromen nicht von einem exzessiven Phenolgehalt überlagert werden (RIBÈREAU-GAYON 2005). Auf diese Art produzierte Weine haben eine geringe Adstringität, weisen jedoch verminderte Lagerfähigkeit auf und sollten demnach relativ rasch konsumiert werden. Wird der Pressvorgang hingegen erst einige Tage nach vollendeter Fermentation durchgeführt, wie dies bei vielen hochqualitativen Weinen der Fall ist, so liefert dies Weine mit einer wesentlich höherer Anthocyankonzentration. Durch diese wird die Lagerfähigkeit deutlich erhöht. Dabei ist es jedoch wichtig einen optimalen Kompromiss zwischen Tanningehalt und Fruchtigkeit zu erzielen.

Ist der Zeitpunkt des Pressens eingetroffen, so wird dieser Vorgang in zwei Teilschritte unterteilt: das Auslaufen des Weines und das eigentliche Pressen. Unter Auslaufen versteht man das spontane Abfließen des Weines anhand der Schwerkraft. Der Wein wird dabei direkt in jenes Gefäß überführt in dem die anschließende Reifung der Weine stattfindet. Vor allem bei Reifung durch Holzfassausbau ist eine direkte Überführung des noch warmen Weines in das Holzfass von großer Bedeutung. Nachdem der Wein abgelaufen ist, wird der verbleibende Trester gepresst. Während dieses Vorganges sollte eine Oxidation des Tresters vermieden werden, da diese zu starker Zunahme an Essigsäurebakterien führen würde. Der Trester wird dabei mit möglichst geringem, jedoch stetig ansteigendem Druck mit Hilfe von Spindel- oder Tankpressen entsaftet. Dabei wird zuerst bei mildem Druck ein erster Presswein erhalten. Der auf diese Art erhaltene Wein ist stark tanninhaltig. Man unterscheidet dabei zwischen einem ersten Presswein, der bei mildem Druck gewonnen wird und ca. 10% der Gesamtweinmenge ausmacht und einem zweiten Presswein, der ca. 5% des gesamten Weines beträgt. Der zweite Presswein, der bei höheren Drücken gepresst wird als der erste, hat eine wesentlich höhere Konzentration an Tanninen und Gerbstoffen und ist dementsprechend von schlechterer Qualität. Generell wird die Qualität des Pressweines dabei von der Qualität der Trauben, sowie dem Vorhandensein von Stielen im Trester geprägt.

Presswein guter Qualität kann zur Mischung mit dem Vorlaufwein herangezogen werden. Ob eine solche Mischung zielbringend ist hängt allerdings auch stark von der Qualität des durch Ablauen erhaltenen Weines, sowie vom gewünschten Endprodukt ab. Ein Zusatz geringer Mengen von qualitativ hochwertigem Presswein führt in vielen Fällen zu Weinen mit vollerer, komplexerer Struktur und damit verbunden höherer Qualität. Bei Vorlaufweinen, die bereits einen hohen Tanningehalt haben, erweist sich eine Mischung mit Presswein hingegen als nachteilig. Der Anteil des nicht in der Weinerzeugung nutzbaren Pressweines wird als pressbedingter Verlust des Weinvolumens bezeichnet. Qualitativ nicht nutzbarer und überschüssiger Presswein wird entweder destilliert oder eliminiert.

### **2.3.2 Reifung des Weines**

Nach erfolgter Pressung erfolgt die Reifung der Weine. Dieser Ausbau findet bei Rotweinen, vor allem bei der Erzeugung hochqualitativer Weine überwiegend in Holzfässern, meist Barriquefässern aus hochwertigem Eichenholz statt. Der Ausbau kann von einigen Wochen bis mehreren Jahren dauern. Bei der Reifung kommt es zu einer Modifikation der Geschmacks- und Aromastoffe durch die Feinhefen. Beim Ausbau in Holzfässern nehmen die Weine Geschmacks-, Gerb- und Farbstoffe des Holzes auf, wodurch sie eine holzige,

leicht rauchige Note erhalten. Allerdings erfolgt dies zum Teil auf Kosten der Fruchtigkeit. Zusätzlich erfolgen ein biologischer Säureabbau, sowie eine Reduktion der Adstringität durch Modifikation des Tanningehaltes. Die Reifung bewirkt somit, dass die Weine milder werden und ein volleres Aroma erhalten. Die während der Reifung durch Holzfassausbau auf den Wein übertragenen Aromen hängen dabei stark von der Wahl des Holzes, der Verarbeitung des Holzes, dem Alter des Fasses und der Dauer des Ausbaus ab. Vor allem bei der Reifung in neuen Fässern erhalten die Weine einen starken Holzton. Hochqualitative Weine sind häufig durch den Ausbau in Fässern verschiedenen Alters charakterisiert. Die noch im Wein vorhandenen Hefen lagern sich mit zunehmender Reifedauer am Fassboden ab. Um diese Trübstoffe zu entfernen erfolgt von Zeit zu Zeit ein Abstich der Hefen. Nach vollendeter Reifung erfolgt die Abfüllung der Weine. Diese werden vorher meist gefiltert und geschönt, um sämtliche Trübstoffe zu entfernen und um die Bildung von Weinstein während der Alterung in Flaschen zu vermeiden.

## 2.4 Malolaktische Fermentation

Die malolaktische Fermentation ist ein einfacher, aber wichtiger Vorgang, der vor allem bei der Erzeugung von hochqualitativen Weinen eine wichtige Rolle spielt. Die malolaktische Gärung führt dabei zu einer Reduktion des Säuregehaltes des Weines und wird häufig als biologischer Säureabbau bezeichnet. Sie findet meist im Anschluss an die alkoholische Gärung statt, kann in seltenen Fällen jedoch auch gleichzeitig mit dieser stattfinden, oder erst Wochen danach einsetzen. Bei der malolaktischen Gärung findet eine bakteriell katalysierte Decarboxylierung von L-Apfelsäure (Malic acid) zu L-Milchsäure (Lactic acid) statt.

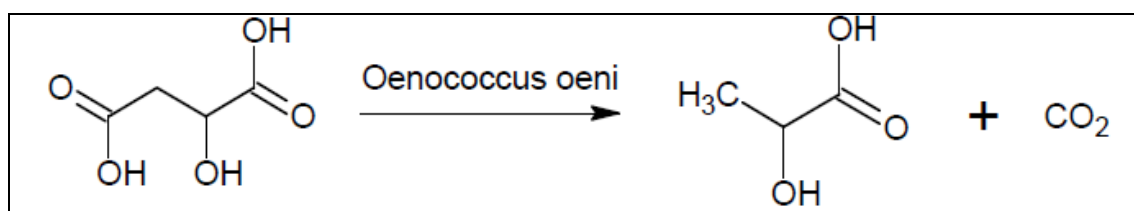


Abbildung 5: Umwandlung von L-Apfelsäure zu L-Milchsäure

Die enthaltene Apfelsäure, die an die scharfe Säure grüner unreifer Äpfel erinnert, ist wesentlich aggressiver als die in der Milch vorkommende Milchsäure. Durch den Prozess der malolaktischen Gärung wird die aggressive Apfelsäure (Dicarbonsäure) zur milden Milchsäure (Monocarbonsäure) metabolisiert. Dadurch wird der organoleptische Charakter von Weinen verbessert. Das Aroma wird komplexer, das Bouquet wird intensiviert und der

Charakter und die Stabilität werden verbessert (RIBÈREAU-GAYON 2005). Die Milchsäure harmoniert auch besser mit den Tanninen, die in Kombination mit der Apfelsäure für eine unangenehme stechende Adstringität sorgen. Durch malolaktische Fermentation wird der Wein aufgrund der milderer harmonischeren Säure insgesamt bekömmlicher, weicher und voller. Eine zusätzliche Erhöhung der Weinqualität durch malolaktische Gärung kann erfolgen, wenn diese während der Reifung in Holzfässern stattfindet. All dies trifft jedoch nur zu, solange die laktischen Noten der Milchsäure nicht zu intensiv werden. Ein weiterer Vorteil der malolaktische Gärung ist, dass durch den zusätzlichen Abbau schwefelbindender Substanzen wie Acetaldehyd ein geringerer Schwefelungsbedarf der Weine besteht. Außerdem führt die malolaktische Fermentation zu einer besseren biologischen Stabilität, da die Apfelsäure hoch instabil ist. Allerdings führt dies auch zu einem pH-Anstieg (RIBÈREAU-GAYON 2005).

Generell sollten Milchsäurebakterien nur aktiv werden, wenn bereits der gesamte Zucker zu Alkohol vergoren wurde, da die Verwertung von Zucker durch Bakterien zu einem Anstieg der flüchtigen Acidität führt. Ist kein Zucker mehr vorhanden, erfolgt das bakterielle Wachstum ausschließlich anhand des Abbaus von Apfelsäure, welche das einfachste biologisch abbaubare Molekül im Wein darstellt. Das bevorzugte zur malolaktischen Gärung herangezogene Bakterium ist *Oenococcus oeni*, früher unter dem Namen *Leuconostoc oenos* bekannt. *O. oeni* wird bevorzugt, da es sich auch bei niedrigem pH-Wert und hohem Alkoholgehalt gut vermehren kann. Außerdem lässt es sich durch schwefelige Säure leicht unterdrücken, wodurch, wenn erwünscht, eine einfache Unterdrückung der Gärung möglich ist. Andere Bakteriengattungen wie *Pediococcus*, *Streptococcus* oder manche *Lactobacillus* Arten können hingegen Weinfehler und erhöhte Bildung von Essigsäurebakterien verursachen.

Die malolaktische Gärung findet in vielen Fällen spontan statt. Um einerseits eine bessere Kontrolle zu haben, sowie andererseits den Start der Gärung durch unerwünschte Bakterien zu vermeiden, wird häufig mit *Oenococcus oeni* inokuliert. Generell wird die malolaktische Fermentation stark von Alkoholgehalt, pH-Wert und Temperatur beeinflusst. So erfolgt die Gärung bei Weinen mit niedrigem Alkoholgehalt und moderatem pH-Wert am schnellsten. Zu hohe Alkoholkonzentrationen (über 14%) verhindern das Wachstum von *O. oeni*. Für eine möglichst rasche malolaktische Gärung sind Temperaturen von 18 bis 25°C beim Start der Gärung erforderlich, wobei die optimale Temperatur bei 20°C liegt. Temperaturen unter 15°C führen hingegen zu einer extremen Verzögerung. Wenn die Fermentation bei einer geeigneten Temperatur einsetzt, hat ein späterer Abfall der Temperatur hingegen nur geringe Auswirkungen.

Die malolaktische Gärung findet von Jahr zu Jahr in unterschiedlichem Ausmaß statt, da sie stark von der Traubenqualität beeinflusst wird. Je unreifer die Trauben sind, umso mehr Apfelsäure enthalten sie und eine umso ausgeprägtere malolaktische Gärung findet statt. Die unterschiedlich starke Säurereduktion in verschiedenen Weinen bewirkt, dass sich diese Weine ähnlicher sind als ihre Moste.

### 3 Einfluss von Mikroorganismen auf das Weinaroma

Die Fermentation von Traubenmost und Produktion von qualitativ hochwertigen Weinen ist ein hochkomplexer ökologischer und biochemischer Prozess. Dieser Prozess beruht sowohl auf der Wechselwirkung von Pilzen, Hefen, Milchsäurebakterien und Essigsäurebakterien, als auch Mycoviren und Bakteriophagen, die diese mit den Trauben in Verbindung stehenden Mikroorganismen beeinflussen (PRETORIUS 2000). Vor allem die Diversität und Wechselwirkung der Hefen und zu einem geringeren Anteil der Bakterien trägt zum charakteristischen Aroma der Weine bei. In seltenen Fällen können diese Wechselwirkungen jedoch auch zur Produktion von unerwünschten Verbindungen mit negativen Auswirkungen auf das Aroma führen. Diese Gefahr ist groß, wenn die Traubenqualität schlecht ist und Fäulniserscheinungen aufweist, wodurch ein mikrobieller Befall mit negativen Folgen leichter möglich ist.

#### 3.1 Einfluss von Hefen auf das Weinaroma

Von über 100 Hefegattungen stehen nur 16 in Verbindung mit der Weinerzeugung, da die komplexe Zusammensetzung des Mostes, der hohe Zuckergehalt und der niedrige pH-Wert einen stark selektiven Druck auf die Mikroorganismen ausüben. Hefen, die diesem Druck standhalten, entstammen den Gattungen *Brettanomyces* und ihrem sexuellen Äquivalent *Dekkera*, *Candida*, *Cryptococcus*, *Debaryomyces*, *Hanseniaspora*, sowie dem sexuellen Äquivalent *Kloeckera*, *Kluyveromyces*, *Metschnikowia*, *Pichia*, *Rhodotorula*, *Torulaspora*, *Saccheromyces*, *Saccheromycodes*, *Schizosaccheromyces* und *Zygosaccheromyces*.

Nicht-*Saccheromyces* Hefen, die eine geringe Fermentationsaktivität aufweisen, sind auf der Traube und im Traubenmost dominant und prägen die frühen Phasen der Fermentation (ANDORRÀ 2010). Mit fortschreitender Fermentationsdauer kommt es zu einer Zunahme der *Saccheromyceten*, die aufgrund ihrer hohen Alkoholtoleranz für eine vollständige Gärung sorgen. Bei den *Saccheromyces* Hefen gibt es eine Vielzahl unterschiedlicher Spezies, die in die alkoholische Fermentation eingreifen. Obwohl *Saccheromyceten* eine hohe Alkoholtoleranz haben, unterscheiden sie sich deutlich hinsichtlich der Produktion an Säuren, Acetaldehyd und höheren Alkoholen. Die am häufigsten vorkommende Gärhefe der Gattung *Saccheromyces* ist *Saccheromyces cerevisiae*. Weitere häufig vorkommende Vertreter sind *S. bayanus* und *S. uvarum*.

Die metabolischen Eigenschaften der in die Fermentation involvierten Hefen haben einen starken Einfluss auf den resultierenden Wein (VERGINER 2010). Aufgabe der Hefen ist die

effiziente und komplette Konversion des in den Trauben enthaltenen Zuckers zu Ethanol, Kohlendioxid und einem geringen Anteil sensorisch wichtiger Metaboliten, den Aromastoffen (SWIEGERS 2005). Die flüchtigen Hauptprodukte des Hefemetabolismus - Ethanol und Kohlendioxid - liefern dabei nur einen geringen Beitrag zum Weinaroma. Das fermentative Bouquet des Weines wird überwiegend von flüchtigen Säuren, höheren Alkoholen, Carbonylverbindungen, Phenolen, Estern, Schwefelverbindungen und Monoterpenoiden gebildet, wobei unterschiedliche Hefegattungen auf die Bildung der Aromastoffe Einfluss nehmen. Aufgrund des größeren Einflusses der nicht-*Saccharomyces* Hefen auf Ester, Phenole und Terpene, wie in Tabelle 1 aufgelistet, tragen diese Hefen einen wesentlichen Anteil zum fruchtigen, floralen Aroma von Weinen bei.

**Tabelle 1: Einfluss der Hefegattung auf die Bildung von Aromastoffen**

Substanzklasse der Aromastoffe	Hefegattung
Säuren	<i>Saccharomyces</i>
Alkohole	<i>Saccharomyces, Pichia, Candida</i>
Carbonylverbindungen	<i>Kloeckera, Hanseniaspora, Pichia, Candida, Hansenula, Saccharomyces</i>
Phenole	<i>Brettanomyces, Dekkera, Saccharomyces</i>
Ester	<i>Hanseniaspora, Saccharomyces, Pichia, Candida, Debaryomyces</i>
Schwefelverbindungen	<i>Saccharomyces</i>
Monoterpenoide	<i>Kluyveromyces, Torulaspora, Hanseniaspora, Debaryomyces, Dekkera</i>

### **3.2 Einfluss von Bakterien auf das Weinaroma**

Neben den Hefen, die die größte Gruppe der Mikroorganismen im Wein darstellen, dominieren Bakterien die Mikroflora im Wein. Die im Wein vorherrschenden Bedingungen üben einen so strengen Selektionsdruck auf die Bakterien aus, dass diesem nur wenige standhalten. Neben den Essigsäurebakterien sind die Milchsäurebakterien die einzigen Bakterien, die unter den gegebenen Bedingungen einer hohen Ethanolkonzentration, eines niedrigen pH-Wertes und einer niedrigen Nährstoffkonzentration überlebensfähig sind. Vor allem die Milchsäurebakterien spielen eine wichtige Rolle bei der Weinerzeugung, wogegen die Essigsäurebakterien aufgrund der Bildung von überwiegend oxidierenden Produkten wie Acetaldehyd und Essigsäure, als Verderbnisorganismen betrachtet werden (SWIEGERS 2005). Aufgrund der unvorteilhaften Bedingungen können jedoch auch nur die vier Milchsäurebakteriengattungen *Lactobacillus*, *Leuconostoc*, *Oenococcus* und *Pediococcus* im



Wein überleben. Von diesen ist die Spezies *Oenococcus oeni*, die ja wie bereits erwähnt zur Induktion der malolaktischen Gärung dient, das am häufigsten vorkommende Milchsäurebakterium im Wein. Der unterschiedliche Einfluss der Milchsäurebakterien auf die Bildung von Aromastoffen im Wein ist in Tabelle 2 aufgelistet.

**Tabelle 2: Einfluss der Bakteriengattung auf die Bildung von Aromastoffen**

Substanzklasse der Aromastoffe	Bakteriengattung
Säuren	<i>Acetobacter, Acidomanoas, Gluconobacter Gluconacetobacter, Oenococcus Pediococcus, Streptococcus, Lactobacillus, Leuconostoc</i>
Alkohole	<i>Oenococcus, Lactobacillus, Pediococcus, Leuconostoc</i>
Carbonylverbindungen	<i>Oenococcus, Lactobacillus</i>
Phenole	<i>Oenococcus, Pediococcus, Lactobacillus</i>
Ester	<i>Oenococcus, Lactobacillus, Pediococcus</i>
Schwefelverbindungen	<i>Oenococcus, Lactobacillus, Pediococcus</i>

### 3.3 Einfluss von Mikroorganismen auf flüchtige Aromastoffe

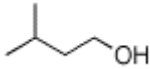
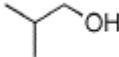

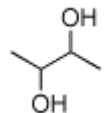
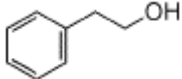
#### 3.3.1 Einfluss von Mikroorganismen auf die Bildung höherer Alkohole

Die Produktion von Alkoholen wird von Hefen dominiert. Bakterien haben nur einen äußerst geringen Einfluss. Die Entstehung von höheren Alkoholen, sogenannten Fuselalkoholen durch Hefen ist von deren Fähigkeit der Synthese von Aminosäuren abhängig, da höhere Alkohole meist Sekundärmetabolite des Aminosäurestoffwechsels der Hefen darstellen. Aminosäuren werden dabei transaminiert, decarboxyliert und reduziert. Fuselalkohole können aber auch aus dem Abbau von Zuckern resultieren. Die Produktion der höheren Alkohole variiert stark zwischen den einzelnen Gattungen. *Saccheromyceten*, vor allem *S. cerevisiae* produzieren große Mengen an höheren Alkoholen, wogegen schwache Gärhefen wie *Candida* und *Kloeckera* nur geringe Mengen produzieren. Der Einfluss unterschiedlicher Hefestämme während der Fermentation trägt dabei entscheidend zu einer großen Vielfalt höherer Alkohole und ihrer Konzentrationen bei (SWIEGERS 2005). Das Ausmaß der Produktion ist jedoch auch von Faktoren wie Ethanolproduktion, Fermentationstemperatur, pH-Wert, Belüftung und Menge der Feststoffe im Most abhängig (REGÓDON MATEOS 2006).

Höhere Alkohole haben in Abhängigkeit der Konzentration einen positiven oder negativen Einfluss auf das Weinaroma. Zu hohe Konzentrationen führen zu einem strengen, stechenden Aroma, wogegen Konzentrationen im Optimalbereich zu einem fruchtigen Weincharakter beitragen. Höhere Alkohole können in aliphatische und aromatische Alkohole unterteilt werden. Wichtige Vertreter der aliphatischen Alkohole sind die verzweigten Verbindungen Isoamylalkohol und Isobutanol, sowie die linearen Vertreter 1-Propanol, 1-Butanol, 1-Hexanol und der zweiwertige Alkohol 2,3-Butandiol. Wichtigster aromatischer Alkohol ist 2-Phenylethanol.

Vor allen *S. cerevisiae* ist charakterisiert durch die Produktion großer Mengen an Isoamylalkohol und 2,3-Butandiol. Auch andere *Saccharomyces* Hefen wie *S. bayanus* oder *S. ludwigii*, eine Hefe die Anzeichen für mikrobiellen Verderb darstellt, produzieren große Mengen an Fuselalkoholen.

**Tabelle 3: Beispiele für Alkohole im Wein**


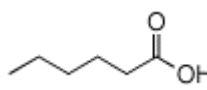
Aromastoff	Struktur	Geruch
Isoamylalkohol		Whisky, Malz, verbrannt
Isobutanol		Wein, Lösungsmittel, bitter
1-Hexanol		harzig, blumig, grün
2,3-Butandiol		Zwiebel, fruchtig
2-Phenylethanol		Honig, Gewürze, Rosen, Flieder

### 3.3.2 Einfluss von Mikroorganismen auf die Bildung von Säuren

Im Wein vorkommende Säuren lassen sich in nicht flüchtige und flüchtige Säuren unterteilen. Der Einfluss von Bakterien auf nicht flüchtige Säuren beschränkt sich im Wesentlichen auf die malolaktische Fermentation. Der Einfluss auf das Aroma durch die Umwandlung von Apfelsäure zu Milchsäure ist Kapitel 2.4 zu entnehmen. Bei flüchtigen Säuren, die generell mit „off-odours“ assoziiert werden, handelt es sich um Säuren mit einer kurzen Kohlenstoffkettenlänge. Unter diesen ist Essigsäure von besonderer Bedeutung, da sie einerseits 90% der vorkommenden flüchtigen Säuren ausmacht, andererseits in moderaten Mengen zu mehr Komplexität des Weines beiträgt. Essigsäure wird überwiegend von Essigsäurebakterien der Gattungen *Acetobacter*, *Acidomonas*, *Gluconobacter* und *Gluconacetobacter*

synthetisiert, von denen die Spezies *Gluconobacter oxydans*, *Acetobacter aceti*, *Acetobacter pasteurianus*, *Gluconacetobacter liquefaciens* und *Gluconacetobacter hansenii* in Kombination mit Trauben und Wein auftreten. Die Synthese von Essigsäure erfolgt dabei durch Oxidation von Ethanol. In wesentlich geringerem Ausmaß tragen auch Hefen, vor allem der Gattung *Saccharomyces*, zur Produktion von Essigsäure bei. Der restliche Anteil der flüchtigen Säuren, überwiegend Propionsäure und Hexansäure, wird als Resultat des Fettsäuremetabolismus von Hefen und Bakterien produziert (SWIEGERS 2005).

**Tabelle 4: Beispiele für Säuren im Wein**

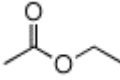
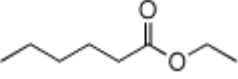
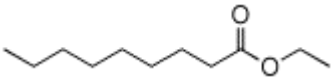
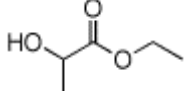
Aromastoff	Struktur	Geruch
Essigsäure		sauer
Hexansäure		süß

### 3.3.3 Einfluss von Mikroorganismen auf die Bildung von Estern

Ester tragen durch die Bildung von überwiegend fruchtigen Aromen wesentlich zum Charakter eines Weines bei. Dabei gilt, je länger die Kohlenstoffkette der Ester ist, umso mehr verschiebt sich der Geruch von fruchtig zu seifig, bis hin zu schmalzig und fettig. Generell werden Ester durch die Reaktion von Ethanol mit kurzkettigen Alkoholen, kurzkettigen Fettsäuren und Säuren gebildet. Bei Estern die aus Vorläufern oder Abbauprodukten geradkettiger Fettsäuren entstehen, stammt der Fettsäureanteil vom Lipidmetabolismus der Hefen. Ethylacetat, welches durch eine Dehydrierungsreaktion zwischen Ethanol und Essigsäure entsteht, kommt am häufigsten in Weinen vor. Weitere wichtige, das Aroma wesentlich beeinflussende Ester sind Isoamylacetat, Ethylhexanoat und Ethyloctanoat. Nicht-*Saccharomyces* Hefen wie *Hanseniaspora guilliermondii* und *Pichia anomalia* haben wesentlichen Einfluss auf die Bildung von Fruchtestern. Vor allem bei Kombination dieser Hefen mit *Saccharomyces cerevisiae* werden höhere Konzentrationen an Acetat- und Ethylestern erzielt als wie bei Vergärung mit *S. cerevisiae* Reinzuchthefen (SWIEGERS 2005). Obwohl die Mehrheit der Ester durch Hefen während der Fermentation gebildet wird, haben auch Bakterien auf die Formation von Estern Einfluss. Vor allem Milchsäurebakterien der Gattungen *Oenococcus*, *Lactobacillus* und *Pediococcus* zeigen eine Esteraseaktivität in Form von Lactatbildung, indem sie Estersubstrate hydrolysieren. Es zeigte sich auch, dass die malolaktische Gärung zu einer allgemeinen Erhöhung der Esterkonzentration, vor allem der Konzentrationen an Ethylacetat, Ethyllactat, Ethylhexanoat und Ethyloctanoat führt (GAMBARO 2001). Die Arten und Konzentrationen der Ester sind

neben den vorhandenen Mikroorganismen aber auch stark von den Fermentationsbedingungen und dem Zuckergehalt des Mostes abhängig.

**Tabelle 5: Beispiele für Ester im Wein**


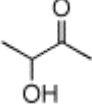
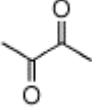
Aromastoff	Struktur	Geruch
Ethylacetat		Ananas
Ethylhexanoat		Apfelschale, fruchtig
Ethyl octanoat		fruchtig, fettig
Ethyllactat		fruchtig

### **3.3.4 Einfluss von Mikroorganismen auf die Bildung von Carbonylverbindungen**

Carbonylverbindungen, zu denen vor allem Aldehyde und Ketone zählen, stellen nicht nur erwünschte aromarelevante Verbindungen dar, sondern auch Oxidationsprodukte, die auf einen Verderb des Weines hindeuten. Auch Acetaldehyd, die am häufigsten in Wein vorkommende Carbonylverbindung, kann ein Anzeichen für Oxidation sein. Acetaldehyd wird dabei überwiegend durch den Hefemetabolismus von Hefen der Gattungen *Hansenula*, *Pichia* und *Candida* gebildet. Aber auch *Saccharomyces* tragen zur Bildung von Acetaldehyd bei. In wesentlich geringerem Ausmaß wird diese Verbindung auch von Essig- und Milchsäurebakterien gebildet. Weitere wichtige Carbonylverbindungen sind Acetoin und Diacetyl. Beide Verbindungen werden überwiegend durch die metabolischen Aktivitäten von Milchsäurebakterien gebildet, obwohl auch Hefen in geringem Ausmaß Diacetyl synthetisieren (SWIEGERS 2005). Vor allem *Saccharomyces* produzieren für Hefen relativ hohe Mengen an Diacetyl (2,3-Butandion), woraus relativ hohe Konzentrationen an produziertem 2,3-Butandiol hervorgehen. 2,3-Butandiol wird von *Saccharomyces* durch Reduktion von 2,3-Butandion gebildet. Sowohl Acetoin als auch Diacetyl haben ein butterähnliches Aroma, das in moderaten Konzentrationen das Aroma des Weines positiv beeinflusst, in zu großen Konzentrationen jedoch negative Auswirkungen hat. Die Bildung und der Abbau von Diacetyl stehen in direkter Verbindung mit dem Wachstum und

Metabolismus der Milchsäurebakterien. Diacetyl wird dabei während der malolaktischen Fermentation vor allem von *Oenococcus oeni* gebildet.

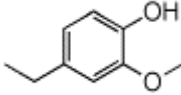
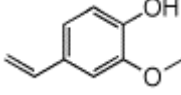
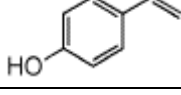
Tabelle 6: Beispiele für Carbonylverbindungen im Wein

Aromastoff	Struktur	Geruch
Acetaldehyd		Ether, stechend
Acetoin		Butter, cremig
Diacetyl		Butter

### 3.3.5 Einfluss von Mikroorganismen auf die Bildung von Phenolen

Flüchtige Phenole stammen sowohl von der Traube, vor allem der Traubenhaut, den Samen und den Stängeln, als auch vom Holz der Fässer in denen die Weine reifen. Obwohl flüchtige Phenole auch positive Attribute zum Weinaroma beitragen sind sie generell für das Vorhandensein von „off-odours“ bekannt. Diese kommen vor allem durch hohe Konzentrationen an Ethylphenolen wie 4-Ethylphenol und 4-Ethylguaiaicol, sowie Vinylphenolen wie 4-Vinylphenol und 4-Vinylguaiaicol zustande. Flüchtige Phenole werden überwiegend von Hefen während der Gärung gebildet. Sie werden dabei über nicht oxidative Decarboxylierung aus im Most vorhandenen Hydroxyzimtsäuren wie p-Coumarsäure oder Ferulasäure synthetisiert. Die Decarboxylierung der phenolischen Säuren in flüchtige Phenole erfolgt durch Hefen der Gattungen *Saccharomyces*, *Dekkera* und *Brettanomyces*. *Saccharomyces* Hefen sind dabei für die Bildung von Phenolen mit positiven Aromaeinflüssen verantwortlich. *Brettanomyces* und *Dekkera* Hefen gelten hingegen als Hefen die den Verderb von Wein vorantreiben, wodurch die durch diese Hefen produzierten Phenole eher unerwünschte medizinische, rauchige und ledrige Aromen erzeugen. Neben diesen Hefen sind auch einige Essig- und Milchsäurebakterien wie *Oenococcus oeni*, *Pediococcus damnosus* und *Lactobacillus plantarum* in der Lage phenolische Säuren in flüchtige Phenole umzuwandeln. Hierbei erfolgt ein aktiver Transport der Säuren in das Zellinnere, wo die Decarboxylierung zu Vinylderivaten und eine enzymatische Reduktion zu Ethylderivaten stattfindet.

Tabelle 7: Beispiele für Phenole im Wein

Aromastoff	Struktur	Geruch
4-Ethylguaiacol		Gewürznelke, würzig
4-Vinylphenol		Mandelschale
4-Vinylguaiacol		Gewürznelke, würzig

### 3.3.6 Einfluss von Mikroorganismen auf die Bildung von Schwefelverbindungen

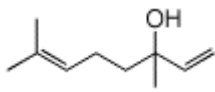
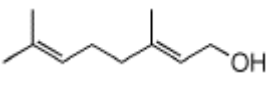
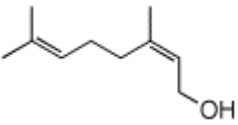
Schwefelverbindungen, die eine strukturell sehr vielfältige Gruppe darstellen gelten als „off-odours“, da ihr Vorkommen mit unangenehmen Aromen in Zusammenhang steht. Im Wein vorkommende Schwefelverbindungen können in Sulfide, Polysulfide, heterocyclische Verbindungen, Thioester und Thiole unterteilt werden. Die Synthese von Schwefelverbindungen erfolgt dabei über eine Vielzahl verschiedener, großteils schlecht charakterisierter biochemischer Mechanismen. Die Produktion von Schwefelverbindungen durch Hefen erfolgt durch verschiedene *Saccharomyces*-Spezies in Form von Abbau schwefelhaltiger Aminosäuren, Abbau schwefelhaltiger Pestizide, sowie Freisetzung und Metabolisierung von schwefelhaltigen, den Trauben entstammenden Vorstufen. Die Produktion von Schwefelverbindungen durch Bakterien erfolgt überwiegend durch die Metabolisierung von schwefelhaltigen Aminosäuren durch Milchsäurebakterien der Gattungen *Lactobacillus*, *Oenococcus* und *Pediococcus*.

### 3.3.7 Einfluss von Mikroorganismen auf die Bildung von Terpenen

Ein Großteil der im Wein vorkommenden Terpeneide stammt aus den Trauben, da *Vitis vinifera* zu den pflanzlichen Monoterpenoidproduzenten zählt. Bei den Mikroorganismen zählen nur die Hefen zu den Terpenproduzenten. Vor allem Nicht-*Saccharomyces* wie *Kluyveromyces lactis*, *Torulaspora delbrueckii* und *Ambrosiozyma monospora* tragen zur Produktion von Terpenoiden bei. Viele Monoterpenalkohole wie Citronellol, Geraniol, Linalool und Nerol kommen als natürliche Stoffe in den Trauben vor und geben den Weinen charakteristische fruchtige, florale und würzige Noten (FLEET 2008). Da diese Verbindungen glykosidisch an Zuckermoleküle gebunden sind, muss diese Bindung gebrochen werden um

die Aromastoffe freizusetzen. Dies geschieht durch die von den Hefen produzierten Glykosidasen. Vor allem Hefen der Gattungen *Hanseniaspora*, *Debaryomyces* und *Dekkera* sind starke Produzenten dieser Enzyme, wodurch sie eine große Rolle in der Freisetzung des Terpenaromas spielen (FLEET 2008). Eine Erhöhung der Terpenproduktion kann auch durch die Fermentationsbedingungen geschaffen werden, indem eine ausreichend hohe Stickstoffkonzentration gewährt wird, die zu einer Stimulation der Monoterpenbildung führt. Generell ist in Rotweinen die Konzentration an Terpenen geringer als in Weißweinen.

**Tabelle 8: Beispiele für Terpene im Wein**

Aromastoff	Struktur	Geruch
Linalool		Lavendel, blumig
Geraniol		Rosen, Geranien
Nerol		süß

## 4 Methoden

### 4.1 *Probenvorbereitung [2, 30, 32, 35, 38]*

Wein ist eines der komplexesten alkoholischen Getränke überhaupt. Der geringe Anteil und die Komplexität der Aromafraktion mit einem Gesamtanteil von etwa 0,05% im Vergleich zum großen Anteil an Wasser und Ethanol (zusammen etwa 98 bis 99% des Gesamtanteils) machen die Analyse der Aromafraktion zu einer großen Herausforderung. Ein Problem stellt dabei auch die Tatsache dar, dass etliche aromarelevante Analyten unzähliger im Wein vorliegender flüchtiger Verbindungen, nur in äußerst geringen Konzentrationen (im Bereich von  $\mu\text{g/l}$ ) vorkommen. Um diese analytisch zu erfassen ist daher eine Probenvorbereitung durch Anreicherung und Konzentrierung der Analyten nötig. Methode der Wahl für die komplexe Matrix Wein ist die Extraktion, dabei werden verschiedene Extraktionstechniken angewandt. Vor allem bei nachfolgenden gaschromatographischen Analysen ist eine zusätzliche Entfernung des großen Wasseranteils notwendig, da die Injektion von 1  $\mu\text{l}$  Wasser in einen Gaschromatographen zu einem Dampfvolumen von über 1000  $\mu\text{l}$  führt, was das Volumen herkömmlicher Injektoren bei weitem überschreitet. Zusätzlich können einige stationäre Phasen, die als Säulenmaterial verwendet werden, durch den Kontakt mit Wasser zerstört werden.

Die Anreicherung erfordert aber eine hohe Effektivität und Selektivität, da teilweise Verbindungen, die in sehr geringen Konzentrationen vorkommen, aufgrund eines sehr geringen Schwellenwertes eine größere Bedeutung in Bezug auf die Aromazusammensetzung aufweisen, als Verbindungen, die in großen Konzentrationen vorkommen, aber einen hohen Schwellenwert haben. Häufig ist eine Konzentrierung um mehrere Zehnerpotenzen notwendig. Zusätzlich wird die Probenvorbereitung durch das Problem der unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der aromaaktiven Analyten erschwert. So weisen die anzureichernden Analyten große Differenzen bezüglich ihres pH-Wertes, ihrer Polarität, Löslichkeit und Flüchtigkeit auf. Einige der flüchtigen Aromastoffe sind zusätzlich chemisch instabil und tendieren zu Abbau- und Oxidationsreaktionen während der Probenvorbereitung. Um möglichst alle aromaaktiven Verbindungen zu erhalten und somit das Originalaroma des Weines zu gewährleisten, müssen all diese Schwierigkeiten berücksichtigt werden, wodurch die Probenvorbereitung einen der kritischsten Schritte in der Analyse von Aromafractionen darstellt. Wie bereits erwähnt, wird die Anreicherung und Konzentrierung der Analyten aus der komplexen Weinmatrix durch Extraktion erreicht. Geeignete und erprobte Extraktionstechniken sind Flüssig-Flüssig Extraktion (LLE), Festphasenextraktion (SPE), Extraktion mit überkritischen Medien (SFE) und



Festphasenmikroextraktion (SPME). Zusätzlich kommen noch selten angewandte Techniken wie Extraktion mittels Ultraschall, Purge-and-Trap Extraktion mittels Kaltfallen und Mikroextraktion durch Entmischung zum Einsatz. Um eine vollständige Extraktion aller im Wein enthaltenen flüchtigen Verbindungen ohne Abbau- oder Nebenreaktionen und Verluste zu erlangen, ist es in der Regel notwendig eine Kombination aus verschiedenen Extraktionstechniken anzuwenden.

#### **4.1.1 Flüssig-Flüssig Extraktion (LLE) [2, 30]**

Die Flüssig-Flüssig Extraktion ist eine relativ einfache, wenn auch zeitaufwendige Methode zur quantitativen Gewinnung von flüchtigen Verbindungen. Dabei werden die Analyten mit einem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, das mit Wasser nicht mischbar ist, aus einer wässrigen Probe extrahiert. Die Extraktion erfolgt dabei durch Durchmischen der beiden Phasen, entweder klassisch durch Ausschütteln in einem Scheidetrichter oder durch Rührung und anschließende Phasentrennung. Als geeignete Lösungsmittel zur Extraktion von Aromastoffen aus wässrigen Proben eignen sich organische Lösungsmittel wie Diethylether, diverse Kohlenwasserstoffe (n-Pentan, n-Hexan), Freone und Dichlormethan, sowie Lösungsmittelgemische wie Ether/Pentan (1:1) oder Ether/Hexan (1:1). Die verwendeten Lösungsmittel müssen extrem rein sein, da eventuell vorhandene Verunreinigungen zusammen mit den Analyten konzentriert werden und bei deren Bestimmung stören können. Dieselbe Reinheitsanforderung gilt auch für alle Gerätschaften. Für die Extraktion von Aromastoffen aus Wein hat sich vor allem Dichlormethan als geeignet erwiesen. Um die Effizienz der Anreicherung zu erhöhen ist der Zusatz von inerten Elektrolyten wie NaCl sinnvoll. Durch den erhöhten Elektrolytgehalt nimmt die Löslichkeit der organischen Analyten in der wässrigen Phase ab und diese werden sozusagen in die organische Phase gedrängt. Zusätzlich ist es von Vorteil, die Extraktion mehrmals mit kleinen Volumina an organischer Phase durchzuführen, als einmal mit einer großen Menge.

Die Flüssig-Flüssig Extraktion kann als eine Art Referenztechnik für die Anreicherung flüchtiger Analyten aus Wein betrachtet werden. Da bei dieser Methode sowohl Verbindungen niedriger, als auch hoher Flüchtigkeit einen hohen Verteilungskoeffizienten bezüglich der organischen Phase aufweisen, bietet sie eine gute Basis für eine reproduzierbare quantitative Analyse. Nachteilig ist allerdings, dass bei der Konzentrierung der Analyten durch Verdampfung des Lösungsmittels ein eventueller Abbau oder Verlust aromarelevanter Analyten stattfinden kann. Ein zusätzlicher Nachteil ist die Verwendung von ökologisch bedenklichen, toxischen, oft auch kanzerogenen organischen Lösungsmitteln.

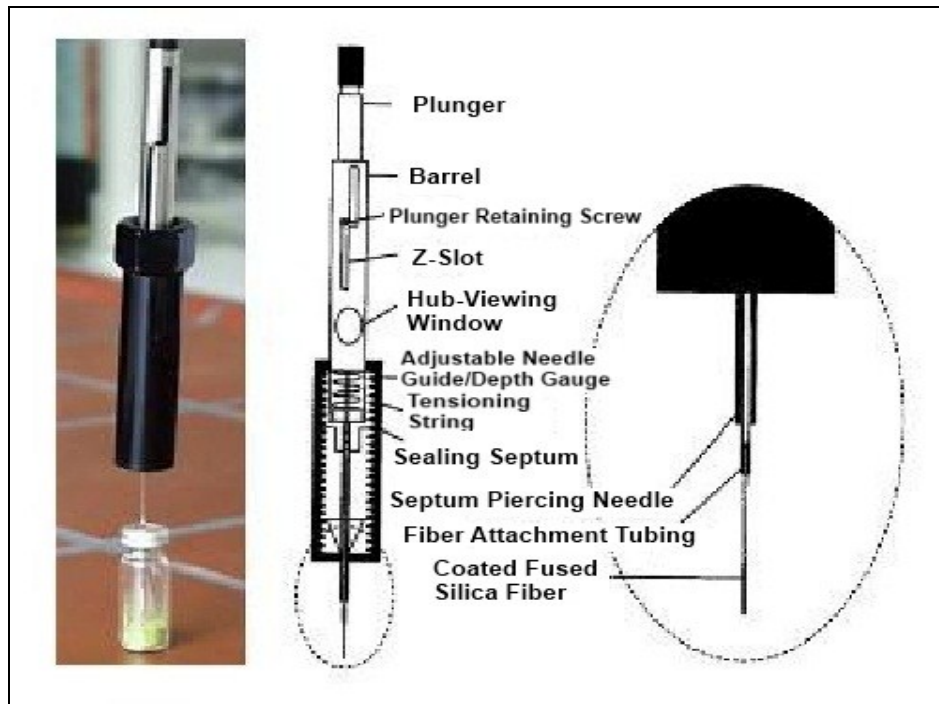
### **4.1.2 Festphasenmikroextraktion (SPME) [2, 20, 35, 38]**

Die Festphasenmikroextraktion ist eine noch recht junge Methode der Probenvorbereitung. Erste Publikationen von Belardi et al. und Arthur et al. stammen aus den Jahren 1989 und 1990. Ziel der Einführung der SPME war es, die Probenvorbereitung zu beschleunigen und zu vereinfachen.

Unter Festphasenmikroextraktion versteht man die Exposition einer Extraktionsphase, der stationären Phase in einer Probenmatrix. Die Probenmatrix kann dabei gasförmig oder flüssig sein. Der SPME Prozess besteht aus zwei Schritten. Der erste Schritt beinhaltet die Anreicherung der Analyten in der Extraktionsphase, sodass sich ein Gleichgewicht zwischen der Probenmatrix und der stationären Phase einstellt. Der zweite Schritt ist die Desorption der angereicherten Analyten in ein analytisches Messgerät, wobei die SPME routinemäßig mit Gaschromatographie und Gaschromatographie-Massenspektrometrie gekoppelt ist.

Eine SPME Vorrichtung besteht im Wesentlichen aus einer an einer Stahlnadel befestigten Quarzfaser aus fused silica, die mit unterschiedlichen Polymermaterialien, welche die stationäre Phase bilden, beschichtet ist. Für die Beschichtung verwendete Materialien sind Polydimethylsiloxan (PDMS), Polyacrylat, Carbowax, Divinylbenzen und Carboxen. Je nach Reineinsatz oder Kombination der verschiedenen Beschichtungsmaterialien ergeben sich unterschiedliche Polaritäten der Faserbeschichtung, wodurch unterschiedliche Selektivitäten in der Anreicherung flüchtiger Analyten erzielt werden können. An dieser Faser, die sich in einer Schutzkanüle befindet, finden die Sorptionsprozesse (je nach Beschichtungsmaterial Adsorption oder Absorption bzw. Desorption) statt. Die Extraktions- und Sorptionsprozesse erfolgen dabei durch Exposition der Faser in einer Gasphase (gasförmige Probenmatrix), Eintauchen der Faser in eine Flüssigkeit (flüssige Probenmatrix) oder Exposition der Faser im Dampfraum (Headspace) über einer festen oder flüssigen Probe. Die Headspace-Technik, die sogenannte Headspace-SPME (HS-SPME) ist dabei das am häufigsten angewandte Verfahren der Extraktion mittels SPME. Die Anreicherung der Analyten erfolgt in der nach außen abgedichteten Probenkammer, in welcher die Faser nach Durchstechen des Septums exponiert wird. Während der Exposition der Faser in der Probenkammer stellt sich im Falle flüssiger und gasförmiger Proben ein Gleichgewicht zwischen der Probe und der stationären Phase ein. Bei Headspaceanalysen von festen oder flüssigen Proben kommt es zur Einstellung des Gleichgewichtes zwischen der Probe, dem Dampfraum über der Probe und der stationären Phase. Um die Extraktionsdauer zu verringern empfiehlt es sich die Probe zu rühren bzw. zu schütteln, da diese Vorgänge zu einer Verbesserung des Stofftransportes und somit zu einer schnelleren Gleichgewichtseinstellung führen. Auch eine Erhöhung der Temperatur führt zu einer beschleunigten Extraktion, allerdings kommt es durch die Temperaturerhöhung zu einer Verringerung des Verteilungskoeffizienten, wodurch

es zu einem Kompromiss zwischen Extraktionsdauer und Sensitivität der Extraktion kommt. Dennoch ist eine Erhöhung der Temperatur vor allem bei Headspaceanalysen eine gängige Anwendung. Die folgende Abbildung zeigt den typischen Aufbau einer SPME Faser, sowie ihre Exposition in einem Probengefäß.



**Abbildung 6: Schematische Darstellung einer SPME-Faser (PAWLISZYN 1997)**

Die Desorption der Analyten von der Faser findet bei hohen Temperaturen (zwischen 150°C und 250°C) im Injektor eines Gaschromatographen statt, wo direkt im Anschluss eine gaschromatographische Analyse erfolgt. Nach der Desorption ist die Faser bereits gereinigt und kann erneut verwendet werden.

Die Festphasenmikroextraktion ist eine sehr sensible Methode, bei der Einflüsse auf die experimentellen Bedingungen zu einer Verschiebung des Verteilungsgleichgewichtes zwischen Probe und stationärer Phase führen, wodurch es zu Änderungen der Empfindlichkeit und der Reproduzierbarkeit kommen kann. Einfluss auf das Verhalten und die Effizienz der Faser haben die Art der stationären Phase, die Beschichtungsdicke der Faser, die Extraktionsdauer, die Extraktionstemperatur, Probenvolumen und Probenkonzentration sowie die Art der Probenmatrix.

Vorteile der Festphasenmikroextraktion gegenüber der Lösungsmittlextraktion sind der vollständige Verzicht auf schädliche organische Lösungsmittel, sowie ihre Einfachheit, da diese Technologie Probenahme, Extraktion, Konzentration und Probenaufgabe in einem Schritt beinhaltet.

## **4.2 Gaschromatographie (GC) [7, 27, 33, 40]**

Gaschromatographie ist aufgrund ihrer hohen Effizienz und des geringen Zeitaufwandes die am häufigsten verwendete Trenntechnik in der analytischen Chemie. Weitere Vorteile der Gaschromatographie sind eine hohe Auflösung und Sensitivität, die es ermöglichen geringste Konzentrationen nachzuweisen, sowie die Koppelung und Automatisierung mit Massenspektrometern und Probenvorbereitungsmethoden wie SPME. Anwendungsgebiete der Gaschromatographie sind überwiegend Medizin, Biologie, Umweltanalytik und Lebensmittelanalytik.

Um Proben gaschromatographisch analysieren zu können, müssen diese entweder in gasförmigen Zustand vorliegen oder leicht verdampfbar sein. Eine wichtige Rolle spielt dabei die Temperaturstabilität der Proben, welche sich bei Verdampfungstemperaturen von 350 bis 400°C nicht zersetzen oder mit anderen Probenbestandteilen reagieren dürfen.

Die Auftrennung einer Probe in ihre unterschiedlichen Bestandteile erfolgt durch die Verteilung der einzelnen Substanzen zwischen zwei Phasen, der stationären Phase (fest oder flüssig) und der mobilen Phase (gasförmig – Trägergas). Je nach Zustand der stationären Phase unterscheidet man zwischen gas-fest Chromatographie (GSC; Adsorptionschromatographie) und gas-flüssig Chromatographie (GLC; Gasverteilungschromatographie). Die verdampfte Probe wird dabei mit Hilfe des Trägergases durch die mobile Phase geleitet. Die unterschiedliche Verteilung der Analyten erfolgt durch ihre unterschiedlichen Strukturen und relativen Dampfdrücke, und der daraus resultierenden verschiedenen Affinitäten zur stationären Phase.

### **4.2.1 Aufbau einer GC Apparatur**

Im Wesentlichen besteht ein Gaschromatograph aus folgenden Komponenten:

- Gasversorgung mit Druck- und Flussregelventil
- Injektor
- Säulenofen mit Trennsäule
- Detektor
- Registriereinheit zur Datenaufnahme und Datenausgabe

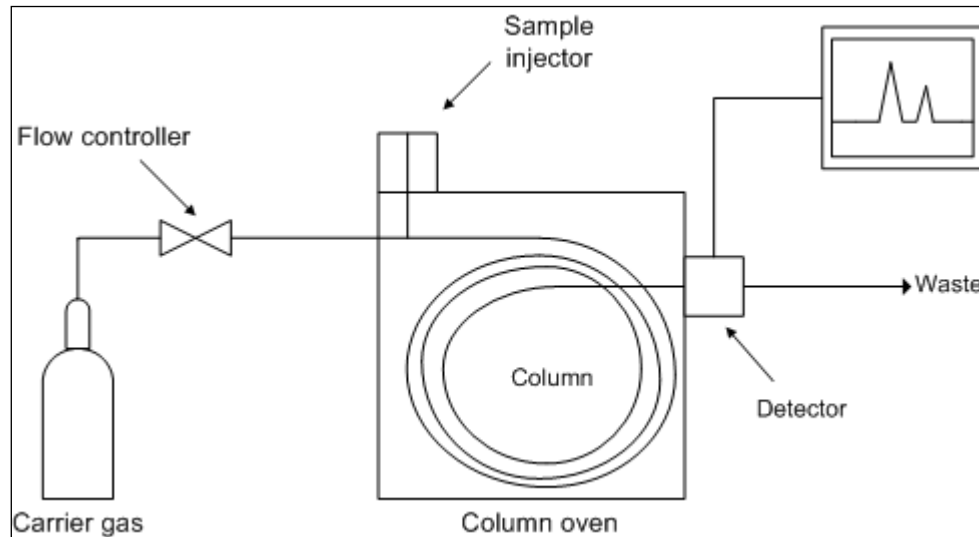


Abbildung 7: Schematische Darstellung eines Gaschromatographen (MEIXNER 2007)

#### 4.2.1.1 Gasversorgung

Die Hauptaufgabe des Trägergases, welches die mobile Phase stellt, ist es die aufzugebene Probe durch den Gaschromatographen zu leiten. Zu beachten ist, dass, auch wenn keine Probe aufgegeben wird, ein kontinuierlicher Gasfluss aufrecht zu erhalten ist.

Anforderungen an die mobile Phase sind einerseits Inertheit gegenüber den Analyten, sowie gegenüber Bestandteilen der stationären Phase und des Detektors, andererseits absolute Reinheit. Die hohe Reinheit der Gase ist nötig, da Verunreinigungen wie Sauerstoff oder Wasser das Säulenmaterial angreifen und zerstören können. Spuren von Verunreinigungen produzieren auch ein hohes Hintergrundsignal des Detektors oder sogar unerwünschte Peaks im Chromatogramm.

Anwendung als Trägergas finden Wasserstoff, Stickstoff, Helium, sowie Mischungen aus Argon und Methan. Die Wahl des Trägergases hängt von der Art des Detektors, sowie von der Inertheit des Gases gegenüber den zu trennenden Analyten ab. Dem Detektor sollte dabei eine möglichst optimale Matrix zur Analyse zur Verfügung stehen. Für Wärmeleitfähigkeitsdetektoren wird Helium, für Ionisationsdetektoren (z.B.: FID) wird Helium oder Stickstoff als mobile Phase empfohlen. Von Wasserstoff als Trägergas ist aufgrund der hohen Explosionsgefahr abzuraten.

Bei der Verwendung verschiedener mobiler Phasen ist zu berücksichtigen, dass, wie in der van Deemter Kurve zu sehen ist, die optimale Trennleistung der einzelnen Gase bei unterschiedlichen Flussgeschwindigkeiten erreicht wird.

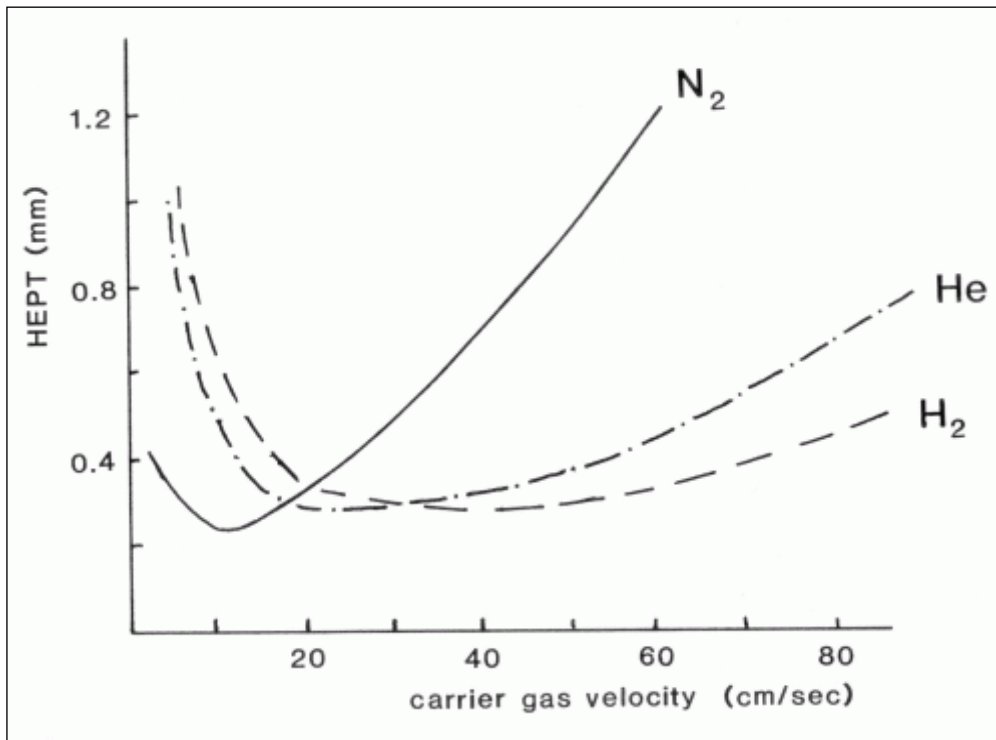


Abbildung 8: Van-Deemter Kurve (HINTZ 2009)

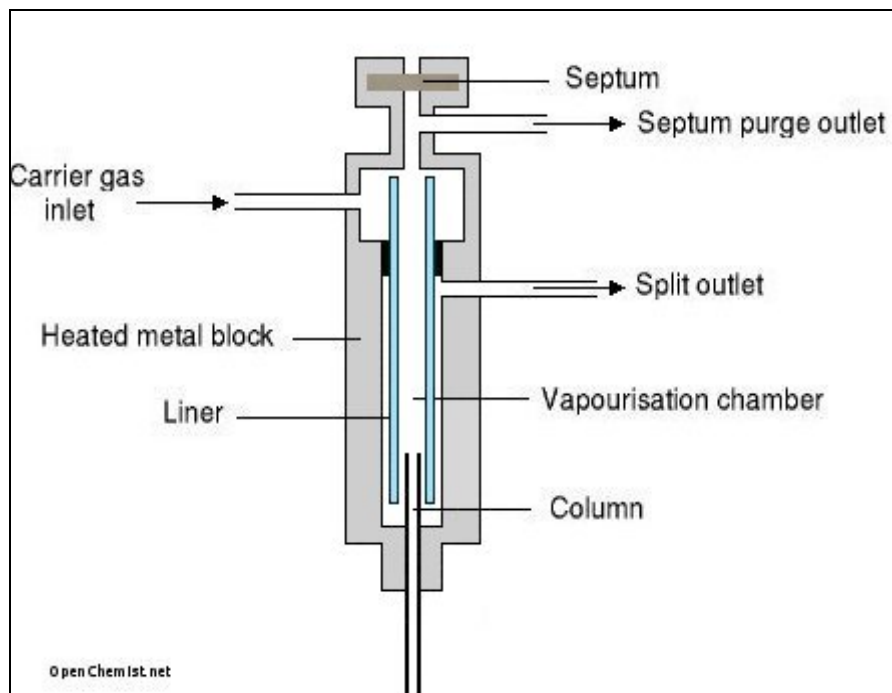
Die maximale Effizienz der Trennleistung wird bei minimaler Bodenhöhe erreicht. Wie aus der Grafik ersichtlich, hat Stickstoff eine sehr niedrige optimale Fließgeschwindigkeit, was zu langen Analysezeiten führt. Um die Analysendauer zu beschleunigen, ist es daher ratsam leichtere Gase wie Helium oder Wasserstoff, deren maximale Trennleistung bei deutlich höheren Flussraten erreicht werden, zu verwenden.

#### 4.2.1.2 Injektor

Der Injektor, welcher zur Aufgabe der Probe dient, stellt die Verbindung zwischen dem Probeneinlass, der Trennsäule und dem Trägergasstrom dar. Wichtig bei der Injektion der Probe ist es, dass die Aufgabe in einer möglichst schmalen symmetrischen Bande erfolgt, da die Form der Aufgabebande die Peakform im Chromatogramm beeinflusst. Generell gilt, je schmaler und schärfer die Bande, desto schmaler sind die Peaks im Chromatogramm.

Die Aufgabe der Probe auf die Säule kann auf verschiedene Arten erfolgen. Zu den wichtigsten Injektionssystemen zählen die direkte Injektion der Probe auf die Säule (on-column Injektion), sowie die Aufgabe über Verdampfungsinjektoren. Bei diesen wird die Probe, bevor sie auf die Säule aufgetragen wird, verdampft. Bei den Verdampfungsinjektoren unterscheidet man zwischen Split- und Splitlessinjektion. Im praktischen Betrieb wird dabei

meist ein Split/Splitlessinjektor verwendet, bei welchem man zwischen Split- und Splitlessinjektion wählen kann.



**Abbildung 9: Schematische Darstellung eines Split/Splitless Injektors**  
(OPENCHEMIST 2010)

Solche, wie in der obigen Abbildung dargestellten Verdampfungsinjektoren bestehen aus einem thermosatisierbaren Metallblock, in welchem sich ein Glasliner befindet. Je nach Art der Injektion kommen unterschiedliche Liner zur Verwendung. Nach oben hin wird der Liner durch ein Septum aus Silikongummi möglichst luftdicht nach außen hin verschlossen. Die Aufnahme der Probe erfolgt mit Hilfe einer Spritze durch das Septum hindurch. Beim Auftreffen der Probe auf den heißen Liner wird diese verdampft und mit Hilfe des Trägergases auf die Säule gespült. Bei Einsatz des Liners im Splitbetrieb wird ein Teil des Gasstromes, welcher die verdampfte Probe beinhaltet, über das Splitausgangsventil nach außen geleitet, es gelangt somit nur ein Bruchteil der Probe auf die Säule. Dieses Verfahren findet Anwendung, wenn die Gefahr besteht die Säule und/oder den Detektor zu überladen. Beim Splitlessbetrieb wird hingegen die gesamte Probe auf die Säule geleitet. Dieses Verfahren findet vor allem in der Spurenanalytik Anwendung.

#### 4.2.1.3 Säulenofen und Trennsäule

Die Trennsäule, auch das Herz eines chromatographischen Systems genannt, befindet sich im Säulenofen. Dies ist ein thermostatisierbarer Raum, über welchen die Säulentemperatur

gesteuert wird. Eine exakte Steuerung der Temperatur ist notwendig, da die Flüchtigkeit der Analyten durch die Temperatur beeinflusst wird. Durch die Auswahl und Optimierung des Temperaturprogramms lässt sich somit die Auftrennung der Analyten sowie die Analysezeit steuern und optimieren. Die Anforderungen an den Ofen sind exakte Aufheiz-, Abkühl- und Halteraten der Temperatur um reproduzierbare Analysen zu gewährleisten.

Bezüglich der Trennsäulen unterscheidet man zwischen zwei Säulentypen - gepackten Säulen und Kapillarsäulen. Trennsäulen beider Typen ohne die stationäre Phase bestehen aus Edelstahl, Borsilikatglas oder Quarzglas.

- Gepackte Säulen

Gepackte Säulen waren die ersten GC-Säulen die kommerziell erhältlich waren. Heutzutage werden jedoch nur noch ungefähr zehn Prozent der gaschromatographischen Analysen mit gepackten Säulen durchgeführt. Gepackte Säulen bestehen meist aus Edelstahl. Für Anwendungen die größere Inertheit erfordern, kommen auch Materialien wie Glas oder Teflon zum Einsatz. Sie weisen eine Länge von 1 bis 5 m und einen Außendurchmesser von 2 bis 4 mm auf. Als stationäre Phase dienen entweder Adsorbentien, wie dies bei der GSC der Fall ist oder Trägermaterialien auf denen ein dünner Flüssigkeitsfilm aufgebracht ist, wie dies bei der GLC der Fall ist. Typische Adsorbentienmaterialien sind Silicagel, Aktivkohle, Zeolithe, Aluminiumoxid, poröse Polymere und Copolymere aus Styren und Vinylbenzen. Als Trägermaterial für Flüssigkeitsfilme kommt überwiegend Kieselgur zum Einsatz, welches aufgrund seiner freien Hydroxylgruppen jedoch säurebehandelt und silanisiert werden muss um die nötige Inertheit zu erhalten. Ein Nachteil der Silanisierung ist, dass die Trägermaterialien dadurch hydrophober werden und sich schwerer mit einem Flüssigkeitsfilm beschichten lassen. Als Flüssigkeitsfilme, die die stationäre Phase bei der GLC bilden, kommen Flüssigkeiten verschiedener Polarität zum Einsatz. Voraussetzung um bei Temperaturen bis über 300°C nicht zu verdampfen ist, dass die Flüssigkeiten chemisch stabil sind und einen möglichst niedrigen Dampfdruck aufweisen. Geeignete und verwendete stationäre Phasen sind Polysiloxane wie Polydimethylsiloxan und hochmolekulare Kohlenwasserstoffe wie Squalen.

- Kapillarsäulen

Heutzutage erfolgen über 90 Prozent aller gaschromatographischen Analysen mittels Kapillarsäulen. Kapillarsäulen werden auch „open tubular“ Säulen genannt, da sie aus einem offen Rohr bestehen, welches innenliegend mit einer dünnen stationären Phase überzogen ist. Kapillarsäulen ohne die stationäre Phase sind entweder aus Edelstahl, Borsilikat- oder Quarzglas, wobei Quarzglas (fused silica) aufgrund der größeren Inertheit das



vorherrschende Säulenmaterial ist. Um diese Inertheit zu erreichen, müssen die reaktiven Silanolgruppen jedoch vor Auftragung der stationären Phase mittels Silylierung deaktiviert werden. Aufgrund ihrer Zerbrechlichkeit sind Kapillarsäulen mit einer Schutzhülle aus Aluminium oder Polyimid ummantelt. Man unterscheidet zwischen 3 Arten von Kapillarsäulen:

- WCOT (Wall-Coated Open Tubes) bestehen aus einer offenen Kapillare, deren Innenwand mit einem dünnen Flüssigkeitsfilm, der stationären Phase, überzogen ist. WCOT liefern die höchste Auflösung aller in der Gaschromatographie verwendeten Säulen und werden am häufigsten in der GLC verwendet.
- SCOT (Support-Coated Open Tubes) bestehen aus einer offenen Kapillare, deren Innenwand mit einem feinkörnigen Trägermaterial (z.B.: Celite®) beschichtet ist, auf welchem die flüssige stationäre Phase aufgebracht ist. Durch die Aufbringung des Trägermaterials kommt es zu einer Oberflächenvergrößerung, wodurch mehr flüssige Phase aufgebracht und somit eine größere Probenkapazität erreicht werden kann. Durch die mittlerweile guten Kreuzvernetzungstechniken können auch WCOT Säulen mit stabilen dicken Filmen erzeugt werden, wodurch die SCOT Säulen nur noch äußerst selten Anwendung in der GLC finden.
- PLOT (Porous Layer Open Tubes) bestehen aus einer offenen Kapillare, deren Innenwand mit porösen inerten Adsorbentien als stationäre Phase beschichtet ist. PLOT Säulen dienen vor allem zur Auftrennung von Gasen wie Krypton, Neon, Argon, Sauerstoff, Stickstoff und Xenon. PLOT Säulen die aufgrund ihrer festen stationären Phase Anwendung in der GSC finden, repräsentieren einen kleinen, aber sehr wichtigen Anteil der GC Säulen.

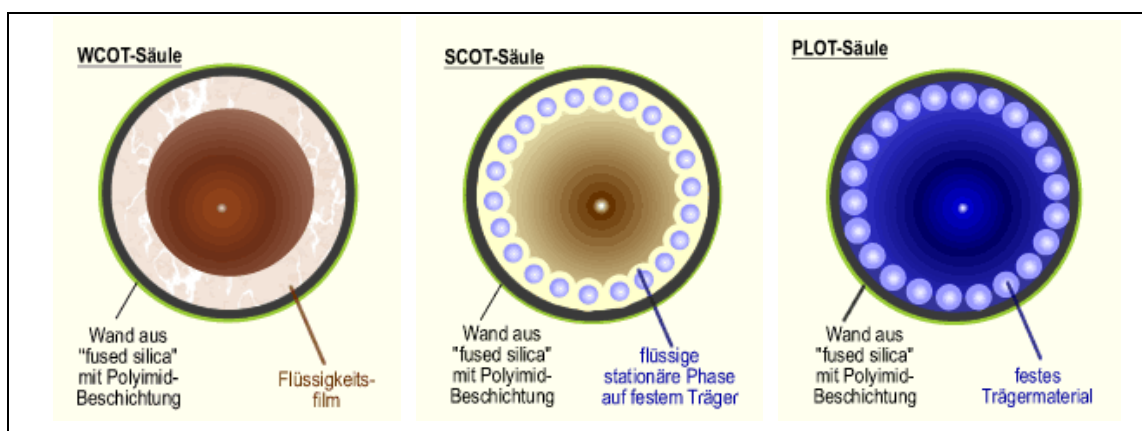


Abbildung 10: Schematische Darstellung verschiedener Kapillarsäulen (CHEMGAPEDIA 2008)

Typische Säulenlängen variieren zwischen 10 und 50 m, wobei auch Säulen bis zu 100 m erhältlich sind. Kapillarsäulen lassen sich in lange, mittellange und kurze Säulen einteilen. Zu den langen Säulen zählen solche mit einer Länge von 60 bis 100m, zu den mittellangen jene mit 25 bis 30 m und zu den kurzen Säulen jene mit einer Länge von 5 bis 10 m. Als Grundsatz dient, je länger die Säule, desto besser die Auflösung und desto länger die Analysendauer. Als geeigneter Kompromiss hinsichtlich Zeitdauer und Auflösung haben sich somit mittellange Säulen erwiesen.

Säuleninnendurchmesser von Kapillarsäulen variieren zwischen 100 und 530  $\mu\text{m}$ . Je nach Innendurchmesser kann man Kapillarsäulen auch in megabore Säulen (530  $\mu\text{m}$ ), medumbore Säulen (320  $\mu\text{m}$ ) und microbore Säulen (10-250  $\mu\text{m}$ ) unterteilen. Sehr dünne Säulen (100  $\mu\text{m}$ ) sind für Spurenanalysen weniger geeignet, da mit sinkendem Innendurchmesser die Kapazität der Säule abnimmt. Solche Säulen haben aber eine sehr gute Effizienz und mit ihnen lassen sich schnelle Analysen durchführen. Megabore Säulen weisen zwar eine sehr große Probenkapazität auf, allerdings leidet die Auflösung darunter. Kapillarsäulen mit einem Innendurchmesser von 250 bis 320  $\mu\text{m}$  weisen den besten Kompromiss hinsichtlich Auflösung, Analysedauer und Kapazität auf.

Typische Filmdicken der stationären Phase variieren zwischen 0,1 und 5  $\mu\text{m}$ . Wie bei den Innendurchmessern gilt: umso dünner der Flüssigkeitsfilm, umso besser die Auflösung und umso schneller die Analysenzeit. Allerdings kommt es auch hier zu Kapazitätslimitierungen je dünner die stationäre Phase ist. Zusätzlich wird die Schichtdicke durch die Flüchtigkeit der Analyten bestimmt. Je flüchtiger die Analyten desto dicker sollte die stationäre Phase sein. Dabei ist zu beachten, dass dicke Flüssigkeitsfilme ein wesentlich stärkeres Säulenbluten aufweisen als dünne Flüssigkeitsfilme. Typische Filmdicken sind 0,25  $\mu\text{m}$  bis 0,32  $\mu\text{m}$ . Für die flüssigen Phasen von Kapillarsäulen gelten ähnliche Voraussetzungen wie für jene Flüssigkeiten, die bei gepackten Säulen zum Einsatz kommen. Sie sollten sowohl chemisch-, als auch temperaturstabil sein und bei hohen Temperaturen ein minimales Säulenbluten aufweisen. Zusätzlich sollten die stationären Phasen eine hohe Affinität für die aufzutrennenden Substanzen aufweisen. Ein Unterschied zu den flüssigen Filmen bei gepackten Säulen ist, dass die stationären Phasen bei Kapillarsäulen eine extensive Kreuzvernetzung aufweisen. Die Kreuzvernetzung erfolgt beim Aufheizen auf hohe Temperaturen einer neuen Säule ohne Säulenfluss, wobei die Methylgruppen der stationären Phase freie Radikale bilden, die sich sofort vernetzen, um eine stabile hochmolekulare gummiartige Phase zu bilden. Zusätzlich kann es zu chemischen Bindungen mit den Silanolgruppen des „fused silica“ Quarzglas kommen. Solche, wie die meisten der kommerziell erhältlichen, kreuzvernetzten Säulen, sind temperaturstabiler und haben eine

längere Lebensdauer als nicht vernetzte Säulen. Die am häufigsten verwendeten flüssigen Phasen in der Kapillarsäulen-GLC sind substituierte Polysiloxane und Polyethylenglycol. Bei substituierten Polysiloxanen werden primär Methyl-, Phenyl-, Cyanopropyl- und Trifluorpropylgruppen als Substituenten verwendet. Um Säulen mit verschiedenen Eigenschaften und Polaritäten zu erzeugen, kommt es zu einer Variation der unterschiedlichen Substituenten hinsichtlich ihrer Kombination und mengenmäßigen Zusammensetzung. Die am häufigsten verwendeten Zusammensetzungen sind Phenyl-Methyl, Cyanopropyl-Phenyl-Methyl, Cyanopropyl-Methyl und Trifluorpropyl-Methyl, wobei der größte Anteil meist aus Methylsiloxan besteht. Generell lässt sich sagen, dass je größer der prozentuelle Anteil der Methylgruppen als Substituenten ist, desto unpolarer ist die Säule. Säulen aus 100% Dimethylpolysiloxan gelten als unpolar. Durch die Einbringung von Phenylgruppen in das Polysiloxanrückgrad lassen sich stationäre Phasen, die eine höhere Temperaturstabilität, sowie ein geringeres Säulenbluten aufweisen, erzeugen. Solche Säulen bezeichnet man als „low bleed columns“. Polyethylenglycol (PEG) weist als Material für stationäre Phasen eine hohe Polarität, sowie einzigartige Eigenschaften in Bezug auf die Auftrennung auf. Ein großer Nachteil von PEG ist aber die extreme Sauerstoffempfindlichkeit, sowie die eingeschränkte Verwendbarkeit in einem relativ kleinen Temperaturbereich.

Der überwiegende Einsatz von Kapillarsäulen in der Gaschromatographie ergibt sich daraus, dass diese gegenüber gepackten Säulen einige Vorteile aufweisen. Zu diesen zählen eine bessere Trennleistung, kürzere Analysendauer und ein geringerer Druckabfall entlang der Säule. Ein Nachteil allerdings ist, dass nur geringe Probenvolumina aufgegeben werden können, da es sonst zu einer Überladung der Säule kommt.

#### 4.2.1.4 Detektor

Der Detektor ist jene Messeinheit, die die aufgetrennten Verbindungen im Trägergasstrom aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften detektiert und diese Informationen in für Aufnahmegerate registrierbare bzw. auswertbare Formen umwandelt.

Detektoren, die im Bereich der Gaschromatographie eingesetzt werden, haben bestimmte Anforderungen zu erfüllen:

- Detektoren sollten ein möglichst geringes Totvolumen besitzen, die Verbindung sollte also möglichst schnell von der Säule eluieren. Je größer das Totvolumen eines Detektors ist, desto größer ist die Peakverbreiterung und desto länger ist die Ansprechzeit des Detektors.

- Die Empfindlichkeit eines Detektors, welche oft auch als Signal-Rausch-Verhältnis bezeichnet wird, sollte möglichst hoch sein.
- Detektoren sollten eine möglichst hohe Selektivität und eine möglichst niedrige Nachweisgrenze aufweisen.
- Das Verhältnis von Signalintensität zu Konzentration sollte über einen möglichst großen Bereich linear sein.

Bei den Detektoren unterscheidet man zwischen Ionisationsdetektoren (z.B.: Flammenionisationsdetektor - FID; Wärmeleitfähigkeitsdetektor - TCD), Emissionsdetektoren (z.B.: Flammenphotometrischer Detektor - FPD) und elektrochemischen Detektoren. Ein Detektor, der häufig in der Gaschromatographie Einsatz findet, ist das Massenspektrometer (MS), bei dem es ebenfalls zu einer Ionisation der Verbindungen kommt.

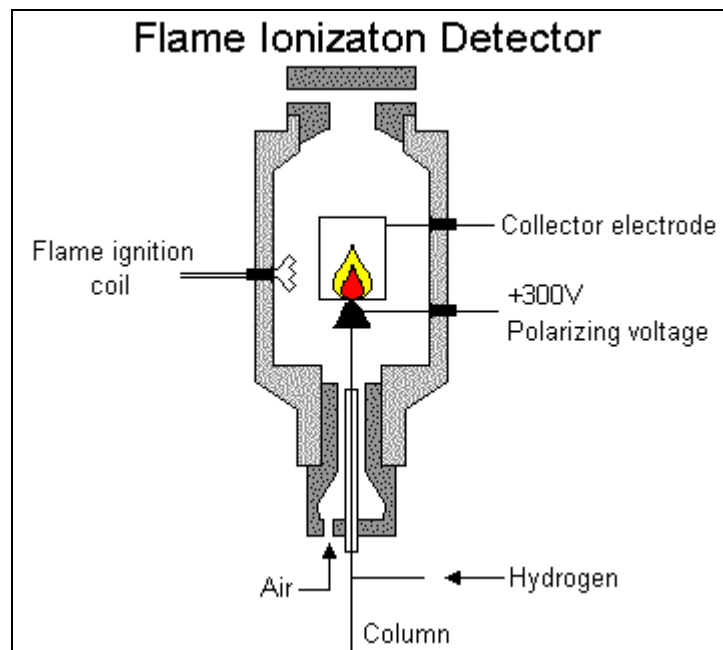
Je nach ihrer Selektivität gegenüber bestimmten Substanzen kann man zwischen universellen Detektoren (sprechen auf nahezu alle Verbindungen die eluiert werden an), selektiven Detektoren (sprechen auf bestimmte Eigenschaften oder Strukturen an) und spezifischen Detektoren (sprechen auf ganz bestimmte Elemente oder Strukturen an) unterscheiden. Zu den am häufigsten verwendeten universellen Detektoren zählen der Flammenionisationsdetektor (FID) und das Massenspektrometer (MS). Zu den selektiven Detektoren zählt der Elektroneneinfangdetektor (ECD), welcher auf chlorierte Verbindungen anspricht. Bei den spezifischen Detektoren ist der Stickstoff-Phosphor-Detektor (NPD), welcher spezifisch auf Stickstoff- und Phosphorverbindungen anspricht am weitesten verbreitet. Eine weitere Klassifikation von Detektoren kann bezüglich des Umganges mit der Probe erfolgen. Hierbei unterscheidet man zwischen destruktiven (es erfolgt eine Zerstörung der Probenmatrix) und nicht destruktiven Detektoren. Zu den destruktiven Arten zählen die am häufigsten verwendeten Detektoren wie der FID und das MS.

#### - Flammenionisationsdetektor – FID

Der FID ist der am weitesten verbreitete Detektor, der in der Gaschromatographie Anwendung findet. Er zählt zu den destruktiven Ionisationsdetektoren.

Unter Verwendung von Wasserstoff und Sauerstoff als Verbrennungsgase wird der von der Säule eluierende Gasstrom an der unter Spannung stehenden Spitze des Detektors in einer Sauerstoff-, Wasserstoffflamme verbrannt. Durch diesen Verbrennungsvorgang werden die eluierenden Verbindungen ionisiert. Die entstehenden Ionen werden von einem ebenfalls unter Spannung stehenden Kollektor angezogen. Dieser Ionenfluss in Richtung Kollektor führt zu einer Erhöhung des Stromflusses gegenüber dem permanenten Hintergrundsignal,

das aus der Verbrennung der Verbrennungsgase resultiert. Die Erhöhung des Stromflusses wird als Signal gewertet, welches proportional zur detektierten Substanzmenge ist.



**Abbildung 11: Schematische Darstellung eines FID**  
(ARNOLD CHEMIE 2004)

Der Flammenionisationsdetektor reagiert als universeller Detektor auf alle organischen Verbindungen die sich in der Wasserstoff-, Sauerstoffflamme verbrennen lassen, da er auf Kohlenwasserstoffverbindungen anspricht. Um effiziente Analysen durchführen zu können, müssen die Verbrennungsgase rein und frei von organischem Material sein, da dieses zu einer Erhöhung der Hintergrundionisation führen würde. Da der FID nur auf organische Verbindungen anspricht, ergibt sich der Nachteil, dass Verbindungen wie Wasser, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Permanentgase ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ , He), Stickoxide ( $NO_2$ , NO) und Schwefelverbindungen nicht detektiert werden können. Für solche Verbindungen sind spezifische Detektoren heranzuziehen.

#### - Massenspektrometer – MS

Bei der GC-MS kommt es zu einer direkten Koppelung des Gaschromatographen mit einem Massenspektrometer. GC-MS Systeme sind heutzutage eines der wichtigsten Bestandteile von analytischen Laboren. Das Massenspektrometer zählt zu den informationsreichsten Detektoren, da es die qualitative und quantitative Information von unbekanntem Substanzen liefert (Struktur, Elementzusammensetzung, Molekulargewicht).

Die Koppelung einer GC-Säule mit dem unter Hochvakuum stehenden Massenspektrometer ist möglich, da aufgrund des geringen Strömungswiderstandes des Gasstromes in der Kapillarsäule das Hochvakuum nicht beeinflusst wird.

Ein MS besteht prinzipiell aus einem Probeneinlasssystem, einer Ionisationsquelle, einem Massenanalysator und einem Detektor. Die von der GC-Säule eluierenden Verbindungen werden über ein beheiztes Interface in das MS eingeleitet, anschließend erfolgt die Ionisation. Dies erfolgt entweder mittels Elektronenstoßionisation, chemischer Ionisation, Feldionisation oder Photoionisation. Die am häufigsten angewandte Technik ist die Elektronenstoßionisation. Dabei werden mittels eines Filaments Elektronen mit einer Energie von 70 eV produziert. Diese werden durch eine angelegte Spannung und Fokussierung durch Magneten in die Ionisationskammer beschleunigt, wo sie mit den neutralen Analytmolekülen kollidieren, diese ionisieren und in weiterer Folge fragmentieren. Diese Ionisation erfolgt für gewöhnlich durch Herausschlagen von Elektronen, wodurch positiv geladene Ionen und Fragmente entstehen. Die positiv geladenen Ionen und Fragmente werden anschließend vom ebenfalls leicht positiv geladenen Repeller abgestoßen und durch verschiedene elektrische Platten und Linsen fokussiert und Richtung Massenanalysator beschleunigt, welcher nur positiv geladene Ionen erfasst. Im Massenanalysator erfolgt eine Auftrennung der Ionen nach ihrem Masse- zu Ladungs-Verhältnis ( $m/z$ -Verhältnis).

Typische Massenanalysatoren sind Quadrupolmassenspektrometer, Magnetfeld-Sektorgeräte, doppelfokussierende Massenspektrometer und Flugzeitmassenspektrometer, wobei das Quadrupolmassenspektrometer das am häufigsten verwendete ist.

Ein Quadrupol besteht aus vier paarweise gegenüberstehenden Stabelektroden, von denen die gegenüberliegenden Elektroden jeweils dasselbe Potenzial aufweisen. Zwischen benachbarten Elektroden wird hingegen eine Spannung aus Gleichstrom und hochfrequentem Wechselstrom angelegt. Aufgrund des Wechselfeldes zwischen den einzelnen Stäben können nur jene Fragmente die ein bestimmtes  $m/z$ -Verhältnis aufweisen den Massenanalysator passieren. Dieses Wechselfeld ermöglicht aufgrund seiner ständigen Spannungsänderungen die Detektion eines möglichst breiten Spektrums an Ionen mit verschiedenen  $m/z$ -Verhältnissen. Alle Ionen die diesem Verhältnis nicht entsprechen, kollidieren mit den Stäben, werden neutralisiert, oder vom Vakuum abgesaugt.

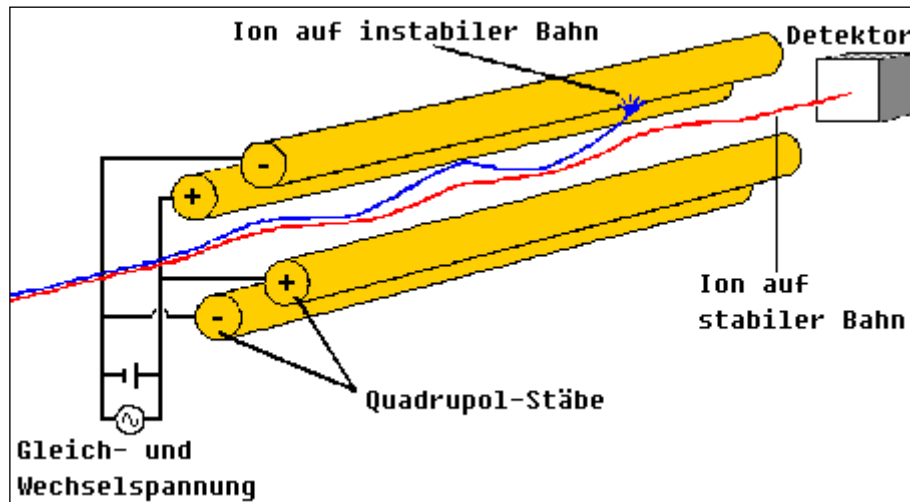


Abbildung 12: Schematische Darstellung eines Quadrupols  
(ICP-MS 2000)

Alle Ionen, die das Feld des Quadrupols durchlaufen, werden von einem negativ geladenen Detektor (meist ein Elektronenmultiplier) angezogen und treffen auf diesem auf. Ein Elektronenmultiplier verstärkt das eingehende Signal dabei proportional zur eingehenden Ionenmenge. Bei jedem Eintreffen eines Ions am Detektor wird dabei das  $m/z$ -Verhältnis über die am Quadrupol angelegte Spannung extrapoliert. Anschließend erfolgt die sequentielle Kombination aller Scans eines Runs, wobei die totale Intensität der Ionen (Abundanz), die während eines Scans detektiert wird, gegen die Zeit des Scans aufgetragen wird. Auf diese Weise erhält man das Total Ion Chromatogramm (TIC).

#### 4.2.2 Kenngrößen der Chromatographie

Um das System der Chromatographie zu verstehen, sowie um möglichst optimale Analyseergebnisse zu erhalten, ist es von Vorteil, Kenntnis über die verschiedenen Kenngrößen der Chromatographie, sowie über deren Zusammenhänge zu haben. Einige dieser Kenngrößen sind in weiterer Folge beschrieben.

- Trenn- bzw. Selektivitätsfaktor  $\alpha$

$$\alpha = \frac{k_B}{k_A} \quad \text{bzw.} \quad \alpha = \frac{t_{R,B} - t_M}{t_{R,A} - t_M}$$

$k_B$ ... Verteilungskoeffizient der Substanz A

$k_A$ ... Verteilungskoeffizient der Substanz B

$t_R$ ... Retentionszeit der Substanz B

$t_{R,A}$ ... Retentionszeit der Substanz A

$t_M$ ... Totzeit

Der Selektivitätsfaktor ist das Verhältnis der relativen Retentionszeiten zweier aufzutrennender Verbindungen. Dieses ist dabei immer von der Art der verwendeten Säule abhängig.

- Kapazitätsfaktor k

$$k = \frac{t_R - t_M}{t_M} \quad \text{bzw.} \quad k = K_A \frac{V_S}{V_M}$$

$t_R$ ... Retentionszeit der Substanz

$t_M$ ... Totzeit

$K_A$ ... Verteilungskoeffizient der Substanz A

$V_S$ ... Volumen der stationären Phase

$V_M$ ... Volumen der mobilen Phase

Der Kapazitätsfaktor beruht auf der Messung des Verhältnisses der molaren Verteilung einer Substanz zwischen der mobilen und der stationären Phase. Je größer dieser Wert ist, umso größer ist die Menge einer Substanz in der stationären Phase und desto länger wird diese Substanz in der Säule zurückgehalten.

- Phasenverhältnis  $\beta$

$$\beta = \frac{r}{2d_f}$$

$r$ ... Säulenradius

$d_f$ ... Filmdicke

Das Phasenverhältnis ist das Verhältnis von Säulenradius zu Filmdicke. Typische Werte für Kapillarsäulen liegen zwischen 50 und 500 und sind umso größer, je dünner die Filmschicht ist.

- Verteilungskoeffizient  $K_D$

$$K_D = \frac{c_{A,S}}{c_{A,M}} \quad \text{bzw.} \quad K_D = k \cdot \beta$$

$\beta$ ... Phasenverhältnis

$k$ ... Kapazitätsfaktor

$c_{A,S}$ ... Konzentration der Substanz A in der stationären Phase

$c_{A,M}$ ... Konzentration der Substanz A in der mobilen Phase

Der Verteilungskoeffizient beruht auf dem Verhältnis der molaren Konzentrationen einer Substanz A zwischen der mobilen und der stationären Phase. Er gibt Auskunft darüber, wie schnell eine Substanz die Säule durchwandert. Je größer der Verteilungskoeffizient ist, desto länger verbleibt eine Substanz in der stationären Phase. Der Verteilungskoeffizient ist spezifisch für eine Substanz in Bezug auf die Säulengeometrie und die Säulentemperatur (je höher die Temperatur, umso niedriger



ist der Verteilungskoeffizient), wodurch er zur Vorhersage von Veränderungen der Retentionszeit bei Veränderungen der Analysenparameter dient.

- Auflösung R

$$R = \frac{1}{4} \cdot \sqrt{\frac{L}{h}} \cdot \left( \frac{k}{k+1} \right) \cdot \left( \frac{\alpha-1}{\alpha} \right)$$

$\alpha$ ... Selektivitätsfaktor

$k$ ... Kapazitätsfaktor

$L$ ... Säulenlänge

$h$ ... Höhe der theoretischen Böden

Die Auflösung R ist eine der wichtigsten Kenngrößen in der Chromatographie, die die Effizienz einer Säule unter den gegebenen Bedingungen beschreibt. Definitionsgemäß ist die Auflösung die Fähigkeit eines chromatographischen Systems, zwei benachbarte Peaks zu trennen.

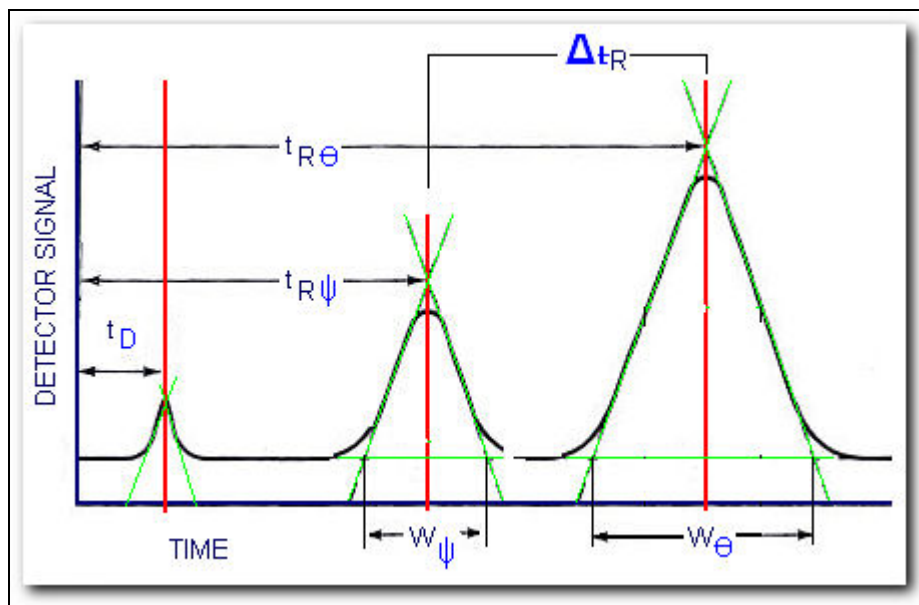


Abbildung 13: Schematische Darstellung zur Bestimmung der Auflösung (TRIPOD 2010)

Neben oben angeführter Gleichung kann die Auflösung auch durch die aus dem Diagramm ablesbaren Parameter der Peakbreite und der Differenz der Retentionszeiten ermittelt werden.

$$R = \frac{2\Delta t_R}{w_{b,A} + w_{b,B}}$$

$\Delta t_R$ ... Differenz der Retentionszeiten

$w_{b,A}$ ... Peakbreite an der Basis des ersten Peaks

$w_{b,B}$ ... Peakbreite an der Basis des zweiten Peaks

Dieser Ausdruck der Auflösung ist allerdings nur zulässig, wenn beide Peaks die selbe Höhe aufweisen. Generell gilt, je höher der Wert der Auflösung ist, desto besser erfolgte die chromatographische Trennung.

- Retentionsindex (RI)

$$RI = 100 \cdot \left( \frac{t_x - t_z}{t_{z+1} - t_z} + z \right)$$

$t_x$ ... Retentionszeit der Verbindung x

$t_z$ ... Retentionszeit des vor Verbindung x eluierenden n-Alkans

$t_{z+1}$ ... Retentionszeit des nach Verbindung x eluierenden n-Alkans

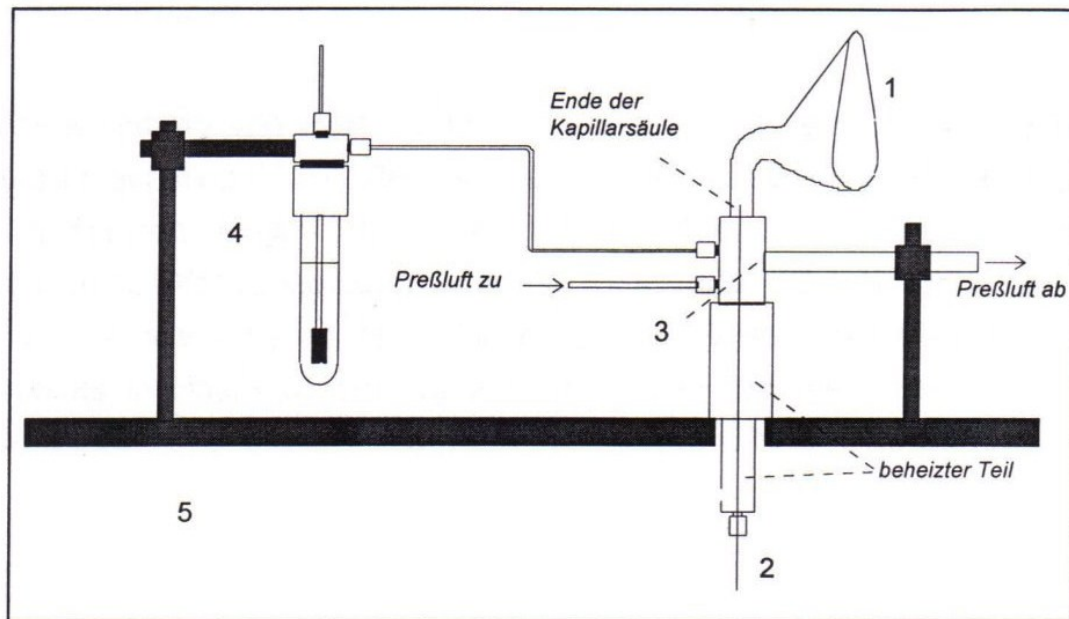
$z$ ... Anzahl der C-Atome des vor Verbindung x eluierenden n-Alkans

Der Retentionsindex dient zur eindeutigen Unterscheidung zweier Substanzen, welche anhand der Retentionszeit alleine oft nicht möglich ist. Der Retentionsindex ist definiert als die Messung der relativen Retention, wobei als Standardreferenz zur Bestimmung eine homologe Reihe von n-Alkanen dient. Jedem dieser n-Alkane wird dabei eine Zahl zugeordnet, die dem hundertfachen der Anzahl ihrer C-Atome entspricht. Entsprechend dem Konzept von Van den Dool und Kratz werden die Indices aller anderen Verbindungen durch lineare Interpolation der Retentionszeiten berechnet. Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Gleichung ist die Gewährleistung eines linearen Temperaturprogrammes, da die Retentionszeiten der homologen Alkanreihe nahezu linear mit der Anzahl der Kohlenstoffatome ansteigen. Der originale Retentionsindex nach Kovats beruht hingegen auf logarithmischer Interpolation der Retentionszeiten unter Anwendung von isothermischer Gaschromatographie. Für die Bestimmung der RI's ergeben sich verschiedene Werte für Säulen unterschiedlicher Polarität. Die Identifikation von Verbindungen anhand ihrer Retentionsindices erfolgt vielfach über Datenbanken, die eine große Anzahl verschiedener RI's von flüchtigen Substanzen enthalten.

### **4.3 Gaschromatographie-Olfaktometrie (GC-O) [4, 8, 9, 49]**

Das Aroma von Lebensmitteln und anderen Substanzen setzt sich aus einer Vielzahl an flüchtigen Substanzen zusammen, von denen allerdings nur einige wenige geruchsaktiv sind. Eine geeignete Methode jene Verbindungen, die eine Aromaaktivität aufweisen, zu ermitteln, ist die Gaschromatographie-Olfaktometrie (GC-O). Hierbei dient die menschliche Nase als sensitiver Detektor, um von der GC-Säule eluierende Verbindungen zu bestimmen. Zusätzlich zur menschlichen Nase werden die eluierenden Verbindungen meist zeitgleich mit einem chemischen Detektor (meist FID oder MS) registriert. Dabei wird der von der GC-

Säule eluierende Gasstrom gesplittet, wobei ein Teil zum Detektor und der andere Teil zum Sniffing Port, einem nasenförmigen Glaskonus geleitet wird, an dessen Ende eine sensorisch geschulte Person sitzt, die den Gasstrom abschnüffelt und die aromaaktiven Verbindungen detektiert. Der Schnüffelvorgang sollte dabei eine Zeitdauer von 25 Minuten nicht überschreiten, da mit fortschreitender Dauer des Runs die Konzentration der Testpersonen abnimmt. In folgender Abbildung ist der schematische Aufbau eines Sniffing Ports dargestellt.



**Abbildung 14: Schematische Darstellung eines Sniffing-Ports; 1: „Nase“ (Glaskonus), 2: Kapillarsäule, 3: Venturi-Düse, 4: Vorrichtung zur Luftbefeuchtung, 5: GC-Innenraum (SIEGMUND 1997)**

GC-O wurde erstmals 1964 von Fuller et al. vorgeschlagen, der sich darauf berief, dass die menschliche Nase in vielen Fällen weitaus sensitiver auf geruchsaktive Verbindungen reagiert, als viele GC- Detektoren. Um den Komfort beim Schnüffeln zu verbessern wurde von Dravnieks und O'Donnell 1971 ein GC-O Aufbau erstellt, bei dem der heiße Gasstrom, welcher zu einer Austrocknung der Nasenschleimhaut führte, mittels eines befeuchteten Make-up Trägergasstromes kombiniert wurde. Dieser Aufbau hat sich durchgesetzt und ist bis heute in Verwendung. Moderne, speziell für die GC-O gebaute Gaschromatographen sind heutzutage mit mehreren Sniffing Ports und einem GC-Detektor ausgestattet, um eine simultane und zeitsparende Detektion der aromaaktiven Verbindungen einer Probe zu ermöglichen.

Um den relativen Einfluss einer geruchsaktiven Verbindung feststellen zu können, wurden verschiedene Methoden entwickelt, welche in drei Kategorien unterteilt werden können. Diese sind Detection Frequency, Verdünnungsanalysen (AEDA, CharmAnalysis™) und Intensitätsanalysen (Zeit-Intensitäts- und Posterior-Intensitätsmethode).

Bei den Verdünnungsanalysen wird eine Serie von Verdünnungen (meist um den Faktor 2 oder 3) eines Aromaextraktes hergestellt und geschnüffelt, wobei die Verdünnung solange fortgesetzt wird, bis kein bzw. kein signifikanter Geruch mehr detektiert wird. Jenen Verbindungen die bei den höchsten Verdünnungen detektiert werden, wird dabei eine höhere Bedeutung am Gesamtaroma zugeordnet. Die am häufigsten verwendete Verdünnungsanalyse ist die CharmAnalysis™ (combined hedonic aroma response measurements). Hierbei wird von den Panelisten die Dauer der Geruchseindrücke detektiert. Um die Beeinflussung der Panelisten durch das Wissen um welche Verdünnung es sich handelt zu vermeiden, werden die unterschiedlichen Verdünnungen in randomisierter Reihenfolge geschnüffelt. Die individuellen Olfaktogramme der einzelnen Testpersonen werden in einem Gesamtoolfaktogramm kombiniert, wodurch sich verschiedene Peaks ergeben. Die Peak-Areas werden dabei als einheitslose Charm-Werte bezeichnet, welche über einen Algorithmus berechnet werden, sodass sie proportional zur Menge der Verbindung im Extrakt und indirekt proportional zum Detektionslimit sind. Bei der Aromaextraktverdünnungsanalyse (AEDA – aroma extract dilution analysis) wird hingegen nur jene Verdünnung eines Extraktes bestimmt, bei der ein Geruch noch wahrnehmbar ist. Dieser Wert, welcher äquivalent mit der Höhe des Charm-Peaks ist, wird als FD-Faktor (flavour-dilution-factor) bezeichnet. Der Unterschied der beiden Methoden besteht also nur darin, dass bei der CharmAnalysis™ zusätzlich die Dauer des Geruchseindrucks miteinbezogen wird. Ein genereller Nachteil von Verdünnungsanalysen ist der hohe Zeitaufwand.

Bei der Detection Frequency schnüffelt eine Gruppe von geschulten Personen (üblicherweise zwischen 5 und 12 Panelisten) einen GC-Run des selben Extraktes. Durch die Aufzeichnung der Dauer und Beschreibung jedes Geruchseindrucks ergibt sich für jeden Panelisten ein individuelles Olfaktogramm. Diese individuellen Olfaktogramme werden anschließend normiert und kombiniert, sodass sich ein Olfaktogramm für jede Probe ergibt. Die Geruchsintensität, bzw. der Beitrag den eine Verbindung zum gesamten Geruchseindruck leistet, wird dabei durch die Anzahl der Personen, die den Geruch detektiert, bestimmt. Die Peakhöhe entspricht dabei dem prozentuellen Anteil an Personen, die diese Verbindung detektiert hat und wird als „nasal impact frequency (NIF)“ bezeichnet. Die Peakflächen werden hingegen als „surface of nasal impact frequency (SNIF)“ bezeichnet. Dazu wird die Dauer des Geruchseindrucks mit der prozentuellen Häufigkeit mit

der dieser Geruch detektiert wurde, multipliziert. Der Vorteil der Detection Frequency gegenüber Verdünnungsanalysen ist die Einfachheit und der geringe Zeitaufwand. Nachteilig ist allerdings, dass die Konzentrationen der Verbindungen nicht bestimmt werden können. Dennoch liefert die Detection Frequency einen guten Zusammenhang zwischen der Intensität einer Verbindung und der Anzahl der Personen die diese detektierte. Durch ihre Einfachheit ist die Detection Frequency die am häufigsten angewandte Methode zur Bestimmung von aromarelevanten Verbindungen in Lebensmitteln.

Intensitätsanalysen wie die Zeit-Intensitätsmethode (OSME) und Posterior-Intensitätsmethode beruhen auf einer Abschätzung der Intensität der eluierenden Verbindungen anhand einer Skala. Bei der Posterior-Intensitätsmethode erfolgt eine zeitlich gemittelte Messung der maximalen Intensität einer geruchsaktiven Verbindung. Dabei wird die maximale Geruchsintensität von geschulten Personen abgeschätzt. Die besten Ergebnisse werden dabei erhalten, wenn ein Panel aus Prüfpersonen zur Verfügung steht und der Mittelwert der Ergebnisse des Panels als ein Signal gewertet wird. Obwohl die Ergebnisse, die mit dieser Methode erzielt werden, gut mit jenen der Detection Frequency korrelieren, wird diese Methode nur äußerst selten angewendet.

Im Vergleich zur Posterior-Intensitätsmethode sind Zeit-Intensitätsmethoden wie die OSME (odour-specific magnitude estimation) dynamische Methoden, bei denen der Beginn, die maximale Intensität, sowie das Abklingen des Geruchs der eluierenden Verbindungen aufgezeichnet werden. Neben der Aufzeichnung des kontinuierlichen Intensitätsverlaufes über einen regelbaren elektrischen Widerstand anhand einer monitorisierten 16-Punkt Skala wird zusätzlich die verbale Geruchsbeschreibung aufgezeichnet. Für jeden Prüfer eines Panels ergibt sich ein individuelles „Osmeogramm“ mit Peaks ähnlich jenen eines FID Chromatogramms. Durch Mittelung der individuellen Osmeogramme ergibt sich schließlich ein „Consensus Osmeogramm“. Obwohl die Ergebnisse dieser Methode gut mit den tatsächlichen Intensitäten der Verbindungen korrelieren, wird diese Methode aufgrund ihrer Komplexität und hohen Anforderungen an die Prüfer nur selten angewendet.

Ein genereller Nachteil von Intensitätsmethoden ist, dass ein gut geschultes Prüfpanel zur Verfügung stehen muss, um bei den vielfältigen und durchaus schwierigen Anforderungen dieser Methoden reproduzierbare und übereinstimmende Ergebnisse zu erhalten.

## 4.4 High Performance Liquid Chromatography (HPLC) [6, 33, 44]

Die High Performance Liquid Chromatography (HPLC) früher auch High Pressure Liquid Chromatography genannt, stellt eine effiziente Ergänzung zur Gaschromatographie dar, da mit dieser Methode eine Analyse von Proben möglich ist, die gaschromatographisch aufgrund ihrer schweren Verdampfbarkeit bzw. thermischen Instabilität nicht zugänglich sind. Die Auftrennung einer Probe in ihre unterschiedlichen Bestandteile erfolgt durch die unterschiedliche Verteilung der einzelnen Analyten, zwischen einer flüssigen mobilen und einer festen stationären Phase. Dazu wird die mobile Phase, in die die Probe injiziert wird, unter Hochdruck durch die, die stationäre Phase enthaltende, Säule gepumpt. Durch die unterschiedliche Wechselwirkung der einzelnen Analyten mit der stationären Phase erfolgt eine Auftrennung dieser, sodass diese die Säule zu unterschiedlichen Zeiten verlassen und von einem Detektor quantitativ erfasst werden können.

### 4.4.1 Aufbau einer HPLC Apparatur

Im Wesentlichen besteht ein HPLC Apparatur aus folgenden Komponenten:

- Mobile Phase (Laufmittel, Eluent)
- Pumpe
- Probenaufgabesystem
- Trennsäule mit Füllung
- Detektor

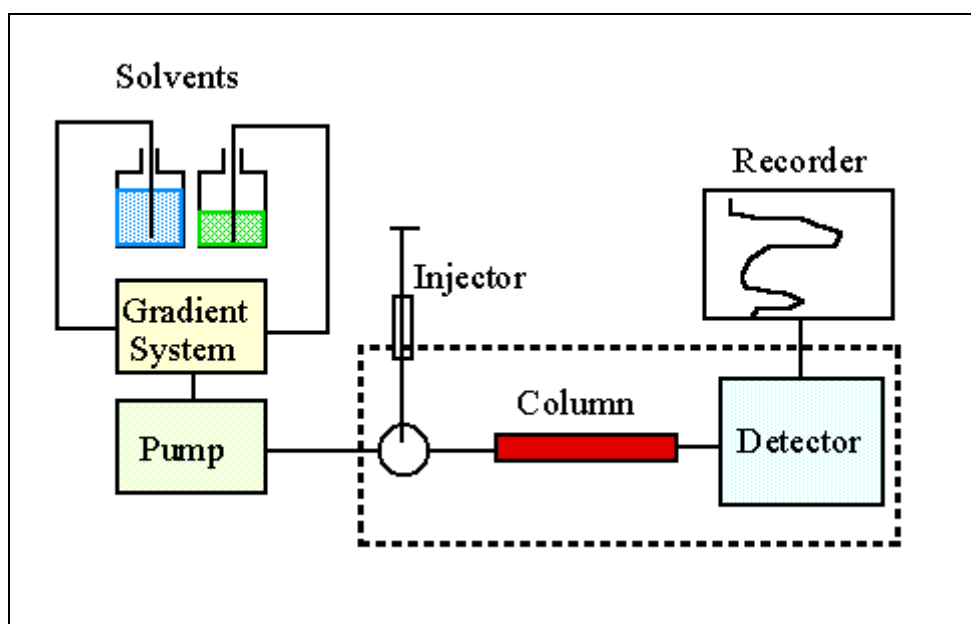


Abbildung 15: Schematische Darstellung einer HPLC Apparatur (BOKU 2010)

#### 4.4.1.1 Mobile Phase

Die Wahl der mobilen Phase trägt, da diese unter anderem von der Löslichkeit der Probenbestandteile in der mobilen Phase abhängt, entscheidend zur Effizienz der Auftrennung bei. Der Eluent sollte also so gewählt werden, dass möglichst viele Probenbestandteile darin gelöst werden. Häufig verwendete Laufmittel sind Wasser, Methanol, Acetonitril, Ameisen- und Essigsäure, die nach erfolgter Entgasung in verschiedensten Zusammensetzungen zum Einsatz kommen. Eine Entgasung der Eluenten ist notwendig, da es sonst aufgrund des angewandten Hochdrucks zu Entgasungen im System kommen kann, die zu Flussschwankungen und verminderter Reproduzierbarkeit führen können. Um scharfe Peaks bei möglichst kurzen Laufzeiten zu erhalten, erfolgt meist eine Gradientenelution. Dies bedeutet, dass die Zusammensetzung der Eluenten in Abhängigkeit der Laufzeit so verändert wird, dass die Konzentration der stärkeren Eluenten mit zunehmender Dauer der Trennung zunimmt, wodurch die Elutionskraft mit der Zeit verstärkt wird. Die isokratische Elution, die Auftrennung einer Probe in ihre Bestandteile bei konstanter Zusammensetzung und Konzentration der mobilen Phase wird heutzutage im Vergleich zur Gradientenelution nur noch sehr selten angewandt.

#### 4.4.1.2 Pumpe

Die Pumpe ist eine der wichtigsten Komponenten einer HPLC-Apparatur. Wesentliche Aufgabe der Pumpe ist es, die mobile Phase bei hohen Drücken bis 40 MPa mit möglichst großer Flusskonstanz über die stationäre Phase zu leiten. Zusätzliche Anforderungen sind ein möglichst großer Bereich an förderbaren Flussraten, möglichst rasche Umstellung auf eine andere mobile Phase, sowie Beständigkeit gegenüber den verwendeten Eluenten. Unterschiedliche Pumpensysteme, die in HPLC Anlagen verwendet werden, sind Kurzhubkolbenpumpen, Langhubkolbenpumpen und Kolbenmembranpumpen, wobei kontinuierliche Kurzhubkolbenpumpen am weitesten verbreitet sind.

#### 4.4.1.3 Probenaufgabesystem

Die Probenaufgabe erfolgt zumeist automatisch unter Verwendung eines Sechswegeventils. Dazu wird in der Füllstellung des Ventils die Probe mittels einer Spritze in eine Probenkammer überführt, während die mobile Phase über die Säule strömt. Durch Umschalten des Ventils in die Injektionsposition wird die Probe durch die mobile Phase auf die Säule geleitet, wo anschließend die chromatographische Trennung stattfindet.

#### 4.4.1.4 Trennsäule mit stationärer Phase

Die Trennsäule selbst, eine 5 bis 50 cm lange Glas- oder Edelstahlröhre mit einem Durchmesser von 2 bis 5 mm, welche die stationäre Phase als dichte Packung im Inneren enthält, befindet sich in einem temperierten Säulenofen. Je nach Art der stationären Phase, ob polar oder unpolar, unterscheidet man zwischen „Normal Phase Chromatography - NPC“ und „Reversed Phase Chromatography - RPC“, wobei die RPC die am häufigsten angewandte Technik der Flüssigchromatographie ist. Die stationären Phasen der RPC bestehen aus porösen sphärischen Mikropartikeln aus modifiziertem Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ), dem sogenannten Kieselgel. Allgemein gilt, dass die Trennleistung umso besser ist, je kleiner die Partikel und je dichter die Packung sind, wobei die durchschnittliche Partikelgröße in der Regel kleiner als 5  $\mu\text{m}$  ist. Aufgrund der einfachen chemischen Modifikation und der Fülle an unterschiedlichen Partikelgrößen und Porositäten von Kieselgel ergibt sich eine Vielzahl unterschiedlicher Trenneigenschaften. Häufig erfolgt die Modifikation mittels Alkylgruppen (Octyl-, Octadecyl-, Cyanopropyl-, Phenylreste) oder Aminogruppen. Vorteile von modifizierten Kieselgelen als stationäre Phase sind ihre Robustheit und Effizienz. Von Nachteil hingegen sind Instabilitäten bei extremen pH-Werten sowie die große Oberflächenaktivität.

#### 4.4.1.5 Detektor

Zu den in der HPLC verwendeten Detektoren zählen Brechungsindexdetektoren, spektrophotometrische Detektoren (UV-Vis-, Fluoreszenz-, Chemolumineszenzdetektor), elektrochemische Detektoren und massenspektrometrische Detektoren. Brechungsindexdetektoren, die ältesten universellen Detektoren der HPLC, werden aufgrund der fehlenden Kompatibilität zur Gradientenelution nur noch selten verwendet. Der am weitesten verbreitete Detektor neben massenspektrometrischen Detektoren, die der Strukturaufklärung dienen und nach denselben Prinzipien arbeiten wie jene, die in der Gaschromatographie zum Einsatz kommen, ist der UV-Vis-Detektor. Diese Detektoren beruhen auf der Messung der Lichtabsorption im UV-Vis-Bereich. Aufgrund der Tatsache, dass die meisten organischen Substanzen Licht im UV-Bereich absorbieren, ist dieser Detektor universell einsetzbar.



## 4.5 UV-Vis-Spektroskopie [6, 18, 46]

Spektroskopische Methoden beruhen auf der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit der zu untersuchenden Materie. Bei der UV-Vis-Spektroskopie führt die Wechselwirkung von Molekülen und elektromagnetischen Wellen geeigneter Wellenlänge zu einer Anregung der Valenzelektronen, wodurch Licht im ultravioletten bzw. sichtbaren Bereich absorbiert wird. Trifft somit Licht geeigneter Frequenz auf ein Molekül auf, so gelangt dieses durch Aufnahme der Energie in Form von Photonen vom elektronischen Grundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand. Die Rückkehr in den Grundzustand erfolgt durch spontane Emission von Strahlung (Fluoreszenz) oder durch strahlungslose Deaktivierung in Form von Wärmeenergie durch Zusammenstöße mit anderen Molekülen. Damit organische Moleküle in der Lage sind Strahlung zu absorbieren müssen sie chromophore Gruppen, sogenannte Farbträger enthalten. Zu den chromophoren Gruppen in organischen Molekülen zählen vor allem Verbindungen, die konjugierte Doppelbindungen oder Dreifachbindungen enthalten, sowie Carbonylgruppen, Aromaten, Nitrogruppen, Halogene und Azogruppen, die anregbare Elektronen enthalten.

Die Grundlage für die quantitative Absorptionsspektroskopie liefert das Lambert-Beer'sche Gesetz, welches besagt, dass die Schwächung eines Lichtstrahls durch Absorption proportional zur Intensität des gemessenen Lichtes, der Weglänge durch das Medium, sowie der Konzentration des Mediums ist.

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \times c \times d$$

E... Extinktion (Absorption)

$I_0$ ... Intensität des eingestrahnten Lichtes

I... Intensität des durch Absorption abgeschwächten Lichtes

$\varepsilon$ ... molarer Extinktionskoeffizient (molarer Absorptionskoeffizient) [ $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]

c... Konzentration des Mediums [ $\text{mol L}^{-1}$ ]

d... Schichtdicke des Medium (der Küvette) [cm]

Die Aufnahme von UV-Vis-Spektren erfolgt mit einem Photometer zur Messung der Absorption bei einer bestimmten Wellenlänge oder einem UV-Vis-Spektrometer zur Aufzeichnung ganzer Spektren über einen größeren Wellenlängenbereich. Allgemein bestehen solche Geräte aus einer Lichtquelle, einem Monochromator, einer Probenkammer, in die die Küvette mit der zu analysierenden Lösung eingesetzt wird, einem Signalverstärker und einem Detektor. Als Lichtquelle werden zur Abdeckung des gesamten UV-Vis-Bereiches meist eine Deuteriumlampe (UV) wie auch eine Wolfram-Halogenlampe verwendet. Der Monochromator, das Kernstück des Spektrometers, zerlegt das Licht in seine einzelnen Bestandteile. Die Wellenlängenselektion aus dem mittels Spiegeln gebündelten Anregungslichtes erfolgt dabei über konkave Gitter, Prismen oder Linsen. Der Lichtstrahl

selektierter Wellenlänge wird anschließend durch die Küvette mit Probelösung sowie eine Referenzküvette geleitet. Je nachdem, ob dies zeitversetzt oder zeitgleich erfolgt, unterscheidet man zwischen Einstrahl- und Zweistrahlphotometern. Nach Durchgang des Lichtes durch die Küvette wird der Lichtstrahl anhand von Diodenarrays oder Photomultipliern, die als Detektor dienen, registriert, vervielfacht und über Registrier-einheiten, die an den Detektor gekoppelt sind, ausgegeben.

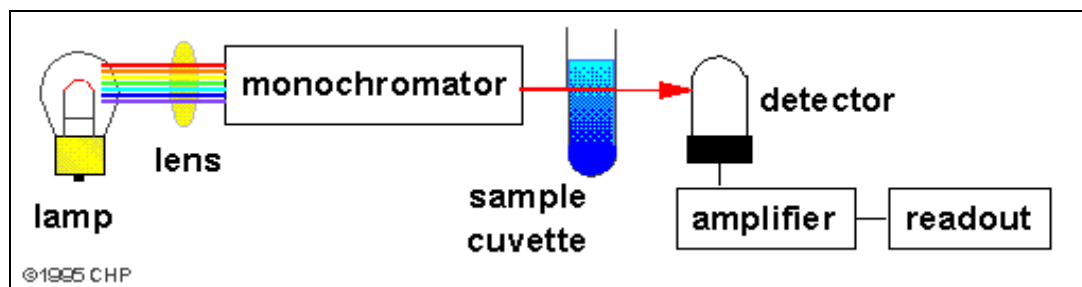


Abbildung 16: Schematische Darstellung eines UV-Vis-Spektrometers (ELCHEM 1996)

## 4.6 Sensorische Analysen [14, 29]

Die Lebensmittelsensorik, welche bei der Analyse und Überprüfung von Lebensmitteln heutzutage unerlässlich ist, bedient sich der menschlichen Sinnesorgane zu Prüf- und Messzwecken. Der Begriff Sensorik bezeichnet dabei die Gesamtheit der Sinneswahrnehmungen eines Lebewesens.

Die Lebensmittelsensorik ist eine relativ junge wissenschaftliche Methode, deren Ursprünge in den 40er Jahren liegen. Von den damals eher gefühlsmäßig durchgeführten Geruchs- und Geschmacksprüfungen unterscheidet sich die heute praktizierte Technik allerdings deutlich. Die gegenwärtig betriebene Sensorik, welche vor allem der Entwicklung und Qualitätssicherung von Lebensmitteln dient, basiert auf genau definierten wissenschaftlich-analytischen Grundlagen. Da menschliche Sinne oft empfindlicher sind als physikalische Detektoren, sowie aufgrund der Tatsache, dass chemische Analysen alleine keine Aussage über Geschmack und Aussehen und somit die Qualität eines Produktes liefern, ist die Sensorik eine optimale Ergänzung zur Lebensmittelanalytik. Die hohe Sensibilität und rasche Verfügbarkeit der Sinnesorgane machen den Menschen somit zu einem geeigneten Messinstrument, welches durch aktive Schulung weiter sensibilisiert werden kann.

Da die Lebensmittelsensorik, wie bereits erwähnt, auf wissenschaftlicher Basis erfolgt, unterliegt die Durchführung solcher Analysen genau definierten Anforderungen. Diese

betreffen die Durchführung der Analysen nach exakten Prüfverfahren, die statistische Auswertung der Ergebnisse, die Probenvorbereitung sowie den Prüfraum und die Prüfperson selbst. Diese Anforderungskriterien sind in den DIN-Normen festgelegt.

#### **4.6.1 Anforderungen an die Prüfpersonen**

Um möglichst repräsentative Ergebnisse in Hinblick auf die Gesamtpopulation zu erzielen, sollte ein Prüfpanel aus Prüfpersonen verschiedenen Geschlechtes und verschiedenen Alters bestehen. Ob die Prüfperson Raucher oder Nichtraucher ist, ist dabei nicht zwingend zu berücksichtigen, da es in beiden Gruppen Personen mit mehr oder weniger empfindlichen Sinnesorganen gibt. Alle Prüfpersonen müssen jedoch bestimmte Voraussetzungen hinsichtlich allgemeiner, psychologischer und physiologischer Kriterien erfüllen.

Bezüglich der allgemeinen Kriterien sollten Prüfpersonen regelmäßig und ohne nachfolgende Konsequenzen für sensorische Prüfungen oder Schulungen verfügbar sein. Des Weiteren sollten die Prüfer eine möglichst objektive, vorurteilsfreie Einstellung zum Produkt haben und dieses mit einem sensorisch geschulten Ausdrucksvermögen beschreiben können. In Bezug auf die psychologischen Kriterien sollte die Prüfperson verantwortungsbewusst und zuverlässig sein, sowie eine große Bereitschaft zur Zusammenarbeit in der Gruppe aufweisen, um zu einer entspannten Atmosphäre innerhalb der Gruppe beizutragen. Da sich sensorische Prüfungen oft über lange Zeiträume erstrecken und/oder große Probenumfänge aufweisen, sind Ausdauer und gute Konzentrationsfähigkeit unumgänglich. Zusätzlich sollten die Testpersonen über ein gut geschultes sensorisches Gedächtnis verfügen, welches die Urteilsfähigkeit sowie die Reproduzierbarkeit verbessert. Hinsichtlich der physiologischen Kriterien sind ein guter gesundheitlicher Zustand und empfindliche Sinnesorgane wichtig. Erkrankungen oder Medikamente können die Empfindlichkeit verringern und das Urteilsvermögen nachteilig beeinflussen.

Bei Prüfpersonen lässt sich im Allgemeinen zwischen Laien, Prüfern und Experten unterscheiden. Laien verfügen über keine sensorische Erfahrung und beurteilen die Produkte subjektiv. Prüfer verfügen über ein geschultes, jedoch nicht ausgereiftes Wissen über die jeweiligen Prüfverfahren und das Produkt und sind in der Lage dieses objektiv zu beurteilen. Experten sind ausgebildete Sensoriker mit langjähriger Erfahrung. Ob der Einsatz von Laien, Prüfern oder Experten erforderlich ist, hängt dabei von der jeweiligen Fragestellung sowie dem gewünschten Ergebnis des durchzuführenden Tests ab.

### **4.6.2 Anforderungen an den Prüfraum**

Bestimmte Voraussetzungen für den Prüfraum sind erforderlich, damit eine störungsfreie Atmosphäre vorliegt in der sich die Prüfpersonen auf ihre Aufgabe konzentrieren können um statistisch abgesicherte, reproduzierbare Ergebnisse zu liefern.

Ein geeigneter Prüfraum sollte eine gewisse Größe aufweisen damit ein Panel von mindestens 10 bis 15 Personen ausreichend Platz findet. Wünschenswert wären dabei Einzelkabinen für jeden Tester, was jedoch aufgrund von Platzmangel oder Kostengründen oft nicht möglich ist. Die Lage des Raumes sollte an den Probenvorbereitungsraum angrenzen, eine möglichst geringe Geräuschkulisse aufweisen und Lärmeinflüsse von außen weitestgehend minimieren. Bezüglich der Luftverhältnisse sollte der Raum grundsätzlich geruchsneutral sein. Eine geräuscharme und funktionstüchtige Belüftung inklusive Abzug und eine Klimaanlage sollten den Raum auf einer konstanten Temperatur von 20°C ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ) und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60 bis 75 % halten. Der Raum selbst, sowie das Inventar sollten in weißer oder hellbeiger Farbe gehalten werden, um ein neutrales, ungestörtes optisches Ambiente zu gewährleisten in dem sich die Prüfpersonen wohl fühlen. Hinsichtlich der Lichtverhältnisse sollte der Raum mit einer Beleuchtungsvorrichtung für Tageslicht, Farbfilter, sowie Rotlicht ausgestattet sein.

### **4.6.3 Probenvorbereitung**

Um zu gewährleisten, dass die Ergebnisse der sensorischen Prüfungen objektiv sind und die Sinneseindrücke eindeutig von der Probe stammen, ist eine einheitliche Darreichung der Proben unabdingbar. So müssen Proben in einheitlichen Mengen und einheitlichen Gebinden dargereicht werden. Der Probenumfang hängt dabei von der Erfahrung der Prüfer, sowie vom Prüfgut ab. So haben unerfahrene Prüfer eine geringere Ausdauer und Konzentrationsfähigkeit und zeigen rascher Ermüdungserscheinungen als erfahrene Prüfer. Auch Proben mit hohem Alkoholgehalt oder starkem Aroma führen zu rascherer Ermüdung. Als empfohlener Richtwert gilt ein Maximum von sechs Proben pro Sitzung.

Werden größere Probenmengen benötigt, die in mehreren Gebinden vorliegen, so müssen diese vor der Aufteilung vereint werden um Unterschiede zwischen den Gebinden auszuschließen. Beim Vergleich mehrerer Proben miteinander haben diese zeitgleich abgefüllt zu werden, um Veränderungen durch Oxidationsvorgänge auszuschließen. Zusätzlich sollten alle Proben eine einheitliche Temperatur aufweisen, da Temperaturunterschiede starke Einflüsse auf die Geruchs- und Geschmackswahrnehmung haben und somit zu einer Verfälschung der Ergebnisse führen können.

Um eine Lärmbelästigung der Prüfer, sowie eine Geruchsbelästigung des Prüfraumes und der Prüfer zu vermeiden, sollte die Probenvorbereitung in einem abgetrennten Probenvorbereitungsraum, der idealerweise an den Prüfraum angrenzt, stattfinden.

Die zu prüfenden Proben sollten codiert dargereicht werden, wobei dreistellige Zahlencodes am besten geeignet sind. Um eine Beeinflussung der Tester durch die Reihenfolge der Darreichung auszuschließen, sollten die Probensets und die Proben innerhalb eines Sets randomisiert ausgegeben werden.

#### **4.6.4 Prüfverfahren**

Die unterschiedlichen sensorischen Prüfverfahren sind ebenfalls in den DIN-Normen enthalten. Die DIN-Norm unterscheidet dabei zwischen sieben Standardprüfverfahren, welche nachfolgend beschrieben werden.

##### **- Einfach beschreibende Prüfung**

Einfach beschreibende Prüfungen zählen zu den einfachsten und wichtigsten sensorischen Prüfverfahren, die überwiegend in der Qualitätssicherung zur Anwendung kommen. Das Prinzip der einfach beschreibenden Prüfung beruht auf der Beschreibung von sensorischen Merkmalseigenschaften des Prüfgutes mittels „beschreibenden Ausdrücken“. Die Beschreibung kann sowohl mit positiven als auch negativen Ausdrücken erfolgen und bezieht sich auf produktspezifische Eigenschaften wie Farbe, Form, Geruch, Geschmack und Ähnlichem. Aus den protokollierten Beschreibungen können durch Ermittlung der Verteilung der Produkteigenschaften Rückschlüsse auf die Qualität des Produktes gezogen werden.

##### **- Bewertende Prüfung mit Skala**

Die bewertende Prüfung mit Skala, welche vor allem zur Qualitätssicherung, Produktentwicklung und zu Produkt- und Produktionsvergleichen herangezogen wird, kann entweder als Einzelprobenprüfung oder als Mehrprobenprüfung durchgeführt werden. Mehrprobenprüfungen erlauben den Vergleich mehrerer Prüfmuster hinsichtlich spezifischer Produktkriterien oder des Gesamteindruckes. Prinzip dieses Prüfverfahrens ist die Bewertung von Merkmalseigenschaften anhand einer Notenskala mit ganzzahligen Ziffern, wobei die Zahlenwerte mit zunehmender Qualität ansteigen. Der Skalenumfang ist dabei dem jeweiligen Prüfzweck angepasst und kann drei, sechs oder neun Bereiche umfassen. Bezüglich der Bewertungsschemata unterscheidet man zwischen unspezifischen, produktunabhängigen und spezifischen, produktbezogenen Schemata. Zusätzlich kann eine

Gewichtung der einzelnen zu bewertenden Kriterien getroffen werden. Zur Bewertung des Produktes wird aus den einzelnen (gewichteten) Kriterien eine Einzelnote jedes Prüfers bestimmt, aus denen eine gesamte Note des Produktes gebildet wird, welche die Qualität bestimmt.

- Profilprüfung

Profilprüfungen, die zu den beschreibenden analytischen Verfahren zählen, sind äußerst anspruchsvolle Prüfungen, die nur von gut geschulten, spezialisierten Prüfern durchgeführt werden können. Profilprüfungen dienen der Identifikation, Beschreibung und Quantifizierung von Eigenschaften, wobei alle sensorischen Parameter wie Farbe, Aussehen, Form, Geruch, Geschmack und Textur erfasst werden. Die Komplexität von Profilprüfungen spiegelt sich auch darin, dass sie sowohl qualitative Aspekte (produktcharakteristische Parameter), quantitative Aspekte (Intensität der qualitativen Parameter anhand von Skalen), zeitliche Aspekte (zeitliche Abfolge des Auftretens spezifischer Eigenschaften) als auch den Aspekt des Gesamteindrucks beinhalten. Generell unterscheidet man zwischen vier verschiedenen Profilprüfungsmethoden, der Flavor-Profil-Methode, Textur-Profil-Methode, der Quantitativen Deskriptiven Analyse (QDA) und der Spectrum Descriptive Analysis.

- Verdünnungsprofilprüfung

Verdünnungsprofilanalysen beruhen auf der stufenweisen Verdünnung eines Produktes, sodass es allmählich durch das Hervortreten und/oder Verschwinden einzelner Komponenten zu einer Veränderung der Geruchs- und Geschmacksprofile kommt. Die Quantifizierung der Eindrücke erfolgt dabei anhand einer Skala, deren Bereichszahl der Probenanzahl entspricht und deren niedrigste Stufe keine Geruchs- oder Geschmackswahrnehmung enthält. Die Auswertung erfolgt anschließend mit dem Spearman Rangkorrelationskoeffizienten, wodurch sich Aussagen über die Intensität der sensorischen Eigenschaften in Zusammenhang mit der Konzentration ergeben.

- Dreiecksprüfung

Dreiecksprüfungen, oder Triangel-Tests, welche zur Unterscheidung zweier Proben dienen, zählen zu den wichtigsten und am häufigsten angewandten sensorischen Tests. Dreiecksprüfungen werden vor allem in der Qualitätssicherung und Produktentwicklung angewandt. Ein häufiges Einsatzgebiet ist auch die Untersuchung des Einflusses eines spezifischen Faktors - wie Lagerbedingungen oder Alterung - auf ein Produkt. Das Prinzip der Triangel-Tests beruht auf der Unterscheidung zweier Proben hinsichtlich ihrer produktspezifischen Eigenschaften. Dazu werden den Prüfpersonen drei codierte Proben

gereicht, von denen zwei identisch sind (Doppelprobe). Aufgabe ist es die abweichende Probe (Einzelprobe) zu erkennen. Bei der einfachen Dreiecksprüfung ist ausschließlich die Erkennung der Einzelprobe erforderlich, wogegen bei der erweiterten Dreiecksprüfung zusätzlich die Art und/oder die Intensität der Unterschiede anzugeben ist. Die Auswertung von Triangel-Tests erfolgt anhand von in den DIN-Normen festgelegten Signifikanztabellen.

- Paarweise Unterscheidungsprüfung (Duo-Tests)

Die ebenfalls häufig angewandten Duo-Tests, sind den Dreiecksprüfungen ähnlich und beruhen auf der Bestimmung geringer sensorischer Unterschiede zwischen zwei Proben. Zur Durchführung werden den Prüfpersonen ein oder mehrere codierte Probenpaare mit bekanntem oder unbekanntem Inhalt gereicht. Zusätzlich unterscheidet man zwischen einseitigen und zweiseitigen Tests. Unter einseitigen Tests versteht man Tests deren Fragen mit „Ja oder Nein“ zu beantworten sind. Zweiseitige Tests hingegen können mit „sowohl als auch“ beantwortet werden. Die Auswertung erfolgt wie bei den Triangel-Tests anhand von in den DIN-Normen enthaltenen Signifikanztabellen.

- Rangordnungsprüfung

Rangordnungsprüfungen dienen der gleichzeitigen Beurteilung mehrerer Prüfproben, wobei es zu einer Klassifizierung von sensorischen Eigenschaften kommt. Anwendung finden Rangordnungstests vor allem in der Qualitätssicherung, bei der Produkt- und Verpackungsentwicklung und bei Lagerversuchen. Zur Durchführung werden den Prüfpersonen mehrere codierte und randomisierte Proben vorgelegt. Aufgabe ist es, diese in eine Rangfolge zu bringen. Die Bildung der Rangfolge erfolgt dabei entweder anhand steigender Intensität eines sensorischen Merkmals, anhand der Qualität in Bezug auf ein sensorisches Merkmal oder anhand der Bevorzugung. Dabei kann die Bildung der Rangfolge entweder durch Vergleich aller Proben nach einem bestimmten Kriterium oder durch Vergleich aller Proben mit einer Bezugsprobe in Hinsicht auf ein bestimmtes Merkmal erfolgen. Die statistische Auswertung der Ergebnisse erfolgt anschließend mit dem Rangnummernverfahren nach Kramer.

## 5 Die Proben

Die Durchführung der Analysen erfolgte mit 10 verschiedenen Weinen des Jahrganges 2006. Jeweils 5 davon gehörten zu den Sorten Zweigelt und Blaufränkisch. Alle Proben stammen aus dem Burgenland, jedoch aus den 4 verschiedenen Weinbauregionen Südburgenland, Neusiedlersee Hügelland, Weinbaugebiet Neusiedlersee und Mittelburgenland, und auch von unterschiedlichen Weingütern. Dadurch sollte es möglich sein Unterschiede bezüglich der Sorte, des Anbaugebietes und des Winzers zu charakterisieren.

**Tabelle 9: Weinproben Blaufränkisch**

Weingut	Adresse	Bezeichnung	Alkoholgehalt (lt. Etikett)	Prüfnummer
Wachter -Wiesler	Hauptstraße 26 7474 Deutsch-Schützen	Bèla-Jòska	13%	LE 10333/07
Ernst Triebaumer	Raiffeisenstraße 9 7071 Rust	Ried Gmärk	13%	LE 644207
Rotweingut IBY GmbH	Kirchengasse 4 7312 Horitschon	Blaufränkisch Classic Horitschon	12,5%	LE 7478/07
Prieler GmbH	Hauptstraße 181 7081 Schützen am Gebirge	Johanneshöhe	13%	LE 7881/07
Weingut Wellanschitz	Lange Zeile 28 7311 Neckenmarkt	Blaufränkisch Classic	13%	E 6881/07

**Tabelle 10: Weinproben Zweigelt**

Weingut	Adresse	Bezeichnung	Alkoholgehalt (lt. Etikett)	Prüfnummer
Weingut Feiler-Artinger	Hauptstraße 3 7071 Rust	Zweigelt	13,5%	N 1645/07
Gernot Heinrich	Baumgarten 60 7122 Gols	Zweigelt	12,5%	LE 6917/07
Josef Pöckl	Zwergäcker 1 7123 Mönchshof	Zweigelt Classique Mönchshof	12,5%	L-N 323307
Paul Kerschbaum GmbH	Hauptstraße 37 7312 Horitschon	Zweigelt Ried Gfanger	13%	L-N 4025-07
Schützenhof	Weinberg 159 7474 Deutsch-Schützen	Zweigelt Ratschen	13,5%	L-E 8168/07



In allen Texten und Abbildungen werden die Weingüter in weiterer Folge mit den folgenden Abkürzungen bezeichnet.

**Tabelle 11: Weinbaugebiete und Abkürzungen**

<b>Weingut</b>	<b>Abkürzung</b>	<b>Anbaugebiet</b>	<b>Abkürzung</b>
Wachter-Wiesler	BJ	Südburgenland	SB
Ernst Triebaumer	ET	Neusiedlersee Hügelland	NH
Rotweingut IBY GmbH	IBY	Mittelburgenland	MB
Prieler GmbH	PRI	Neusiedlersee Hügelland	NH
Weingut Wellanschitz	WE	Mittelburgenland	MB
Weingut Feiler-Artinger	FA	Neusiedlersee Hügelland	NH
Gernot Heinrich	HEI	Weinbaugebiet Neusiedlersee	WN
Josef Pöckl	JP	Weinbaugebiet Neusiedlersee	WN
Paul Kerschbaum GmbH	PK	Mittelburgenland	MB
Schützenhof	SH	Südburgenland	SB

## 6 Durchführung der Arbeiten

### 6.1 Probenvorbereitung mittels Flüssig-Flüssig Extraktion

Zur Durchführung der Flüssig-Flüssig Extraktion (LLE) wurden 2 Flaschen gekühlter Wein vereint, um eventuell auftretenden Inhomogenitäten entgegenzuwirken. Von jedem Wein wurden 5 Extrakte hergestellt.

Da die LLE mit Dichlormethan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) durchgeführt wurde, erfolgte diese soweit wie möglich im Kühllabor. Nur Arbeitsschritte, die aus gerätetechnischen Gründen nicht dort durchgeführt werden konnten, wurden im Probenvorbereitungslabor durchgeführt. Zusätzlich wurden die Weine auf 4°C vorgekühlt.

Für die Herstellung eines Extraktes wurden 200 ml des vorgekühlten, gepoolten Weines mit 100 µl 2-Octanol und 500 µl 3-Octanol, die als interne Standards dienten, versehen. Beide Standards hatten eine Konzentration von ca. 1 g/l und waren in Methanol gelöst. Die genauen Konzentrationen der Stammlösungen, sowie die reale Konzentration im Wein sind nachfolgender Tabelle zu entnehmen.

**Tabelle 12: Konzentrationen der internen Standards der LLE**

Standard	Menge [µl]	Konzentration [g/l]	Reale Konzentration in Wein
2-Octanol	100	1,1468	0,5734 mg/l <sub>Wein</sub>
3-Octanol	500	1,0518	2,6295 mg/l <sub>Wein</sub>

Nach Zugabe von 40g NaCl (purum p.a. ≥99,5 AT; Firma Fluka) und 20 ml Dichlormethan zum Wein wurde das Gemisch für 30 min bei 4°C unter ständigem Rühren mittels Magnetrührer extrahiert.

Der gesamte Inhalt der Flaschen wurde vollständig in 500 ml Zentrifugenröhrchen überführt und für 20 Minuten bei 4°C und 800 rpm zentrifugiert um eine Phasentrennung zu erreichen (Zentrifuge: Sorvall RC 5B Refrigerable Superspeed Centrifuge; Rotor: PTI FAS 10-c).

Nach der Zentrifugation wurde die organische Phase mittels einer Pasteurpipette in ein 40 ml Schraubvial überführt und auf Eis gekühlt, während die Weinprobe erneut mit 20 ml Dichlormethan versetzt, für 30 min bei 4°C extrahiert und wieder unter den selben Bedingungen zentrifugiert wurde.

Die organischen Phasen beider Extraktionen wurden vereint und zur Trocknung und Abtrennung des rot gefärbten Feststoffanteiles über Glaswolle mit wasserfreiem Natriumsulfat (wasserfrei, p.a., Firma Fluka) überschichtet filtriert.

Die getrockneten Extrakte wurden anschließend mittels eines Zymark Turbo Vap 500 bei Ventilatorstufe B und einer Wasserbadtemperatur von 30°C auf ein Endvolumen von ca. 1 ml eingengt. Die eingengten Extrakte wurden mit Dichlormethan auf ein definiertes Volumen

von 5 ml gebracht. Dies entspricht einer Anreicherung der Extrakte um den Faktor 40. Die Aufbewahrung der Extrakte erfolgte im Gefrierschrank.

Zur Quantifizierung der mittels gaschromatographischen Screening eines Extraktes detektierten Verbindungen, wurden die entsprechenden Kalibrationslösungen aus den Reinsubstanzen hergestellt. Diese externen Standards lagen auch in Dichlormethan vor.

## 6.2 GC-MS der Flüssigextrakte

Zur Quantifizierung wurden sowohl die Extrakte, als auch die Kalibrationsstandards mittels GC-MS vermessen. Säulenparameter, Temperaturprogramm und Methodenparameter der GC-MS Messung sind folgender Tabelle zu entnehmen.

**Tabelle 13: Analyseparameter der GC-MS Messung der Flüssigextrakte**

GC-MS Parameter	
Geräteparameter	
Gaschromatograph Detektor	Hewlett Packard 5890 Series II Massenselektiver Detektor MSD
Säulenparameter	
Säule	HP-5
Säulenlänge	30 m
Säulendurchmesser (ID)	25 mm
Schichtdicke	25 µm
Trärgas	Helium
Methodenparameter	
Injektortemperatur	220°C
Detektortemperatur	280°C
Injektionsvolumen	1 µl
Injektionsmodus	Split 1:10
Mode	Constant Pressure
Säulenvordruck	81 kPa
Flussrate	35,9 cm/s
Solvent Delay	3 min
Massenbereich	20-300 amu
Messmodus	scan
Anzahl der Scans	1,72/s
Temperaturprogramm	
35°C – 5,3°C/min – 220°C – 20°C/min – 280°C (2min)	

Da eine reproduzierbare GC-MS Messung auf einer polareren Säule nicht möglich war, wurde eine GC Messung mit Detektion über einen FID Detektor durchgeführt. Die Identifizierung der Substanzen erfolgte hierbei über einen Vergleich der Chromatogramme, durch Übereinstimmung mit den Standardlösungen, sowie über die Bestimmung der Retentionsindices.

Säulenparameter, Temperaturprogramm und Methodenparameter der GC FID Messung sind folgender Tabelle zu entnehmen.

**Tabelle 14: Analyseparameter der GC-FID Messung der Flüssigextrakte**

<b>GC – FID Parameter</b>	
Geräteparameter	
Gaschromatograph	Hewlett Packard 5890 Series II
Detektor	FID
Säulenparameter	
Säule	ZB Wax Plus
Säulenlänge	30 m
Säulendurchmesser (ID)	32 mm
Schichtdicke	25 µm
Trärgas	Helium
Methodenparameter	
Injektortemperatur	220°C
Detektortemperatur	260°C
Injektionsvolumen	1 µl
Injektionsmodus	Splitless
Mode	Constant Pressure
Säulenvordruck	86 kPa
Flussrate	44,2 cm/s
Temperaturprogramm	
35°C – 10°C/min – 260°C (5min)	

### **6.3 Probenvorbereitung und GC-MS mittels Solid Phase Micro-extraction (SPME)**

Für die Probenvorbereitung mittels Solid Phase Microextraction (SPME) wurden SPME-Crimpials mit einem Glasmagnetrührer versehen. Nach Vorlage von je 1 g Natriumchlorid wurden je 4 ml der jeweiligen Weinprobe zugegeben und die Vials mittels Headspace-Verschlusskappen mit Hilfe einer Crimpzange fest verschlossen. Anschließend erfolgte eine SPME GC-MS Messung der Proben. Es erfolgte eine Fünffachbestimmung in randomisierter Reihenfolge. Zur Überprüfung der Methode wurde zusätzlich ein 10 mg/l SPME-Mix vermessen. Als Blindwert diente ein leeres Vial mit einem Glasmagnetrührer. Die Durchführung

der Extraktion erfolgt mittels einer Supelco 50/30  $\mu\text{m}$  DVB/Carboxen/PDMS Stable Flex Faser mit einer Länge von 2 cm. Die Extraktionsparameter sind folgender Tabelle zu entnehmen.

**Tabelle 15: Extraktionsparameter der SPME**

Extraktionsparameter	
Extraktionstemperatur	40°C
Präextraktionszeit	5 min
Extraktionszeit	30 min
Desorptionstemperatur	270°C

Tabelle 16 enthält Säulenparameter, Temperaturprogramm und Methodenparameter der SPME GC-MS Messung.

**Tabelle 16: Analyseparameter der SPME GC-MS Messung**

GC-MS Parameter	
Geräteparameter	
Gaschromatograph	Hewlett Packard GCD Series
Detektor	Massenselektiver Detektor MSD
Säulenparameter	
Säule	HP-5
Säulenlänge	30 m
Säulendurchmesser (ID)	0,25 mm
Schichtdicke	25 $\mu\text{m}$
Trärgas	Helium
Methodenparameter	
Injektortemperatur	270°C
Detektortemperatur	280°C
Injektionsmodus	Splitless
Mode	Constant Flow
Säulenvordruck	32 kPa
Flussrate	35,9 cm/s
Solvent Delay	9,3 min
Massenbereich	20-300 amu
Messmodus	scan
Anzahl der Scans	1,72/s
Temperaturprogramm	
-30°C (1min) – 8°C/min – 290°C (2min)	

## 6.4 GC-O und Detection Frequency der Flüssigextrakte

Um die geruchsaktiven Substanzen der Weine zu identifizieren erfolgte eine Gaschromatographie-Olfaktometrie. Die GC-O wurde dabei in Form einer Detection Frequency durchgeführt, wobei das Panel aus fünf Personen bestand. Zur Durchführung wurden die Flüssigextrakte 1:40 mit Dichlormethan verdünnt, was der realen Konzentration der aromaaktiven Substanzen im Wein entspricht. Die Analyse erfolgte anhand nachfolgender Analysenparameter. Die Identifikation der geruchsaktiven Verbindungen erfolgte über die Ermittlung der Retentionsindices. Zusätzlich wurden die Standardlösungen der GC-MS Messung unter den Bedingungen der GC-O vermessen.

**Tabelle 17: Analyseparameter der GC-O Messung der Flüssigextrakte**

<b>GC – FID Parameter</b>	
Geräteparameter	
Gaschromatograph	Hewlett Packard 5890 Series II
Detektor	FID
Säulenparameter	
Säule	ZB Wax Plus
Säulenlänge	30 m
Säulendurchmesser (ID)	32 mm
Schichtdicke	25 µm
Trärgas	Helium
Methodenparameter	
Injektortemperatur	220°C
Detektortemperatur	260°C
Injektionsvolumen	1 µl (manuell)
Injektionsmodus	Splittless
Mode	Constant Pressure
Säulenvordruck	86 kPa
Flussrate	44,2 cm/s
Temperaturprogramm	
35°C (1min) – 10°C/min – 260°C (5min)	

## 6.5 HPLC – Bestimmung des Anthocyanmusters

Zur Bestimmung des Anthocyanmusters wurde eine abgeänderte Version der Standardmethode der O.I.V. herangezogen. Mit dieser Methode können die fünf wichtigsten nicht acetylierten, sowie die vier wichtigsten acetylierten Anthocyane ohne Proben-vorbereitung bestimmt werden.

Zur Durchführung der Messung - es erfolgte eine Dreifachbestimmung - wurde jeder Wein in ein 2 ml Vial abgefüllt und mittels Gradientenelution eines Gemisches aus Wasser,

Ameisensäure und Acetonitril auf einer LiChrospher® 100 RP-18 (5 µm) Säule aufgetrennt. Die Detektion erfolgte mittels eines UV-Detektors bei 518 nm. Zusätzlich erfolgte die Detektion eines Weines, mittels eines an eine HPLC Anlage gekoppelten Massenspektrometers unter den selben chromatographischen Bedingungen. Dies diente zur Identifikation und Bestimmung der Retentionszeit der gesuchten Anthocyane. Durch Vergleich der Chromatogramme war somit eine eindeutige Identifikation der mittels UV-Detektors detektierten Anthocyane möglich. Die Analyseparameter, sowie die Gradienten zur Eluation, sind in den nachfolgenden Tabellen angeführt.

Die zur Auftrennung verwendeten Laufmittel hatten folgende Zusammensetzung:

Laufmittel A: Wasser(deionisiert)/Ameisensäure/Acetonitril = 87:10:3 (v/v/v)

Laufmittel B: Wasser(deionisiert)/Ameisensäure/Acetonitril = 40:10:50 (v/v/v)

**Tabelle 18: Analyseparameter der HPLC Messung**

HPLC Parameter	
Geräteparameter	
HPLC Detektor	Agilent 1100 Series UV-Detektor
Säulenparameter	
Säule	LiChrospher® 100 RP-18 (5 µm)
Methodenparameter	
Detektionswellenlänge	518 nm
Injektionsvolumen	5 µl
Flussrate	0,6 ml/min
Analysetemperatur	40°C
Post time	5 min
Laufzeit	37 min

**Tabelle 19: Gradient der Gradienteneluation der HPLC Messung**

Zeit [min]	Laufmittel A [Vol%]	Laufmittel B [Vol%]
0	97	3
2	97	3
25	70	30
30	40	60
32	40	60

Zur Quantifizierung der Anthocyane wurde eine Kalibrationslösung aus Malvidin-3-glucosid in Wasser hergestellt. Eine 1 g/l Stammlösung wurde dazu auf folgende Konzentrationen verdünnt: 0,1 mg/l; 0,5 mg/l; 5 mg/l; 50 mg/l; 100 mg/l.

## 6.6 Analyse der Weine mittels UV-VIS-Spektroskopie

Die Charakterisierung der Weine mittels UV-Vis-Spektroskopie basiert auf der Publikation „*Spectral Evaluation of Young Red Wines: Anthocyanin Equilibria, Total Phenolics, Free and Molecular SO<sub>2</sub>, Chemical Age*“ von Summers und Evans aus dem Jahr 1976.

Zur Durchführung der Messung wurden folgende Reagenzien benötigt:

- 20%ige Natriummetabisulfitlösung (frisch hergestellt mit H<sub>2</sub>O deion.)
- 10%ige Acetaldehydlösung (frisch hergestellt durch Verdünnung mit H<sub>2</sub>O deion.)
- 1M HCl (hergestellt aus 37%iger HCl durch Verdünnung mit H<sub>2</sub>O deion.)

Die Messung erfolgte auf einem Varian Carey 50 Probe UV-Visible Spectrophotometer im Scan Modus unter folgenden Messparametern:

- Scanrate: 600 nm/min
- Scangeschwindigkeit: medium

Die Durchführung der Messung erfolgte nach folgendem Messschema:

- Aufnahme der Basislinie mittels H<sub>2</sub>O deionisiert bzw. 1M HCl
- 650 µl Wein wurden in eine Küvette (Eppendorff UVette disposable single sealed cuvettes, 50-2000 µl, 2/10 mm) überführt und in Richtung 2 mm Schichtdicke vermessen. Das Spektrum wurde von 400 bis 550 nm aufgenommen. Daraus wurden die Extinktionen bei 420 und 520 nm abgelesen und um den Faktor 5 auf eine Schichtdicke von 10 mm korrigiert.
- Zu den vermessenen Weinproben wurden je 10 µl 20%ige Natriummetabisulfitlösung zugegeben und gut durchmischt. Nach einer Reaktionszeit von einer Minute wurde das Spektrum von 400 bis 550 nm aufgenommen, die Extinktion bei 520 nm abgelesen und auf 10 mm Schichtdicke korrigiert.
- 2 ml frische Weinprobe wurden mit 20 µl 10%iger Acetaldehydlösung versetzt. Nach guter Durchmischung und einer Reaktionszeit von 45 Minuten wurde das Spektrum von 400 bis 550 nm aufgenommen. Daraus wurde wieder der Wert bei 520 nm abgelesen und um den Faktor 5 auf eine Schichtdicke von 10 mm korrigiert.
- 10 ml 1M HCl wurden mit 100 µl frischem Wein vermischt. Nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden wurde die Lösung in eine Quarzküvette (Carey UV Rectangular 10mm open to Quarz, Part Number 6610000800) überführt und das Spektrum von 200 bis 520 nm abgelesen und um den Verdünnungsfaktor 101 korrigiert.



Die korrigierten Werte wurden zur Berechnung folgender Parameter herangezogen:

- Farbdichte

$$FD = E_{420} + E_{520}$$

$E_{520}$  Extinktion des Weines bei 520 nm

$E_{420}$  Extinktion des Weines bei 420 nm

- Farbton

$$FT = \frac{E_{420}}{E_{520}}$$

$E_{520}$  Extinktion des Weines bei 520 nm

$E_{420}$  Extinktion des Weines bei 420 nm

- Ionisationsgrad der Anthocyane

$$\alpha = \frac{E_{520} - E_{520}^{SO_2}}{E_{520}^{HCl} - \frac{5}{3} * E_{520}^{SO_2}} * 100$$

$E_{520}$  Extinktion des Weines bei 520 nm

$E_{520}^{SO_2}$  Extinktion des Weines nach Zugabe von Natriummetabisulfitlösung bei 520 nm

$E_{520}^{HCl}$  Extinktion des Weines nach Zugabe von HCl bei 520 nm

- Ionisationsgrad der Anthocyane nach Aufhebung des Effektes von SO<sub>2</sub>

$$\alpha' = \frac{E_{520}^{Ac} - E_{520}^{SO_2}}{E_{520}^{HCl} - \frac{5}{3} * E_{520}^{SO_2}} * 100$$

$E_{520}^{Ac}$  Extinktion des Weines nach Zugabe von Acetaldehyd bei 520 nm

$E_{520}^{SO_2}$  Extinktion des Weines nach Zugabe von Natriummetabisulfitlösung bei 520 nm

$E_{520}^{HCl}$  Extinktion des Weines nach Zugabe von HCl bei 520 nm

- Freies SO<sub>2</sub>

$$FS = \frac{3,84 * (\alpha' - \alpha)}{\alpha}$$

$\alpha$  Ionisationsgrad der Anthocyane

$\alpha'$  Ionisationsgrad der Anthocyane nach Aufhebung des Effektes von SO<sub>2</sub>

- Gesamtgehalt an Anthocyanen

$$TA = 20 * (E_{520}^{HCl} - \frac{5}{3} * E_{520}^{SO_2})$$

$E_{520}^{SO_2}$  Extinktion des Weines nach Zugabe von Natriummetabisulfitlösung bei 520 nm

$E_{520}^{HCl}$  Extinktion des Weines nach Zugabe von HCl bei 520 nm

- Ionisierte Anthocyane

$$IA = 20 * (E_{520} - E_{520}^{SO_2})$$

$E_{520}$  Extinktion des Weines bei 520 nm

$E_{520}^{SO_2}$  Extinktion des Weines nach Zugabe von Natriummetabisulfitlösung bei 520 nm

- Phenolische Verbindungen

$$TP = E_{280}^{HCl} - 4$$

$E_{280}^{HCl}$  Extinktion des Weines nach Zugabe von HCl bei 280 nm

- Chemisches Alter I

$$CA_I = \frac{E_{520}^{SO_2}}{E_{520}^{Ac}}$$

$E_{520}^{Ac}$  Extinktion des Weines nach Zugabe von Acetaldehyd bei 520 nm

$E_{520}^{SO_2}$  Extinktion des Weines nach Zugabe von Natriummetabisulfitlösung bei 520 nm

- Chemisches Alter II

$$CA_{II} = \frac{E_{520}^{SO_2}}{E_{520}^{HCl}}$$

$E_{520}^{SO_2}$  Extinktion des Weines nach Zugabe von Natriummetabisulfitlösung bei 520 nm

$E_{520}^{HCl}$  Extinktion des Weines nach Zugabe von HCl bei 520 nm

## 6.7 Untersuchung der Weine mittels Alcolyzer®

Der Alcolyzer® ist ein von der Firma Anton Paar patentiertes NIR-Spektrometer zur Messung des Alkoholgehaltes. In Kombination mit einem Dichtemessgerät nach Biegeschwingprinzip (DMA 48 Density Meter ebenfalls von Anton Paar) können mittels des Alcolyzers® etliche für die Weinanalytik relevante Parameter ermittelt werden. Das Messprinzip des Alcolyzers® beruht auf Absorption im nahen Infrarot. Da es sich hier um einen alkoholspezifischen

Wellenlängenbereich handelt, kann der Einfluss anderer Probenbestandteile größtenteils zurückgedrängt werden.

Die Proben werden nach Kalibrierung und Justierung des Gerätes laut Betriebsanleitung unvorbereitet in die Messzelle gesaugt und vermessen.

Folgende Parameter lassen sich mittels eines mit einem Dichtemessgerät gekoppelten Alcolyzers<sup>®</sup> ermitteln:

- Dichte in g/cm<sup>3</sup>
- Alkoholgehalt der Probe bei 15°C, 20°C, 25°C in %v/v
- Alkoholgehalt der Probe in %w/w
- relative Dichte der Probe (SG Probe), des Extraktes (SG Extrakt) und des Alkoholgehaltes (SG Alkohol)
- Gesamtextrakt in g/l (E total)
- Klosterneuburger Mostwaage (°KMW)

Die Formeln und Grundlagen der Berechnungen wurden der Betriebsanleitung entnommen.

- Alkohol (%v/v) = Alkohol in Volumsprozent

Die Berechnung erfolgt nach einer speziellen Funktion der Absorptionsintensität der NIR-Bande von Ethanol. Der ermittelte Wert ist temperaturabhängig und somit nur für die angegebene Temperatur gültig. Mittels Alcolyzer<sup>®</sup> lässt sich der Alkoholgehalt in Volumsprozent für die Temperaturen 15°C, 20°C und 25°C ermitteln.

- Alkohol (%w/w) = Alkohol in Gewichtsprozent

Der Wert für den Alkoholgehalt der Probe in Gewichtsprozent ist temperaturunabhängig und somit für alle Temperaturen gültig.

$$Alkohol\%w/w = \frac{Alkohol\%v/v * \rho_{100\%Alkohol}}{\rho_{Probe}}$$

$$\rho_{100\%Alkohol} = 0,78924\text{g/cm}^3$$

- SG Probe = relative Dichte der Probe

Die relative Dichte der Probe ist von der Wasserdichte bei der jeweiligen Temperatur abhängig.

$$SG_{Probe} = \frac{\rho_{Probe}}{\rho_{Wasser}}$$

- SG Extrakt = relative Dichte des Extraktes

Die Berechnung der Dichte des Extraktes erfolgt über die Tabarié-Formel.

$$SG_{\text{Extrakt}} = \frac{\rho_{\text{Extrakt}}}{\rho_{\text{Wasser}}}$$

- SG Alkohol = relative Dichte des Alkoholanteils

Die Berechnung der Dichte des Alkoholanteils erfolgt aus dem gemessenen Alkoholgehalt (% v/v) über ein Polynom.

$$SG_{\text{Alkohol}} = \frac{\rho_{\text{Alkohol}}}{\rho_{\text{Wasser}}}$$

- E total = Gesamtextrakt in g/l

Die Berechnung erfolgt anhand des Alkoholgehaltes und der Probendichte über die Tabarié-Formel.

- Klosterneuburger Mostwaage

Die Berechnung erfolgt anhand des Alkoholgehaltes und der Probendichte über die Tabarié-Formel.

## 6.8 Sensorische Untersuchung der Weine

Die sensorische Untersuchung der Weine wurde mittels Triangeltest in Form einer erweiterten Dreiecksprüfung durchgeführt, wobei alle Weine einer Sorte miteinander verglichen wurden. Pro Sensorik-Verkostung wurden jeweils 5 Triangeltests durchgeführt, wobei die Verkostungen an Einzelplätzen stattfanden. Zur Durchführung der Tests standen 14 Personen des hauseigenen Sensorikpanels, die sich regelmäßigen Schulungen unterziehen, zur Verfügung.

Um den Einfluss der unterschiedlichen Färbung und Farbintensität der Weine zu unterdrücken, wurden die Weine in schwarzen Gläsern, welche mit einem dreistelligen Zifferncode versehen waren, ausgegeben. Um den Einfluss der Reihenfolge der Weine zu minimieren, wurden sie in dreifach randomisierter Abfolge dargeboten. Um Temperaturdifferenzen auszuschließen wurden die Weine vor der Verkostung bei Raumtemperatur gelagert. Zur Vermeidung von Inhomogenitäten zwischen den Flaschen eines Herstellers wurden bei Bedarf zwei bis drei Flaschen des jeweiligen Erzeugers vereint. Es wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt. Ein Muster eines Prüfbogens befindet sich im Anhang (siehe 12.1).

## 7 Ergebnisse der Messungen

### 7.1 LLE GC-MS

Abbildung 17 stellt ein GC-Chromatogramm der Probe BJ dar, welches zur Veranschaulichung der Ergebnisse der MS-Messung der Flüssigextrakte nach Probenvorbereitung mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion dient. Aus den Chromatogrammen wurden anhand entsprechender Integration die Flächen der aromaaktiven Verbindungen ermittelt. Aus den erhaltenen Flächen der Standardlösungen bekannter Konzentration wurden die Kalibrierfunktionen für die zu quantifizierenden aromaaktiven Verbindungen ermittelt. Anschließend wurden die Flächen der zu quantifizierenden aromaaktiven Verbindungen in die Kalibrierfunktion eingesetzt und auf diese Weise die Konzentrationen der jeweiligen Analyten bestimmt. Zusätzlich wurde der Konzentrationsverlust der Analyten durch die Probenvorbereitung über eine interne Kalibration mittels der internen Standards 2-Octanol und 3-Octanol berücksichtigt.

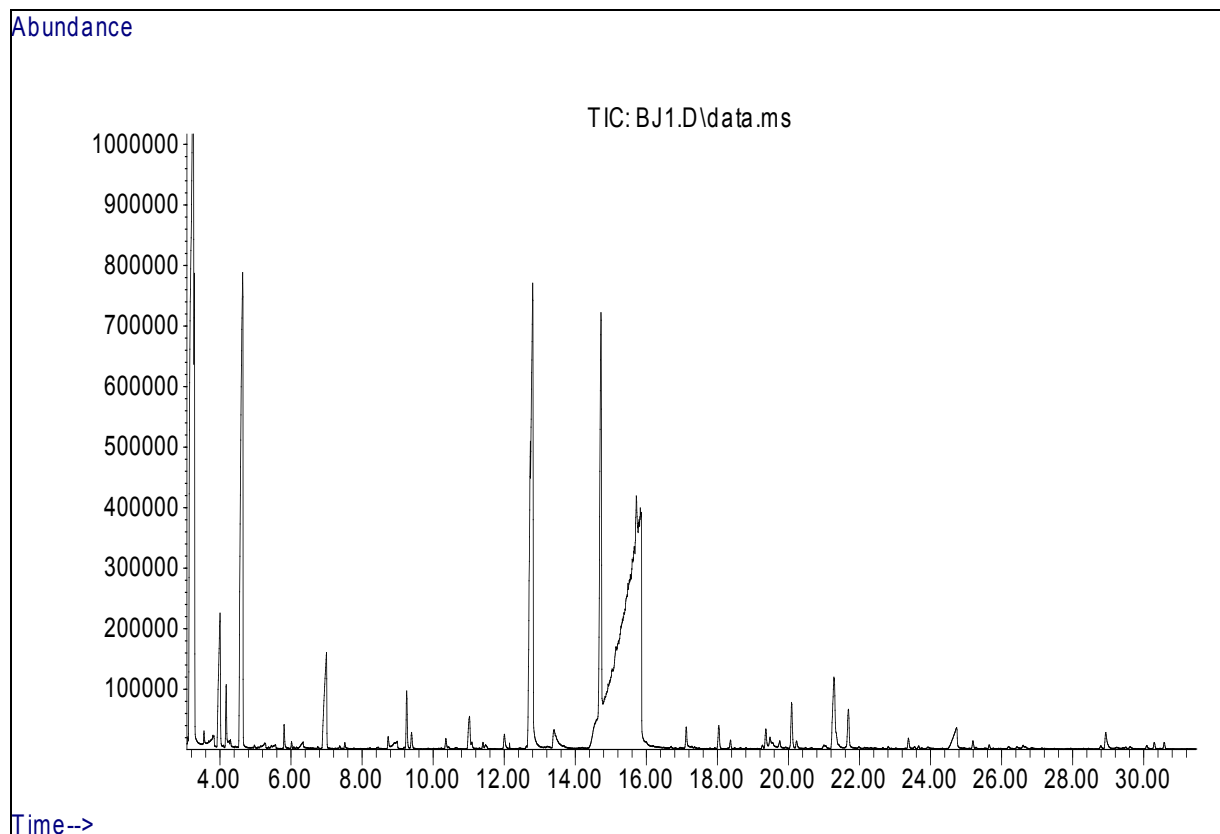


Abbildung 17: Chromatogramm der GC-MS Messung der Flüssigextrakte

Tabelle 20: Auflistung der detektierten geruchsaktiven Verbindungen der GC-MS Messung

Verbindung	Substanz-klasse	RI [HP 5]	RI [WAX]	Geruch
Essigsäure		600	1450	sauer
2-Methylbutansäure		858	1662	Käse, süß
3-Methylbutansäure		876	1665	süß, Säure, ranzig
2-Furancarboxylsäure	Säuren	980	1534	Karamell erdig
Decansäure		1373	2361	ranzig, fett
Vanillinsäure		1592	-	Vanille, cremig, süß
4-Hydroxycimtsäure		1830	-	
Syringasäure		2392	-	
Ethylacetat		628	907	Ananas
Ethylbutanoat		804	1028	Apfel
Isoamylacetat		876	1117	Banane
Ethyl-3-hydroxybutanoat		935	1524	Marshmallow, Eibisch
Ethylhexanoat		1000	1220	Apfelschale, Frucht
Ethyllactat		[1010]	1358	Frucht
Ethyl-4-hydroxybutanoat		[1039]	1387	Karamell
Diethylsuccinat	Ester	1167	1689	Frucht, Wein
Ethyl-octanoat		1198	1436	Frucht, Fett
Ethyldecanoat		1398	1636	Wein
Diethylmalat		[1705]	2053	brauner Zucker, süß
Methylvanillat		[2250]	2598	Karamell, Vanille
Ethylvanillat		2264	2612	Vanille, blumig, fruchtig, süß
Hydroxycimtsäureethylester		n.d.	n.d.	Zimt, süß
Furfural		829	965	Brot, Mandel, süß
Benzaldehyd		960	1495	Mandel, verbrannter Zucker
Hyazinthin	Aldehyde	1049	1625	Honig, Weißdorn, süß
Anisaldehyd		1263	[1681]	Minze, süß
Vanillin		1410	2569	Vanille
Diacetyl		593	970	Butter
Acetoin	Ketone	718	1287	Butter, Creme
Acetovanillon		[2292]	2640	Vanille
Isobutanol		647	1099	Wein, Lösungsmittel, bitter
Isoamylalkohol		736	1205	Whisky, Malz, verbrannt
2,3-Butandiol		806	1583	Frucht, Zwiebel
3-Ethoxy-1-propanol		833	1181	Frucht
Furfurylalkohol		[851]	[1199]	verbrannt
Hexanol	Alkohole	851	1360	Harz, blumig, grün
Methionol		978	1723	Kartoffel, süß
Benzylalkohol		1039	1865	süß, blumig
2-Phenylalkohol		1118	1925	Honig, Rose, Flieder
Homovanillylalkohol		1534	2805	Vanille, Gewürze
Guaiacol		1089	1859	Rauch, süß, medizinisch
4-Ethylphenol		1169	2170	Most
4-Ethylguaiacol		1287	2031	Gewürze, Gewürznelke
4-Vinylguaiacol	Phenole	1323	2198	Gewürznelke, Curry
Syringol		[1948]	2296	Rauch, medizinisch, Phenol
4-Vinylphenol		[2079]	2427	Mandelschale
$\gamma$ -Butyrolacton	Lactone	1299	1647	Karamell, süß
z-Eichenlacton		[1538]	1886	Gewürze

### 7.1.1 LLE Daten Blaufränkisch

Tabelle 21: Konzentrationen der aromarelevanten Verbindungen der Probe BJ

Verbindung	Konzentration [µg/l]	STABW	STABW %
Essigsäure	13867	39,4	0,28
2-Methylbutansäure	404	17,8	4,42
3-Methylbutansäure	513	6,74	1,31
2-Furancarboxylsäure	36,6	1,64	4,47
Decansäure	295	15,9	5,40
Vanillinsäure	2435	88,9	3,65
Syringasäure	1356	57,2	4,22
Ethylacetat	67839	3102	4,57
Ethylbutanoat	134	4,23	3,15
Isoamylacetat	237	12,7	5,35
Ethyl-3-hydroxybutanoat	240	11,7	4,87
Ethylhexanoat	294	15,2	5,17
Ethyllactat	51550	1897	3,68
Ethyl-4-hydroxybutanoat	2305	99,4	4,31
Diethylsuccinat	23606	1289	5,46
Ethyl octanoat	525	24,2	4,62
Ethyldecanoat	78,4	2,62	3,34
Diethylmalat	723	26,5	3,67
Methylvanillat	87,8	4,53	5,15
Ethylvanillat	394	26,0	6,61
Hydroxyzimtsäureethylester	402	7,58	1,89
Furfural	83,9	2,67	3,19
Benzaldehyd	29,8	1,03	3,46
Hyazinthin	31,2	1,52	4,89
Vanillin	58,8	2,63	4,47
Diacetyl	103	1,59	1,55
Acetoin	1431	30,7	2,14
Acetovanillon	131	3,67	2,80
Isobutanol	29683	85,7	0,29
Isoamylalkohol	73514	3925	5,34
2,3-Butandiol	9761	409	4,19
3-Ethoxy-1-propanol	43,0	2,02	4,70
Methionol	658	27,4	4,16
Hexanol	790	11,2	1,41
Benzylalkohol	549	36,1	6,58
2-Phenylalkohol	51994	1836	3,53
Homovanillylalkohol	175	12,0	6,89
Guaiacol	880	40,0	4,55
4-Vinylguaiacol	257	0,38	0,15
Syringol	1009	33,7	3,34
4-Vinylphenol	2433	95,5	3,93
γ-Butyrolacton	9246	519	5,61
z-Eichenlacton	49,7	2,74	5,51

Tabelle 22: Konzentrationen der aromarelevanten Verbindungen der Probe ET

Verbindung	Konzentration [µg/l]	STABW	STABW %
Essigsäure	14429	313	2,17
2-Methylbutansäure	413	8,18	1,98
3-Methylbutansäure	583	6,52	1,12
2-Furancarboxylsäure	217	9,85	4,53
Decansäure	333	20,5	6,15
Vanillinsäure	1893	125	6,61
Syringasäure	1341	29,76	2,22
Ethylacetat	70358	1888	2,68
Ethylbutanoat	107	3,04	2,84
Isoamylacetat	268	7,22	2,69
Ethyl-3-hydroxybutanoat	197	4,34	2,21
Ethylhexanoat	234	15,8	6,73
Ethyllactat	48162	1462	3,04
Ethyl-4-hydroxybutanoat	3745	122	3,26
Diethylsuccinat	17263	1137	6,59
Ethyl octanoat	411	5,80	1,41
Ethyldecanoat	67,0	3,69	5,51
Diethylmalat	1111	48,0	4,32
Methylvanillat	81,0	4,42	5,46
Ethylvanillat	316	18,5	5,87
Hydroxyzimtsäureethylester	501	20,6	4,10
Furfural	72,6	4,20	5,78
Benzaldehyd	5,62	0,22	3,87
Hyazinthin	26,4	1,65	6,26
Vanillin	40,4	2,18	5,39
Diacetyl	355	18,5	1,66
Acetoin	407	9,48	2,33
Acetovanillon	120	6,91	5,75
Isobutanol	30736	539	1,66
Isoamylalkohol	80093	2678	3,34
2,3-Butandiol	8848	581	6,57
3-Ethoxy-1-propanol	42,0	2,78	6,63
Methionol	588	29,9	5,08
Hexanol	742	25,8	3,47
Benzylalkohol	610	13,1	2,14
2-phenylalkohol	55924	2360	4,22
Homovanillylalkohol	147	4,52	3,06
Guaiacol	206	6,14	2,97
4-Vinylguaiacol	248	8,24	3,32
Syringol	1853	58,3	3,15
4-Vinylphenol	1801	73,4	4,07
γ-Butyrolacton	10657	417	3,91
z-Eichenlacton	56,4	1,78	3,15



Tabelle 23: Konzentrationen der aromarelevanten Verbindungen der Probe IBY

Verbindung	Konzentration [µg/l]	STABW	STABW %
Essigsäure	12831	107	0,84
2-Methylbutansäure	255	5,82	2,28
3-Methylbutansäure	369	21,3	5,77
2-Furancarboxylsäure	107	2,24	2,09
Decansäure	473	4,68	0,99
Vanillinsäure	1646	35,5	2,15
Syringasäure	601	29,0	4,82
Ethylacetat	66448	4201	2,87
Ethylbutanoat	201	8,15	4,05
Isoamylacetat	336	8,36	2,49
Ethyl-3-hydroxybutanoat	203	13,0	6,42
Ethylhexanoat	337	9,05	2,69
Ethyllactat	45160	966	2,14
Ethyl-4-hydroxybutanoat	1249	59,3	4,74
Diethylsuccinat	12114	413	3,41
Ethyl-octanoat	636	26,1	4,11
Ethyldecanoat	148	4,79	3,24
Diethylmalat	527	20,6	3,91
Methylvanillat	77,8	4,74	6,10
Ethylvanillat	569	22,2	3,91
Hydroxyzimtsäureethylester	749	6,88	0,92
Furfural	140	1,97	1,40
Benzaldehyd	44,8	1,76	3,93
Hyazinthin	13,2	0,06	0,48
Anisaldehyd	198	10,1	5,09
Vanillin	28,4	1,32	4,64
Diacetyl	48,2	0,78	1,63
Acetoin	1202	13,8	1,15
Acetovanillon	130	6,95	5,36
Isobutanol	29875	239	0,80
Isoamylalkohol	52665	2422	4,60
2,3-Butandiol	10258	306	2,99
3-Ethoxy-1-propanol	87,4	4,03	4,61
Methionol	256	9,7	3,78
Hexanol	1006	33,3	3,31
Benzylalkohol	956	55,6	5,82
2-Phenylalkohol	25545	1270	4,97
Homovanillylalkohol	156	7,32	4,70
Guaiacol	90,9	4,29	4,72
4-Ethylphenol	97,3	2,27	2,33
4-Vinylguaiacol	272	16,5	6,09
Syringol	826	4,96	0,60
4-Vinylphenol	3552	165	4,64
γ-Butyrolacton	4339	218	5,03
z-Eichenlacton	35,5	0,28	0,80

Tabelle 24: Konzentrationen der aromarelevanten Verbindungen der Probe PRI

Verbindung	Konzentration [µg/l]	STABW	STABW %
Essigsäure	12644	63,8	0,50
2-Methylbutansäure	422	19,6	4,65
3-Methylbutansäure	612	24,8	4,06
2-Furanarboxylsäure	167	7,69	4,60
Decansäure	183	3,48	1,90
Vanillinsäure	1568	82,1	5,23
4-Hydroxymzimtsäure	148	5,57	3,77
Syringasäure	1465	58,6	4,00
Ethylacetat	81749	3295	4,03
Ethylbutanoat	159	6,43	4,05
Isoamylacetat	328	11,6	3,54
Ethyl-3-hydroxybutanoat	296	7,27	2,46
Ethylhexanoat	317	8,27	2,61
Ethyllactat	51063	2291	4,49
Ethyl-4-hydroxybutanoat	1007	54,8	5,44
Diethylsuccinat	13647	885	6,48
Ethyl-octanoat	391	20,8	5,32
Ethyldecanoat	42,1	2,23	5,29
Diethylmalat	760	35,0	4,61
Methylvanillat	69,8	1,58	2,26
Ethylvanillat	209	9,60	4,60
Hydroxymzimtsäureethylester	579	22,4	3,87
Furfural	125	8,37	6,69
Benzaldehyd	9,27	0,48	5,16
Hyazinthin	9,9	0,63	6,39
Vanillin	34,0	1,73	5,09
Diacetyl	42,3	1,57	3,72
Acetoin	1420	79,1	5,57
Acetovanillon	134	8,5	6,33
Isobutanol	44919	381	0,85
Isoamylalkohol	92881	4487	4,83
2,3-Butandiol	8026	360	4,49
3-Ethoxy-1-propanol	75,4	3,70	4,91
Methionol	500	26,1	5,21
Hexanol	1243	33,7	2,71
Benzylalkohol	907	33,9	3,73
2-Phenylalkohol	57465	3290	5,73
Homovanillylalkohol	134	7,24	5,40
Guaiacol	77,5	3,2	4,19
4-Vinylguaiacol	218	10,1	4,63
Syringol	618	35,5	5,75
4-Vinylphenol	3658	136	3,71
γ-Butyrolacton	5886	130	2,21

Tabelle 25: Konzentrationen der aromarelevanten Verbindungen der Probe WE

Verbindung	Konzentration [µg/L]	STABW	STABW %
Essigsäure	13380	136	1,02
2-Methylbutansäure	315	14,2	4,52
3-Methylbutansäure	437	9,16	2,10
2-Furancarboxylsäure	57,5	1,79	3,10
Decansäure	258	4,26	1,65
Vanillinsäure	1835	56,7	3,09
Syringasäure	1510	31,6	2,10
Ethylacetat	98384	3076	3,13
Ethylbutanoat	103	5,47	5,28
Isoamylacetat	196	5,91	3,02
Ethyl-3-hydroxybutanoat	185	11,6	6,25
Ethylhexanoat	310	10,7	3,46
Ethyllactat	46330	1050	2,27
Ethyl-4-hydroxybutanoat	1245	36,0	2,89
Diethylsuccinat	12002	657	5,47
Ethyl-octanoat	379	13,0	3,44
Ethyl-decanoat	70,4	3,00	4,25
Diethylmalat	1061	58,2	5,49
Methylvanillat	92,6	3,24	3,49
Ethylvanillat	269	9,07	3,38
Hydroxyzimtsäureethylester	394	16	3,94
Furfural	120	1,26	1,05
Benzaldehyd	23,5	0,88	3,74
Hyazinthin	11,3	0,43	3,79
Vanillin	28,5	0,93	3,27
Diacetyl	66,9	3,93	5,88
Acetoin	790	23,1	2,93
Acetovanillon	96,2	2,68	2,79
Isobutanol	27420	229	0,84
Isoamylalkohol	57284	1807	3,16
2,3-Butandiol	9271	244	2,63
3-Ethoxy-1-propanol	155	9,60	6,20
Methionol	686	36,6	5,34
Hexanol	1408	30,4	2,16
Benzylalkohol	665	21,7	3,26
2-Phenylalkohol	30896	1101	3,56
Homovanillylalkohol	121	3,41	2,81
Guaiacol	49,4	1,21	2,45
4-Vinylguaiacol	217	7,30	3,36
Syringol	595	14,6	2,45
4-Vinylphenol	8940	174	1,94
γ-Butyrolacton	4746	156	3,28

## 7.1.2 LLE Daten Zweigelt

Tabelle 26: Konzentrationen der aromarelevanten Verbindungen der Probe FA

Verbindung	Konzentration [µg/l]	STABW	STABW %
Essigsäure	16111	217	1,35
2-Methylbutansäure	324	20,6	6,36
3-Methylbutansäure	535	11,7	2,18
2-Furancarboxylsäure	100	5,75	5,74
Decansäure	390	1,86	0,48
Vanillinsäure	1518	62,4	4,11
4-Hydroxymzimtsäure	127	1,95	1,54
Syringensäure	1599	59,0	3,69
Ethylacetat	85486	2653	3,10
Ethylbutanoat	117	7,37	6,33
Isoamylacetat	283	1,00	0,35
Ethyl-3-hydroxybutanoat	225	3,67	1,63
Ethylhexanoat	235	15,4	6,52
Ethyllactat	36957	287	0,78
Ethyl-4-hydroxybutanoat	1493	7,37	0,49
Diethylsuccinat	16291	183	1,12
Ethyl-octanoat	332	22,1	6,65
Ethyldecanoat	70,7	3,81	5,39
Diethylmalat	891	47,1	5,29
Methylvanillat	49,1	3,31	6,74
Ethylvanillat	344	5,74	1,67
Hydroxymzimtsäureethylester	653	17,2	2,64
Furfural	37,7	2,26	6,01
Benzaldehyd	2,82	0,07	2,46
Hyazinthin	5,67	0,07	1,21
Vanillin	21,3	1,19	5,60
Diacetyl	45,4	1,33	2,93
Acetoin	1391	14,3	1,03
Acetovanillon	51,7	2,49	4,83
Isobutanol	28833	623	2,16
Isoamylalkohol	65814	1158	1,76
2,3-Butandiol	7376	238	3,22
3-Ethoxy-1-propanol	106	2,17	2,05
Methionol	274	5,28	1,93
Hexanol	954	32,2	3,37
Benzylalkohol	336	10,3	3,06
2-Phenylalkohol	37836	1827	4,83
Homovanillylalkohol	123	6,48	5,27
Guaiacol	24,4	0,30	1,25
4-Vinylguaiacol	147	3,12	2,13
Syringol	466	5,19	1,11
4-Vinylphenol	2480	48,8	1,97
γ-Butyrolacton	6892	117	1,69
z-Eichenlacton	34,5	0,90	2,60

Tabelle 27: Konzentrationen der aromarelevanten Verbindungen der Probe HEI

Verbindung	Konzentration [µg/l]	STABW	STABW %
Essigsäure	10681	56,7	0,53
2-Methylbutansäure	258	3,19	1,24
3-Methylbutansäure	372	8,61	2,31
Decansäure	311	9,8	3,13
Vanillinsäure	928	40,6	4,38
Syringasäure	1073	21,3	1,99
Ethylacetat	91830	3123	3,40
Ethylbutanoat	133	8,33	6,26
Isoamylacetat	162	7,10	4,38
Ethyl-3-hydroxybutanoat	238	2,11	0,89
Ethylhexanoat	266	11,4	4,28
Ethyllactat	70836	1510	2,13
Ethyl-4-hydroxybutanoat	842	35,3	4,19
Diethylsuccinat	21075	723	3,43
Ethyl-octanoat	331	17,3	5,23
Ethyl-decanoat	73,2	4,49	6,14
Diethylmalat	493	18,9	3,83
Methylvanillat	84,1	3,39	4,03
Ethylvanillat	253	7,49	2,96
Hydroxyzimtsäureethylester	807	25,8	3,19
Furfural	63,9	2,56	4,00
Hyazinthin	3,31	0,17	5,01
Vanillin	21,9	0,79	3,63
Diacetyl	35,7	1,19	3,34
Acetoin	338	5,57	4,59
Acetovanillon	56,5	2,32	4,11
Isobutanol	29950	138	0,46
Isoamylalkohol	59942	1743	2,91
2,3-Butandiol	8549	372	4,36
3-Ethoxy-1-propanol	79,9	0,95	1,18
Methionol	131	2,57	1,97
Hexanol	894	22,3	2,50
Benzylalkohol	734	8,46	1,15
2-Phenylalkohol	27512	1102	4,00
Homovanillylalkohol	139	2,79	2,01
Guaiacol	51,0	2,19	4,29
4-Vinylguaiacol	113	3,99	3,54
Syringol	759	26,8	3,53
4-Vinylphenol	1858	111	5,97
γ-Butyrolacton	3660	173	4,72
z-Eichenlacton	74,5	1,35	1,82

Tabelle 28: Konzentrationen der aromarelevanten Verbindungen der Probe JP

Verbindung	Konzentration [µg/l]	STABW	STABW %
Essigsäure	10449	86,8	0,83
2-Methylbutansäure	227	5,95	2,62
3-Methylbutansäure	285	16,4	5,76
Decansäure	166	7,68	4,64
Vanillinsäure	460	19,2	4,18
Syringasäure	406	3,19	0,78
Ethylacetat	79505	2168	2,73
Ethylbutanoat	105	5,03	4,77
Isoamylacetat	166	7,05	4,24
Ethyl-3-hydroxybutanoat	208	17,9	8,63
Ethylhexanoat	268	8,50	3,17
Ethyllactat	41729	1532	3,67
Ethyl-4-hydroxybutanoat	1616	30,9	1,91
Diethylsuccinat	17568	881	5,02
Ethyl-octanoat	323	22,2	6,88
Ethyl-decanoat	28,1	0,14	0,48
Diethylmalat	298	14,4	4,82
Methylvanillat	31,8	1,87	5,87
Ethylvanillat	263	5,74	2,18
Hydroxyzimtsäureethylester	443	1,69	0,38
Furfural	58,0	2,89	4,99
Vanillin	29,8	1,22	4,09
Diacetyl	38,3	0,50	1,31
Acetoin	785	9,21	1,17
Acetovanillon	52,3	1,35	2,59
Isobutanol	22284	156	0,70
Isoamylalkohol	57330	3103	5,41
2,3-Butandiol	48641	4509	9,27
3-Ethoxy-1-propanol	93,8	5,15	5,49
Methionol	84,3	3,13	3,72
Hexanol	1088	65,3	6,00
Benzylalkohol	600	35,7	5,94
2-Phenylalkohol	21824	973	4,46
Homovanillylalkohol	144	9,29	6,44
Guaiacol	45,8	2,15	4,69
4-Ethylphenol	50,4	0,43	0,86
4-Vinylguaiacol	105	6,25	5,97
Syringol	598	29,4	4,92
4-Vinylphenol	2983	81,9	2,75
γ-Butyrolacton	6738	255	3,78
z-Eichenlacton	443	1,69	2,57

Tabelle 29: Konzentrationen der aromarelevanten Verbindungen der Probe PK

Verbindung	Konzentration [µg/l]	STABW	STABW %
Essigsäure	13068	101	0,77
2-Methylbutansäure	249	2,59	1,04
3-Methylbutansäure	317	18,5	5,84
Decansäure	371	23,5	6,34
Vanillinsäure	625	32,0	5,11
Syringasäure	545	27,3	5,00
Ethylacetat	90750	1244	1,37
Ethylbutanoat	159	4,46	2,79
Isoamylacetat	214	5,67	2,65
Ethyl-3-hydroxybutanoat	262	13,1	5,02
Ethylhexanoat	301	16,9	5,60
Ethyllactat	44659	1382	3,09
Ethyl-4-hydroxybutanoat	749	26,2	3,50
Diethylsuccinat	11159	282	2,53
Ethyl octanoat	366	16,2	4,43
Ethyldecanoat	82,4	3,08	3,73
Diethylmalat	723	23,9	3,30
Methylvanillat	44,6	0,90	2,02
Ethylvanillat	210	9,9	4,72
Hydroxyzimtsäureethylester	471	19,6	4,17
Furfural	76,6	1,01	1,32
Benzaldehyd	5,32	0,22	4,16
Hyazinthin	8,54	0,28	3,24
Vanillin	29,5	1,17	3,98
Diacetyl	50,9	1,13	2,23
Acetoin	855	10,1	1,19
Acetovanillon	59,0	1,98	3,35
Isobutanol	23007	134	0,58
Isoamylalkohol	48551	2084	4,29
2,3-Butandiol	6458	262	4,06
3-Ethoxy-1-propanol	127	3,41	2,69
Methionol	103	5,11	4,96
Hexanol	730	2,71	0,37
Benzylalkohol	490	19,2	3,92
2-Phenylalkohol	16190	804	4,97
Homovanillylalkohol	88,0	2,79	3,17
Guaiacol	28,5	1,20	4,23
4-Vinylguaiacol	79,0	2,00	2,53
Syringol	374	10,8	2,89
4-Vinylphenol	2016	49,2	2,44
γ-Butyrolacton	3079	20,8	0,68
z-Eichenlacton	71,2	3,12	4,38

Tabelle 30: Konzentrationen der aromarelevanten Verbindungen der Probe SH

Verbindung	Konzentration [µg/l]	STABW	STABW %
Essigsäure	13932	118	0,85
2-Methylbutansäure	327	17	5,06
3-Methylbutansäure	398	21	5,24
Decansäure	299	14	4,53
Vanillinsäure	642	14	2,25
Syringasäure	540	26	4,87
Ethylacetat	120138	3866	3,22
Ethylbutanoat	123	5,60	4,57
Isoamylacetat	195	5,99	3,07
Ethyl-3-hydroxybutanoat	184	6,23	3,38
Ethylhexanoat	221	2,77	1,25
Ethyllactat	35325	2072	5,86
Ethyl-4-hydroxybutanoat	593	22	3,74
Diethylsuccinat	13396	527	3,93
Ethyl-octanoat	381	18	4,60
Ethyldecanoat	76,2	3,27	4,29
Diethylmalat	679	41	5,99
Methylvanillat	48,7	1,66	3,41
Ethylvanillat	119	6,87	5,79
Hydroxyzimtsäureethylester	418	10	2,31
Furfural	57,9	2,16	3,73
Hyazinthin	9,43	0,53	5,64
Anisaldehyd	235	9,38	4,00
Vanillin	52,2	0,22	0,42
Diacetyl	39,8	0,77	1,94
Acetoin	768	17,2	2,24
Acetovanillon	38,3	0,65	1,70
Isobutanol	22121	72,6	0,33
Isoamylalkohol	57861	2440	4,22
2,3-Butandiol	8304	207	2,49
3-Ethoxy-1-propanol	69,6	3,32	4,76
Methionol	221	5,74	2,60
Hexanol	820	20,8	2,54
Benzylalkohol	404	21,9	5,42
2-Phenylalkohol	25589	870	3,40
Homovanillylalkohol	127	1,11	0,87
Guaiacol	20,9	0,89	4,26
4-Ethylphenol	603	16,9	2,81
4-Ethylguaiacol	89,4	0,98	1,10
4-Vinylguaiacol	125	4,98	3,98
Syringol	571	21,2	3,72
4-Vinylphenol	2490	58,7	2,36
γ-Butyrolacton	2446	111	86,60
z-Eichenlacton	108	4,92	4,54

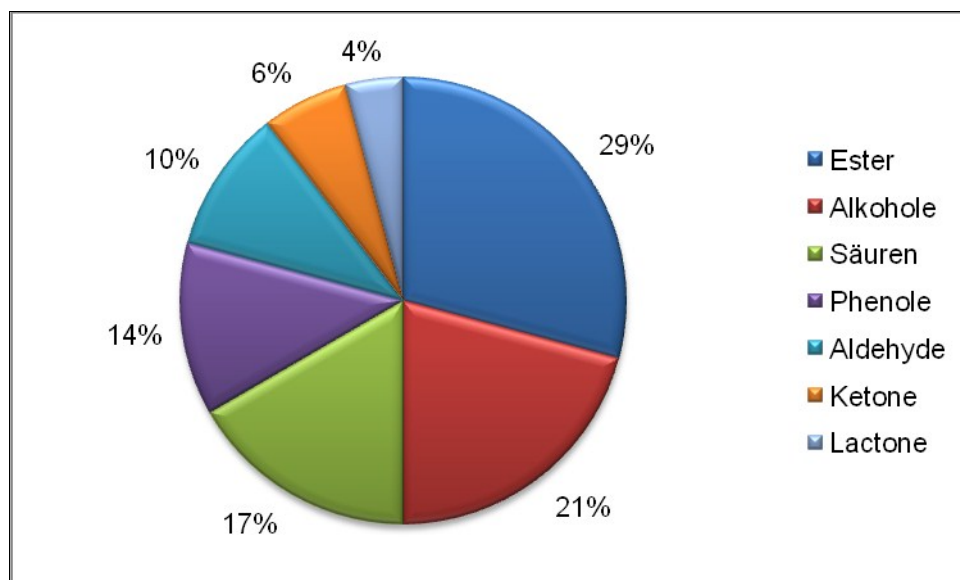


Bei genauer Betrachtung der aromarelevanten Verbindungen der einzelnen Proben lässt sich erkennen, dass nicht alle Verbindungen in allen Weinen vorliegen. Um diese Unterschiede zu verdeutlichen sind in folgender Tabelle jene Verbindungen aufgelistet, die nur in den angeführten Weinen detektiert wurden. Auffallend dabei ist, dass 2-Furancarboxylsäure bis auf die Probe FA ausschließlich in Weinen der Sorte Blaufränkisch vorkommt. Auch die Verbindung Benzaldehyd kommt überwiegend in Weinen der Sorte Blaufränkisch vor. Dagegen liegt z-Eichenlacton eher in Weinen der Sorte Zweigelt vor.

**Tabelle 31: Unterschiede der Weinproben bei Probenvorbereitung mittels LLE**

Verbindung	Detektiert in Probe
2-Furancarboxylsäure	BJ, ET, IBY, PRI, WE, FA
4-Hydroxizimtsäure	PRI, FA
Benzaldehyd	BJ, ET, IBY, PRI, WE, FA, PK
Anisaldehyd	IBY, SH
Hyazinthin	alle außer JP
4-Ethylphenol	IBY, JP, SH
z-Eichenlacton	alle außer PRI, WE

Des Weiteren wurde die prozentuelle Verteilung der einzelnen Substanzklassen der Weinsorten betrachtet. Da alle Verbindungen zumindest einmal in einem Wein jeder Sorte vorkommen, wurden dazu die in allen Weinen bestimmten Verbindungen herangezogen, welche in Tabelle 20 aufgelistet sind. Die Verteilung ist dabei in nachfolgender Abbildung dargestellt.



**Abbildung 18: Prozentuelle Verteilung der Substanzklassen der LLE GC-MS**

## 7.2 SPME GC-MS

Abbildung 19 stellt ein GC-Chromatogramm der Probe BJ dar. Das Chromatogramm dient als Beispiel eines Messergebnisses, welches durch Probenvorbereitung mittels SPME erhalten wurde. Vergleicht man das Chromatogramm mit jenem aus Abbildung 17, welches durch Probenvorbereitung mittels LLE erhalten wurde, so sind deutliche Unterschiede zwischen den beiden Probenvorbereitungsarten zu erkennen.

Das Ziel der Probenvorbereitung mittels SPME lag darin, Verbindungen, die mittels Probenvorbereitung durch Flüssig-Flüssig-Extraktion nicht erfassbar sind, zu bestimmen. Da es in erster Linie um die Erfassung dieser Verbindungen ging, wurde auf die Zugabe eines internen Standards, sowie auf eine externe Kalibration verzichtet. Dadurch konnte keine Quantifizierung der Verbindungen durchgeführt werden.

Die folgenden Tabellen enthalten somit nur die Mittelwerte (MW) der Flächen, deren Standardabweichung (STABW), sowie die relative Standardabweichung (STABW%) in Prozent in Bezug auf den Mittelwert. Die Flächen wurden dabei mittels geeigneter Integration der Verbindungen ermittelt.

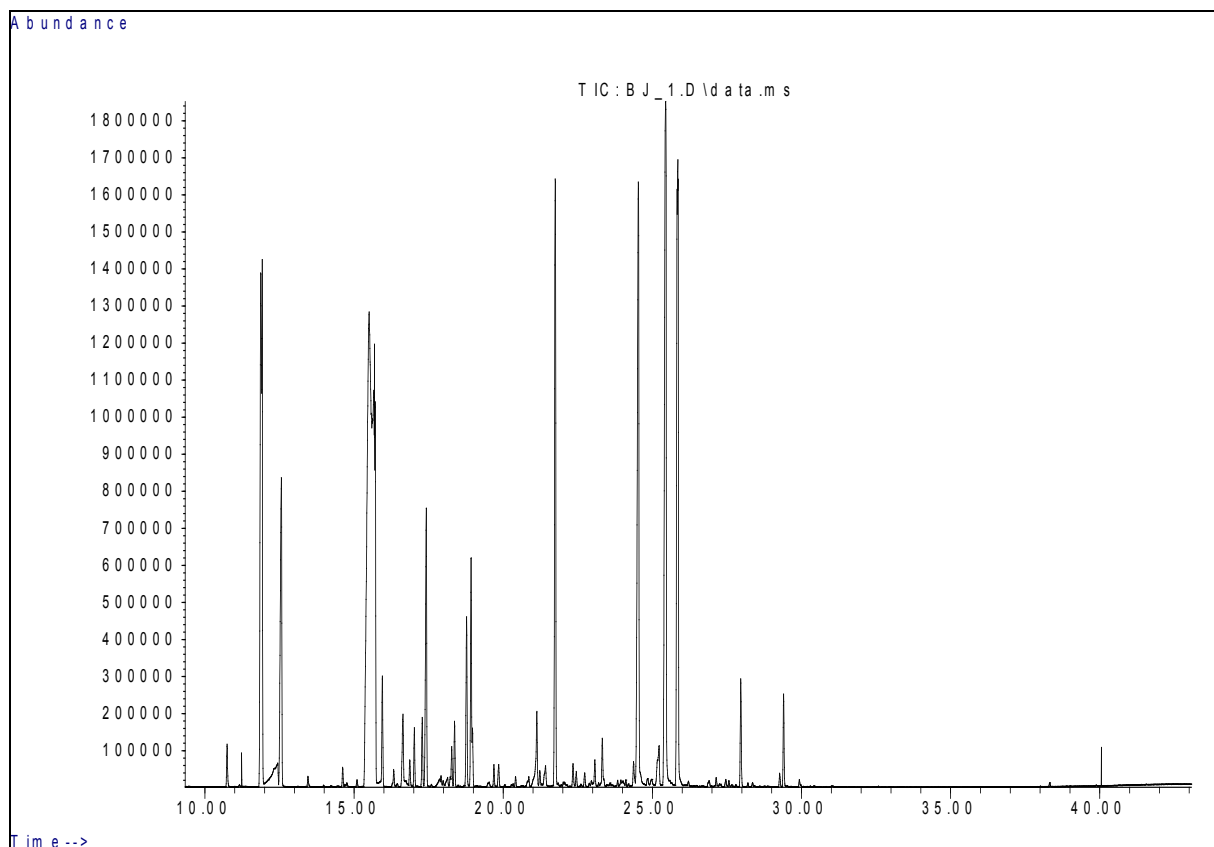


Abbildung 19: Chromatogramm der SPME GC-MS Messung

Tabelle 32: Auflistung der geruchsaktiven Verbindungen der SPME GC-MS Messung

Verbindung	Substanz- klasse	RI [HP 5]	RI [WAX]	Geruch
Essigsäure	Säuren	600	1450	sauer
Butansäure		820	1619	Käse, ranzig, süß
2-Methylbutansäure		873	1662	Käse, süß
3-Methylbutansäure		877	1665	süß, Säure, ranzig
Octansäure		1279	2083	Käse, süß
1-Propanol	Alkohole	536	1037	Alkohol, stechend
Isobutylalkohol		647	1099	Wein, Lösungsmittel, bitter
1-Butanol		675	1145	medizinisch, fruchtig
Isoamylalkohol		736	1205	Whisky, Malz, verbrannt
2-Methylbutanol		739	[1109]	Malz, Zwiebel, Wein
2,3-Butandiol		806	1583	Frucht, Zwiebel
1-Hexanol		851	1316	Harz, blumig, grün
Methionol		978	1723	Kartoffel, süß
Benzylalkohol		1039	1865	süß, blumig
2-Phenylethanol	1118	1925	Honig, Rose, Flieder, Gewürze	
Ethylacetat	Ester	629	907	Ananas
Ethylisobutanoat		756	955	Gummi, süß
Isobutylacetat		776	1015	Frucht, Apfel, Banane
Ethylbutanoat		804	1028	Apfel
Ethyl-2-methylbutanoat		846	1050	Apfel
Ethyl-3-methylbutanoat		854	1060	Frucht
Isoamylacetat		876	1117	Banane
2-Methylbutylacetat		880	1116	fruchtig
Ethylhexanoat		1000	1188	Apfelschale, Frucht
Ethyllactat		[1010]	1358	Frucht
Hexylacetat		1014	1270	Frucht, herb
Ethylheptanoat		1100	[1448]	Frucht
Diethylsuccinat		1167	1689	Frucht, Wein
Ethyl-octanoat		1198	1436	Frucht, Fett
$\beta$ -Phenylethylacetat		1260	1829	Rose, Honig, Tabak
Ethyl-nonanoat	1282	1552	Grapefruit	
Ethyl-decanoat	1398	1636	Wein	
Furfural	Aldehyde	829	1455	Brot, Mandel, süß
Benzaldehyd		960	1495	Mandel, verbrannter Zucker
Diacetyl	Ketone	593	970	Butter
Acetoin		718	1287	Butter, Creme
$\gamma$ -Butyrolacton	Lactone	[1299]	1647	Karamell, süß
Whiskylacton		[1637]	1985	Kokosnuss
4-Ethylphenol	Phenole	1168	2170	Most
4-Ethylguaiacol		1287	2031	Gewürze, Gewürznelke
Linalool	Terpene	1100	1537	Blumen, Lavendel
Hotrienol		[1101]	1623	Hyazinthe
Linalooloxid		1170	1420	Blumen, Holz
$\alpha$ -Terpineol		1195	1188	Öl, Anis, Minze
Citronellol		1233	17621	Rose
Vitispiran		1276	-	grün, blumig, harzig, balsamisch
1,1,6-TDN		[1389]	1737	Lakritz, Süßholz

### 7.2.1 SPME Daten Blaufränkisch

Tabelle 33: SPME GC-MS Daten der Probe BJ

Verbindung	Area	STABW	STABW %
Essigsäure	9382047	37584	0,40
Butansäure	300865	3160	1,05
2-Methylbutansäure	1172215	10568	0,90
3-Methylbutansäure	1111952	10250	0,92
Octansäure	5726530	196235	3,43
1-Propanol	2631350	13528	0,51
Isobutylalkohol	30748902	223172	0,73
1-Butanol	720620	12330	1,71
Isoamylalkohol	145547370	519331	0,36
2-Methylbutanol	31237262	3799325	12,16
2,3-Butandiol	4983534	172808	3,47
1-Hexanol	11433860	71059	0,62
Methionol	2093721	55122	2,63
Benzylalkohol	1063147	80295	7,55
2-Phenylethanol	63083890	397938	0,63
Ethylacetat	67307515	197275	0,94
Ethylisobutanoat	6508832	287690	4,42
Isobutylacetat	1211215	5794	0,48
Ethylbutanoat	3541491	18925	0,53
Ethyl-2-methylbutanoat	2534821	64543	2,55
Ethyl-3-methylbutanoat	4009832	33516	0,84
Isoamylacetat	14179916	140243	0,99
2-Methylbutylacetat	3012254	46755	1,55
Ethylhexanoat	45335694	450747	0,99
Ethyllactat	21362591	361902	1,69
Hexylacetat	284771	5251	1,84
Ethylheptanoat	386404	10421	2,70
$\beta$ -Phenylethylacetat	683310	10424	1,53
Diethylsuccinat	77180489	725292	0,94
Ethyl-octanoat	67087066	441866	0,66
Ethyldecanoat	5313854	85852	1,62
Furfural	766648	1802	0,24
Benzaldehyd	1208901	9087	0,75
Diacetyl	145081	4773	3,29
Acetoin	317192	4396	1,39
$\gamma$ -Butyrolacton	1674084	21852	1,31
Whiskylacton	141536	1380	0,97
Linalool	646885	9851	1,52
Hotrienol	461391	18925	4,10
$\alpha$ -Terpineol	310136	12601	4,06
Vitispiran	6946602	168300	2,42
1,1,6-TDN	882593	16801	1,90

Tabelle 34: SPME GC-MS Daten der Probe ET

Verbindung	Area	STABW	STABW %
Essigsäure	5038828	105398	2,09
Butansäure	309266	4874	1,58
2-Methylbutansäure	1107214	11560	1,04
3-Methylbutansäure	1232143	29120	2,36
Octansäure	4847292	143548	2,96
1-Propanol	2113332	15246	0,72
Isobutylalkohol	33560619	123727	0,37
1-Butanol	607877	2019	0,33
Isoamylalkohol	140715831	3526324	2,51
2-Methylbutanol	17687468	306043	1,73
2,3-Butandiol	5644465	88899	1,57
1-Hexanol	9179343	34770	0,38
Methionol	2677427	18017	0,67
Benzylalkohol	1273963	14245	1,12
2-Phenylethanol	411143	5293	1,29
Ethylacetat	67133087	159366	0,24
Ethylisobutanoat	5522031	36121	0,65
Isobutylacetat	1261011	12924	1,02
Ethylbutanoat	2843894	33640	1,18
Ethyl-2-methylbutanoat	2419715	62801	2,60
Ethyl-3-methylbutanoat	4421018	40678	0,92
Isoamylacetat	16018898	197951	1,24
2-Methylbutylacetat	3630369	51790	1,43
Ethylhexanoat	37464711	210235	0,56
Ethyllactat	26945735	463602	1,72
Hexylacetat	212836	14956	7,03
Ethylheptanoat	447530	5380	1,20
$\beta$ -Phenylethylacetat	871831	3106	0,36
Diethylsuccinat	60186242	480486	0,80
Ethyl octanoat	57725598	216841	0,38
Ethyldecanoat	6135194	46978	0,77
Furfural	652709	16428	2,52
Benzaldehyd	405771	5461	1,35
Diacetyl	66899	509	0,76
$\gamma$ -Butyrolacton	2016661	95781	4,75
Whiskylacton	274975	4728	1,72
Linalool	759204	19780	2,61
Hotrienol	411143	5293	1,29
$\alpha$ -Terpineol	418906	10528	2,51
Vitispiran	4991978	5975	0,12
1,1,6-TDN	4991978	5975	0,12

Tabelle 35: SPME GC-MS Daten der Probe IBY

Verbindung	Area	STABW	STABW %
Essigsäure	10185602	179901	1,77
Butansäure	329031	8120	2,47
2-Methylbutansäure	603890	16739	2,77
3-Methylbutansäure	726798	9860	1,36
Octansäure	4551679	79930	1,76
1-Propanol	4167714	74648	1,79
Isobutylalkohol	32659307	386491	1,18
1-Butanol	796741	3848	0,48
Isoamylalkohol	131945979	769665	0,58
2-Methylbutanol	18585846	659730	3,55
2,3-Butandiol	5704332	65101	1,14
1-Hexanol	13502100	205511	1,52
Methionol	988658	13985	1,41
Benzylalkohol	1646753	29811	1,81
2-Phenylethanol	26321515	481298	1,83
Ethylacetat	6623070	60910	0,92
Ethylisobutanoat	5388315	179844	3,34
Isobutylacetat	1345764	565	0,04
Ethylbutanoat	3819416	21173	0,55
Ethyl-2-methylbutanoat	1002695	14247	1,42
Ethyl-3-methylbutanoat	2051543	38910	1,90
Isoamylacetat	21825937	216227	0,99
2-Methylbutylacetat	2391133	8354	0,35
Ethylhexanoat	46739038	413588	0,88
Ethyllactat	24743653	273315	1,10
Hexylacetat	1101307	35476	3,22
Ethylheptanoat	1275174	17155	1,35
$\beta$ -Phenylethylacetat	580447	14392	2,48
Diethylsuccinat	43702050	272973	0,62
Ethyl octanoat	323332	9606	2,97
Ethyldecanoat	8576740	225775	2,63
Furfural	1354554	19433	1,43
Benzaldehyd	1858891	16299	0,88
Diacetyl	211675	10329	4,88
Acetoin	242360	4167	1,72
$\gamma$ -Butyrolacton	772351	12185	1,58
Linalool	1110900	34041	3,06
Hotrienol	571007	10334	1,81
$\alpha$ -Terpineol	430344	830	0,19
Vitispiran	5016971	91264	1,82
1,1,6-TDN	494045	10216	2,07

Tabelle 36: SPME GC-MS Daten der Probe PRI

Verbindung	Area	STABW	STABW %
Essigsäure	6605024	31144	0,47
Butansäure	315517	3315	1,05
2-Methylbutansäure	1147874	7846	0,68
Octansäure	5603643	68179	1,22
1-Propanol	2818685	51146	1,81
Isobutylalkohol	41912175	242208	0,58
1-Butanol	700569	12534	1,79
Isoamylalkohol	144813189	1475228	1,02
2-Methylbutanol	31841873	1645235	5,17
2,3-Butandiol	4013488	32912	0,82
1-Hexanol	15645301	10765	0,07
Methionol	2329033	18895	0,81
Benzylalkohol	2057617	34574	1,68
2-Phenylethanol	65785155	986725	1,50
Ethylacetat	65266224	122084	0,19
Ethylisobutanoat	5332941	120193	2,25
Isobutylacetat	1313963	2507	0,19
Ethylbutanoat	3362997	27349	0,81
Ethyl-2-methylbutanoat	2076579	37970	1,83
Ethyl-3-methylbutanoat	3899859	60118	1,54
Isoamylacetat	19870183	272051	1,37
2-Methylbutylacetat	3507967	52025	1,48
Ethylhexanoat	45647008	120620	0,26
Ethyllactat	27897093	23751	0,09
Hexylacetat	453937	5126	1,13
Ethylheptanoat	1087977	20820	1,91
$\beta$ -Phenylethylacetat	809234	13020	1,61
Diethylsuccinat	55398166	631362	1,14
Ethyl octanoat	535699	11457	2,14
Ethyldecanoat	4219353	157055	3,72
Furfural	2256526	31144	1,59
Benzaldehyd	564929	19436	3,44
Diacetyl	111649	4278	3,83
Acetoin	252399	3421	1,36
$\gamma$ -Butyrolacton	1087594	18205	1,67
Linalool	903189	5805	0,64
Hotrienol	377902	5354	1,42
$\alpha$ -Terpineol	480457	9709	2,02
Vitispiran	4617119	21739	0,47
1,1,6-TDN	417127	9352	2,24

Tabelle 37: SPME GC-MS Daten der Probe WE

Verbindung	Area	STABW	STABW %
Essigsäure	9019512	266123	2,95
Butansäure	334054	17336	5,19
2-Methylbutansäure	925208	6626	0,72
Octansäure	5267912	165084	3,13
1-Propanol	3885998	26180	0,67
Isobutylalkohol	26825548	1606370	5,99
1-Butanol	687629	442	0,06
Isoamylalkohol	142580776	5587833	3,92
2-Methylbutanol	19144355	315234	1,65
2,3-Butandiol	4840726	631560	13,05
1-Hexanol	18586176	171096	0,92
Methionol	2019307	84980	4,21
Benzylalkohol	1444820	45193	3,13
2-Phenylethanol	34450578	416077	1,21
Ethylacetat	6828109	123228	1,80
Ethylisobutanoat	5847621	415277	7,10
Isobutylacetat	983395	36732	3,74
Ethylbutanoat	3513779	109632	3,12
Ethyl-2-methylbutanoat	1724557	100012	5,80
Ethyl-3-methylbutanoat	3473143	144916	4,17
Isoamylacetat	13551550	510935	3,77
2-Methylbutylacetat	2174762	96612	4,44
Ethylhexanoat	48777425	834462	1,71
Ethyllactat	26763967	383582	1,43
Hexylacetat	762138	5462	0,72
Ethylheptanoat	340429	16686	4,90
$\beta$ -Phenylethylacetat	554703	34091	6,15
Diethylsuccinat	62300754	1883283	3,02
Ethyl octanoat	68787394	1993428	2,90
Ethyl nonanoat	128466	12983	10,11
Ethyl decanoat	7014973	331722	4,73
Furfural	2022695	47225	2,33
Benzaldehyd	843175	27247	3,23
Diacetyl	200393	8960	4,47
Acetoin	154679	2276	1,47
$\gamma$ -Butyrolacton	942936	26993	2,86
Linalool	684195	27748	4,06
Hotrienol	380345	19338	5,08
$\alpha$ -Terpineol	337552	8135	2,41
Vitispiran	4365272	232353	5,32
1,1,6-TDN	339114	9241	2,73



## 7.2.2 SPME Daten Zweigelt

Tabelle 38: SPME GC-MS Daten der Probe FA

Verbindung	Area	STABW	STABW %
Essigsäure	11704127	326233	2,79
Butansäure	345465	4652	1,35
2-Methylbutansäure	1132477	11936	1,05
3-Methylbutansäure	1175655	28023	2,38
Octansäure	4442696	95364	2,15
1-Propanol	3034607	27918	0,92
Isobutylalkohol	31550525	587146	1,86
1-Butanol	671402	9674	1,44
Isoamylalkohol	142266130	473000	0,33
2-Methylbutanol	21045856	117110	0,56
2,3-Butandiol	5424831	140779	2,60
1-Hexanol	16475345	106426	0,65
Methionol	2483979	58793	2,37
Benzylalkohol	833434	31264	3,75
2-Phenylethanol	45232547	928890	2,05
Ethylacetat	71361371	214603	0,30
Ethylisobutanoat	5536282	124652	2,25
Isobutylacetat	1477840	34179	2,31
Ethylbutanoat	3497818	73571	2,10
Ethyl-2-methylbutanoat	2082819	30069	1,44
Ethyl-3-methylbutanoat	3706416	72381	1,95
Isoamylacetat	17667856	374001	2,12
2-Methylbutylacetat	4381476	55889	1,28
Ethylhexanoat	38522012	299823	0,78
Ethyllactat	21524420	188339	0,88
Hexylacetat	431587	2957	0,69
Ethylheptanoat	367135	3973	1,08
$\beta$ -Phenylethylacetat	605805	7818	1,29
Diethylsuccinat	70954994	164363	0,23
Ethyl octanoat	62411372	198755	0,32
Ethyl nonanoat	172210	6452	3,75
Ethyl decanoat	7214562	356803	4,95
Furfural	359802	1822	0,51
Benzaldehyd	471557	7683	1,63
Diacetyl	133040	2150	1,62
Acetoin	404068	1546	0,38
$\gamma$ -Butyrolacton	1328982	8514	0,64
Linalool	637437	8679	1,36
Hotrienol	190813	6999	3,67
$\alpha$ -Terpineol	262942	8203	3,12
Citronellol	135929	6440	4,74
Vitispiran	1253308	18092	1,44
1,1,6-TDN	267383	2508	0,94

Tabelle 39: SPME GC-MS Daten der Probe HEI

Verbindung	Area	STABW	STABW %
Essigsäure	7453842	196549	2,64
Butansäure	333631	3779	1,13
2-Methylbutansäure	583751	5534	0,95
3-Methylbutansäure	804370	8151	1,01
Octansäure	5216540	27113	0,52
1-Propanol	2879968	68268	2,37
Isobutylalkohol	24330864	558422	2,30
1-Butanol	896173	12769	1,42
Isoamylalkohol	139347439	79037	0,06
2-Methylbutanol	20698408	37783	0,18
2,3-Butandiol	6369467	281989	4,43
1-Hexanol	19960564	201311	1,01
Methionol	1607361	56042	3,49
Benzylalkohol	1175997	15355	1,30
2-Phenylethanol	25952313	213847	0,82
Ethylacetat	65205568	1121249	1,72
Ethylisobutanoat	4656652	124098	2,67
Isobutylacetat	932251	15478	1,66
Ethylbutanoat	3520548	44898	1,28
Ethyl-2-methylbutanoat	1131187	18408	1,63
Ethyl-3-methylbutanoat	2257753	14420	0,64
Isoamylacetat	10386916	83450	0,80
2-Methylbutylacetat	2143757	18400	0,86
Ethylhexanoat	43466047	159430	0,37
Ethyllactat	38738551	226598	0,58
Hexylacetat	278608	6560	2,35
Ethylheptanoat	252831	6575	2,60
$\beta$ -Phenylethylacetat	289817	2579	0,89
Diethylsuccinat	62513939	1548065	2,48
Ethyl octanoat	65920088	359738	0,55
Ethyl nonanoat	114562	5098	4,45
Ethyl decanoat	7174357	166348	2,32
Furfural	574515	13884	2,42
Benzaldehyd	210454	3039	1,44
Diacetyl	126776	2088	1,65
$\gamma$ -Butyrolacton	702043	25751	3,67
Whiskylacton	103067	2586	2,51
Linalool	867822	7840	0,90
Hotrienol	231760	2196	0,95
Linalooloxid	1229521	3273	0,27
$\alpha$ -Terpineol	392134	5637	1,44
Vitispiran	2559781	66477	2,60
1,1,6-TDN	577820	18291	3,17

Tabelle 40: SPME GC-MS Daten der Probe JP

Verbindung	Area	STABW	STABW %
Essigsäure	10197081	637406	6,25
Butansäure	323392	12323	3,81
2-Methylbutansäure	579487	7155	1,23
3-Methylbutansäure	718055	14286	1,99
Octansäure	4377510	256376	5,86
1-Propanol	4088875	141052	3,45
Isobutylalkohol	27267965	1238091	4,54
1-Butanol	843255	18078	2,14
Isoamylalkohol	146548284	516670	0,35
2-Methylbutanol	25890240	145759	0,56
2,3-Butandiol	6904212	1362716	19,74
1-Hexanol	23502639	253088	1,08
Methionol	1663875	72252	4,34
Benzylalkohol	1307978	33028	2,53
2-Phenylethanol	31165610	1245407	4,00
Ethylacetat	68967359	904458	1,31
Ethylisobutanoat	3955614	49414	1,25
Isobutylacetat	943054	19971	2,12
Ethylbutanoat	4075537	44430	1,09
Ethyl-2-methylbutanoat	1050908	33540	3,19
Ethyl-3-methylbutanoat	2195062	15413	0,70
Isoamylacetat	10745075	137350	1,28
2-Methylbutylacetat	2626688	11804	0,45
Ethylhexanoat	47611803	38312	0,08
Ethyllactat	24375412	313925	1,29
Hexylacetat	391658	3115	0,80
Ethylheptanoat	307856	14658	4,76
$\beta$ -Phenylethylacetat	491669	14070	2,86
Diethylsuccinat	66712406	1921681	2,88
Ethyl octanoat	64263119	936107	1,46
Ethyl nonanoat	118891	1758	1,48
Ethyl decanoat	6522125	199619	3,06
Furfural	541148	12489	2,31
Benzaldehyd	267570	3287	1,23
Diacetyl	93776	3469	3,70
Acetoin	311479	8600	2,76
$\gamma$ -Butyrolacton	1792723	64128	3,58
Whiskylacton	269295	8930	3,32
Linalool	790071	31386	3,97
Hotrienol	365881	20249	5,53
Linalooloxid	302339	7802	2,58
$\alpha$ -Terpineol	359758	3784	1,05
Vitispiran	1504764	40348	2,68
1,1,6-TDN	167620	3893	2,32

Tabelle 41: SPME GC-MS Daten der Probe PK

Verbindung	Area	STABW	STABW %
Essigsäure	10735566	444320	4,14
Butansäure	234433	10262	4,38
2-Methylbutansäure	435882	19446	4,46
3-Methylbutansäure	532254	17319	3,25
Octansäure	529827	13563	2,56
1-Propanol	4591090	31587	0,69
Isobutylalkohol	29390172	332162	1,13
1-Butanol	1068301	2694	0,25
Isoamylalkohol	115104174	573914	0,50
2-Methylbutanol	23098986	215874	0,93
2,3-Butandiol	3560358	284230	7,98
1-Hexanol	16744971	180318	1,08
Methionol	627739	2558	0,41
Benzylalkohol	710760	2788	0,39
2-Phenylethanol	15632797	464721	2,97
Ethylacetat	75676429	652667	0,86
Ethylisobutanoat	6248820	119651	1,91
Isobutylacetat	1451617	1201	0,08
Ethylbutanoat	4643906	45000	0,97
Ethyl-2-methylbutanoat	1793268	21140	1,18
Ethyl-3-methylbutanoat	3052789	8778	0,29
Isoamylacetat	14483141	69912	0,48
2-Methylbutylacetat	2722439	26980	0,99
Ethylhexanoat	49072499	17129	0,03
Ethyllactat	22176854	660880	2,98
Hexylacetat	512509	1385	0,27
Ethylheptanoat	376812	4719	1,25
$\beta$ -Phenylethylacetat	470543	4914	1,04
Diethylsuccinat	37947637	1635808	4,31
Ethyl octanoat	86060609	683853	0,79
Ethyl nonanoat	184416	1740	0,94
Ethyl decanoat	13340341	119881	0,90
Furfural	725965	9504	1,31
Benzaldehyd	332895	2552	0,77
Diacetyl	177647	6379	3,59
Acetoin	185614	3986	2,15
$\gamma$ -Butyrolacton	584127	38037	6,51
Whiskylacton	141536	1380	0,97
Linalool	317267	1895	0,60
Hotrienol	289202	973	0,34
$\alpha$ -Terpineol	307012	11865	3,86
Vitispiran	2680157	42179	1,57
1,1,6-TDN	167620	3893	2,32

Tabelle 42: SPME GC-MS Daten der Probe SH

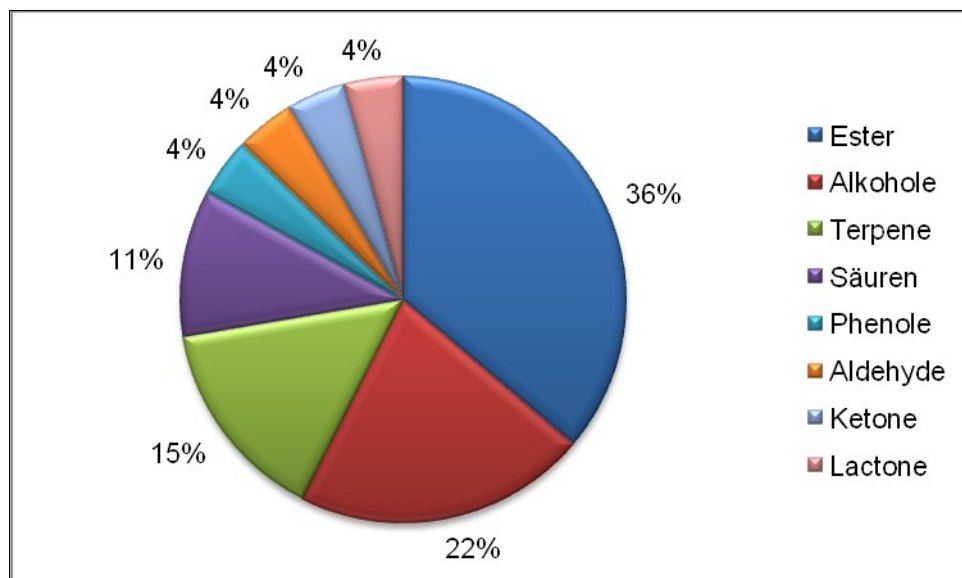
Verbindung	Area	STABW	STABW %
Essigsäure	6094947	95052	1,56
Butansäure	137817	15603	11,32
2-Methylbutansäure	335979	17843	5,31
3-Methylbutansäure	360015	27196	7,55
Octansäure	2888192	190523	6,60
1-Propanol	1735387	116143	6,69
Isobutylalkohol	16434136	593743	3,61
1-Butanol	528605	37276	7,05
Isoamylalkohol	116520561	2199656	1,89
2-Methylbutanol	20438289	201569	0,99
2,3-Butandiol	4238328	429923	10,14
1-Hexanol	6826126	142165	2,08
Methionol	393054	130	0,03
Benzylalkohol	415384	2917	0,70
2-Phenylethanol	15983356	677324	4,24
Ethylacetat	73861852	1297402	1,76
Ethylisobutanoat	3987104	39329	0,99
Isobutylacetat	805465	28468	3,53
Ethylbutanoat	2479898	34945	1,41
Ethyl-2-methylbutanoat	1615066	32431	2,01
Ethyl-3-methylbutanoat	2201023	16505	0,75
Isoamylacetat	7978883	57330	0,72
2-Methylbutylacetat	1778101	36436	2,05
Ethylhexanoat	22729655	138735	0,61
Ethyllactat	14149622	248071	1,75
Hexylacetat	223238	1150	0,52
Ethylheptanoat	202825	3992	1,97
$\beta$ -Phenylethylacetat	377093	1831	0,49
Diethylsuccinat	26879895	67082	0,25
Ethyl octanoat	44536939	735748	1,65
Ethyl nonanoat	78762	5844	7,42
Ethyl decanoat	3324415	182267	5,48
Furfural	435558	502	0,12
Benzaldehyd	194981	763	0,39
Diacetyl	128065	5879	4,59
Acetoin	188939	391	0,21
$\gamma$ -Butyrolacton	453332	1004	0,22
Whiskylacton	147145	5578	3,79
4-Ethylphenol	698187	2142	0,31
4-Ethylguaiacol	573193	7641	1,33
Linalool	57376	941	1,64
Hotrienol	99317	4802	4,84
Linalooloxid	383086	236	0,06
$\alpha$ -Terpineol	310136	12601	4,06
Vitispiran	1047336	8762	0,84
1,1,6-TDN	194720	2410	1,24

Wie bereits bei der Auswertung der Messungen durch Probenvorbereitung mittels LLE zu erkennen ist, konnten auch mittels SPME nicht alle Verbindungen in allen Weinen detektiert werden. So kommen die Verbindungen 4-Ethylphenol und 4-Ethylguaiacol nur in der Probe SH vor. Da dies die einzige Probe ist in der phenolische Verbindungen detektiert wurden, hebt sich dieser Wein am markantesten von den anderen hervor. Die Verbindung Citronellol ist nur in der Probe FA nachzuweisen, die anderen abweichenden Verbindungen werden in zumindest drei Proben detektiert. Auffallend ist, dass Ethylnonanoat und Whiskylacton überwiegend in Weinen der Sorte Zweigelt vorkommt.

**Tabelle 43: Unterschiede innerhalb der Weinproben bei Probenvorbereitung mittels SPME**

Verbindung	Detektiert in Probe:
3-Methylbutansäure	BJ, ET, IBY, FA, HEI, JP, PK, SH
Ethylnonanoat	WE, FA, HEI, JP, PK, SH
Acetoin	BJ, IBY, PRI, WE, FA, JP, PK, SH
Whiskylacton	BJ, ET, HEI, JP, PK, SH
Linalooloxid	HEI, PH, SH
Citronellol	FA
4-Ethylphenol	SH
4-Ethylguaiacol	SH

Auch hier wurde die prozentuelle Verteilung der einzelnen Substanzklassen der Weinsorten betrachtet. Dazu wurden wieder alle in den Weinen bestimmten Verbindungen herangezogen. Diese sind in Tabelle 32 aufgelistet.



**Abbildung 20: Prozentuelle Verteilung der Substanzklassen der SPME GC-MS**

### 7.3 GC-O und Detection Frequency der Flüssigextrakte

Die Bestimmung der geruchsaktiven Verbindungen erfolgte anhand der Chromatogramme und Olfaktogramme der einzelnen Panelisten. Abbildung 21 zeigt ein typisches Chromatogramm mit überlagertem Olfaktogramm eines Panelisten.

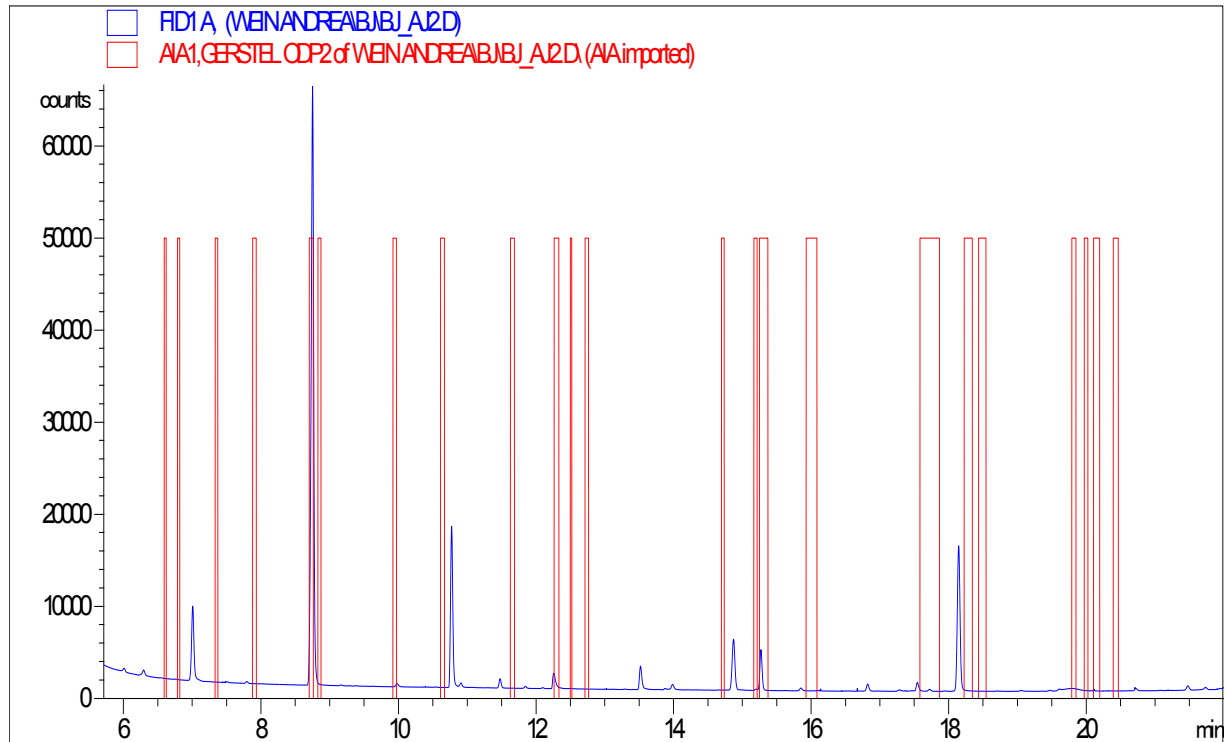


Abbildung 21: Olfaktogramm der Probe BJ

Man erkennt das Chromatogramm (blau) mit dem überlagerten ODP-Signal (rot), das die Geruchswahrnehmungen wiedergibt. Zusätzlich können auch die simultan aufgenommenen Sprachaufzeichnungen, welche bei der Auswertung zu einer eindeutigen Identifikation der Verbindung beitragen sollen, angezeigt werden. Durch die Überlagerung ist erkenntlich, dass Verbindungen, die von den Panelisten als geruchsaktiv eingestuft wurden, bei der chemischen Detektion sehr oft nur durch kleine Peaks mit niedriger Intensität charakterisiert sind. Durch Bestimmung der Retentionsindices, der laut Panelisten geruchsaktiven Bereiche, sowie durch Vergleich der Messung mit den Standardlösungen und der GC-MS Messung wurden die geruchsaktiven Verbindungen identifiziert. Dazu wurden die ermittelten Retentionsindices in Kombination mit den aus den Datensätzen ersichtlichen Geruchseindrücken der Prüfpersonen, einem Datenbankabgleich unterzogen.

Anhand dieser Methode wurden folgende geruchsaktive Aromastoffe ermittelt.

**Tabelle 44: Auflistung der mittels Detection Frequency ermittelten Verbindungen**

Verbindung	Substanz- klasse	RI [WAX]	Geruch
Essigsäure		1450	sauer
Butansäure		1619	Käse, ranzig, süß
2-Methylbutansäure	Säuren	1662	Käse, süß
3-Methylbutansäure		1665	süß, Säure, ranzig
Hexansäure		1829	süß
Octansäure		2083	Käse, süß
Isobutylacetat		1015	Frucht, Apfel, Banane
Ethylbutanoat		1028	Apfel
Isoamylacetat		1117	Banane
Ethylhexanoat		1220	Apfelschale, Frucht
Ethyl-4-hydroxybutanoat		1387	Karamell
Ethyl-octanoat		1436	fruchtig, fettig
Ethyldecanoat		1636	Trauben
Diethylsuccinat	Ester	1689	Frucht, Wein
Ethyl-dodecanoat		1842	blättrig
Diethylmalat		2053	brauner Zucker, süß
Methional		Aldehyde	1458
Benzaldehyd	1495		Mandel, verbrannter Zucker
Acetoin	Ketone	1287	Butter, cremig
Isobutanol		1099	Wein, Lösungsmittel, bitter
Butanol		1145	medizinisch, fruchtig
Isoamylalkohol	Alkohole	1205	Whisky, Malz, verbrannt
2,3-Butandiol		1583	Zwiebel, fruchtig
Methionol		1723	Kartoffel, süß
Benzylalkohol		1865	blumig, süß
2-Phenylethanol		1925	Honig, Rose, Flieder, würzig
Guaiacol			1859
4-Ethylguaiacol		2031	Gewürznelke, süß
4-Ethylphenol	Phenole	2170	Mandelschale
4-Vinylguaiacol		2198	Gewürznelke, Curry
Syringol		2296	medizinisch, phenolisch, rauchig
4-Vinylphenol		2427	Mandelschale
$\gamma$ -Butyrolacton	Lactone	1647	Karamell, süß
z-Eichenlacton		1886	würzig
z-Whiskylacton		1985	Kokosnuss

Das Vorkommen und die Häufigkeit der Detektion der geruchsaktiven Verbindungen in den jeweiligen Weinen sind in Tabelle 45 dargestellt.



Tabelle 45: Vorkommen der geruchsaktiven Verbindungen laut Panel

Verbindung	BJ	ET	IBY	PRI	WE	FA	HEI	JP	PK	SH
Essigsäure	2	1	-	2	1	1	2	-	-	1
Butansäure	3	2	-	2	1	-	1	1	1	-
2-Methylbutansäure	2	2	2	3	4	2	3	1	5	2
3-Methylbutansäure	3	4	3	4	3	5	4	4	2	3
Hexansäure	1	3	2	1	2	1	1	3	1	1
Octansäure	1	1	1	2	2	-	1	4	3	1
Isobutylacetat	1	2	1	1	2	-	1	1	-	2
Ethylbutanoat	4	3	2	3	2	2	2	3	3	2
Isoamylacetat	-	-	2	1	-	1	3	2	1	1
Ethylhexanoat	-	1	1	1	1	1	1	3	2	2
Ethyl-4-hydroxybutanoat	1	-	2	1	-	-	4	3	2	1
Ethyl-octanoat	1	1	2	4	4	2	4	3	3	2
Ethyl-decanoat	1	-	1	1	2	-	4	1	1	2
Diethylsuccinat	-	1	1	-	-	2	-	-	3	1
Ethyl-dodecanoat	2	1	2	1	4	3	3	3	4	2
Diethylmalat	1	2	2	3	1	1	1	1	3	2
Methional	4	3	2	1	1	2	3	3	4	3
Benzaldehyd	2	1	1	2	1	3	2	1	1	4
Acetoin	3	3	3	3	2	1	4	2	4	3
Isobutanol	2	3	1	3	2	2	3	2	2	3
Butanol	-	1	1	3	-	-	2	-	1	1
Isoamylalkohol	5	2	5	5	4	4	5	3	3	4
2,3-Butandiol	-	2	1	1	-	2	1	3	1	1
Methionol	2	1	1	-	2	2	1	1	-	1
Benzylalkohol	3	2	4	1	1	1	3	1	3	1
2-Phenylethanol	4	4	4	4	2	4	4	3	4	5
Guaiacol	2	1	1	1	1	1	3	2	1	2
4-Ethylguaiacol	1	2	3	1	2	1	1	2	1	2
4-Ethylphenol	-	1	-	-	-	-	3	2	1	3
4-Vinylguaiacol	-	1	-	-	2	-	1	3	2	2
Syringol	2	-	3	4	3	5	4	3	2	3
4-Vinylphenol	1	1	2	1	1	2	2	-	-	2
$\gamma$ -Butyrolacton	-	-	-	1	-	1	1	-	-	1
z-Eichenlacton	3	3	2	2	2	2	1	2	1	1
z-Whiskylacton	3	2	2	2	1	2	3	3	3	3

### 7.3.1 Olfaktogramme

Die folgenden Abbildungen zeigen die Olfaktogramme der einzelnen Weinextrakte, die mittels Detection Frequency ermittelt wurden. Dazu wurden die ODP Daten der einzelnen Prüfer anhand eines Excel Makros miteinander kombiniert und daraus die Diagramme erstellt. Auf diese Art lassen sich einfach die Retentionsindices jener Verbindungen erkennen, die wesentlich zum Aromaprofil des Weines beitragen. Weine der Sorte Blaufränkisch sind dabei in rot, Weine der Sorte Zweigelt in blau dargestellt.

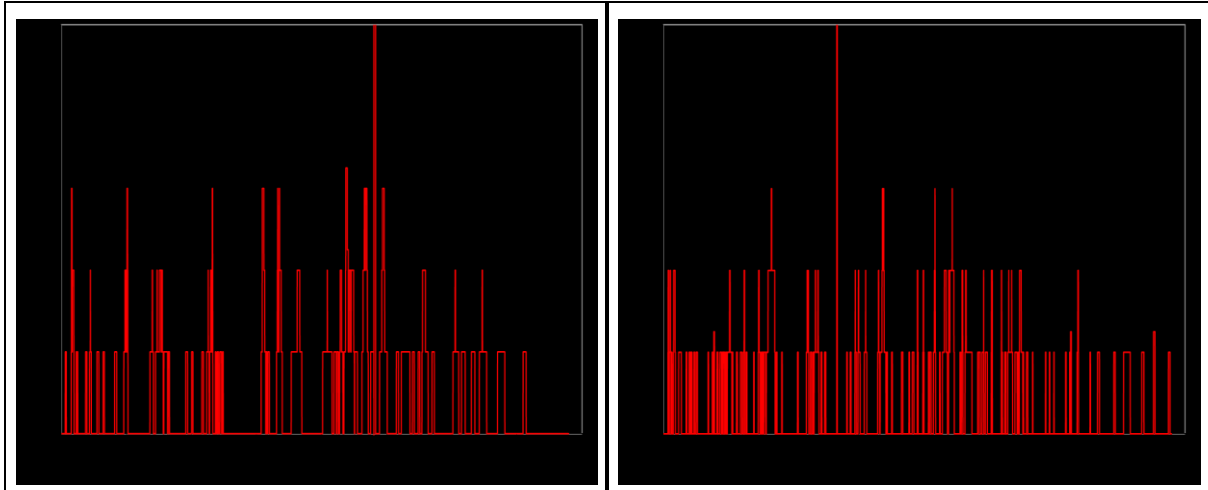


Abbildung 22: Olfaktogramme der Proben BJ (links) und ET (rechts)

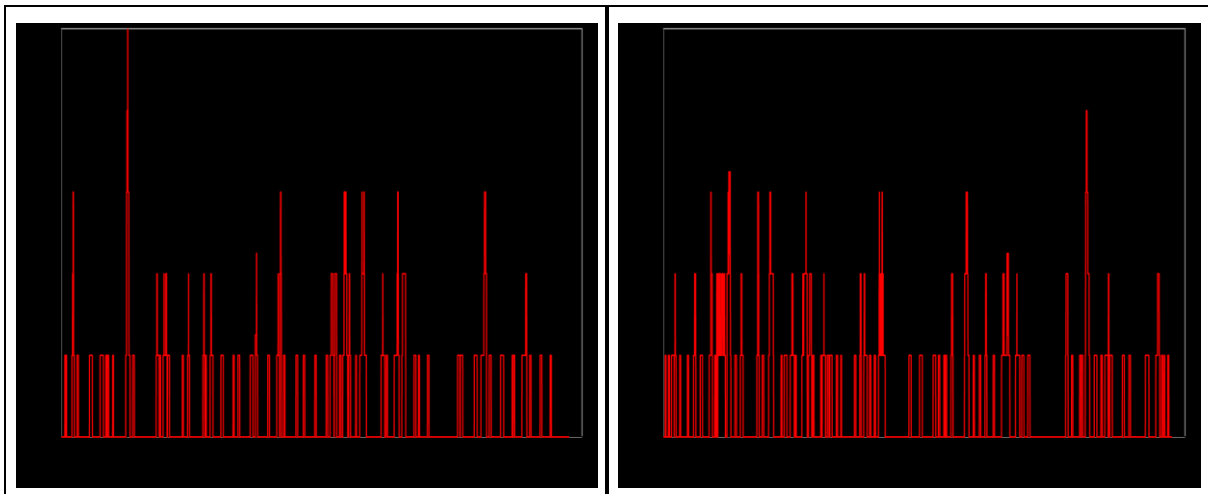


Abbildung 23: Olfaktogramme der Proben IBY (links) und PRI (rechts)

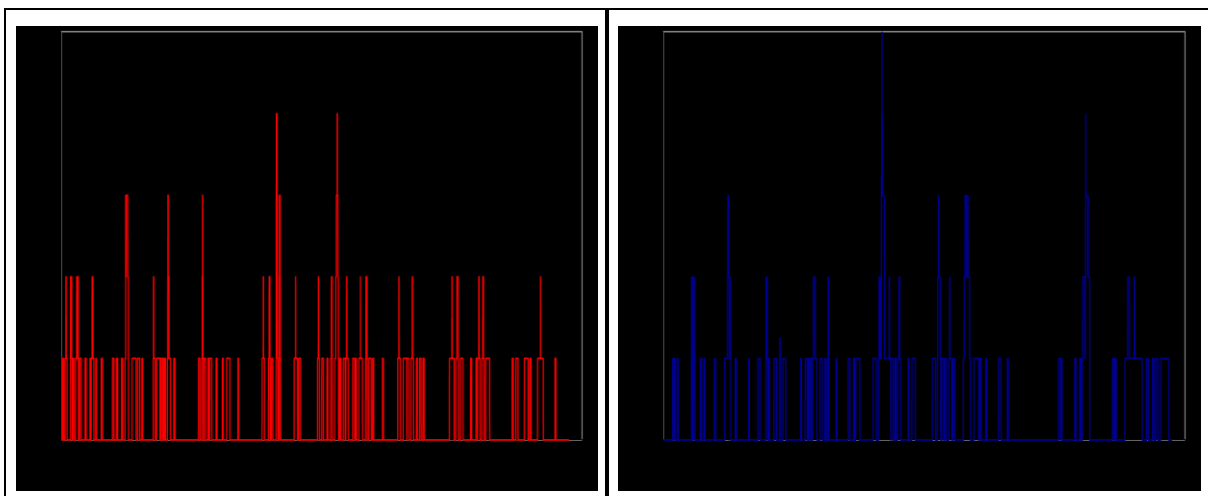


Abbildung 24: Olfaktogramme der Proben WE (links) und FA (rechts)

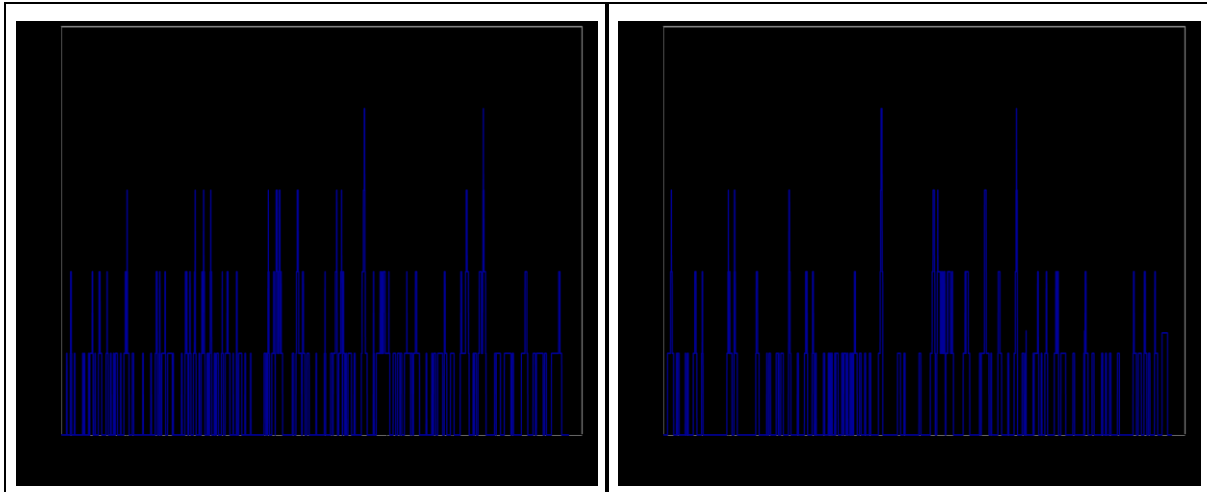


Abbildung 25: Olfaktogramme der Proben HEI (links) und JP (rechts)

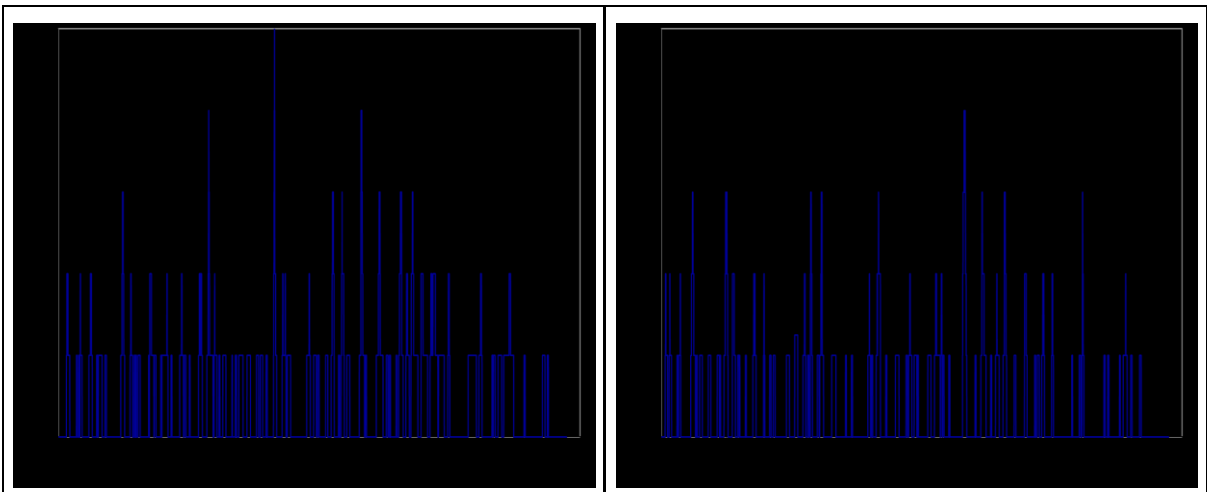


Abbildung 26: Olfaktogramme der Proben PK (links) und SH (rechts)

### 7.3.2 Aromabäume

Zur Erstellung der Aromabäume wurden jene sechs Verbindungen herangezogen, die von den Panelisten am häufigsten wahrgenommen wurden. Neben den chemischen Namen wurden auch die olfaktorischen Eigenschaften dieser Verbindungen in die Erstellung der Aromabäume miteinbezogen. Dadurch konnten zusätzlich die prägenden Eigenschaften und somit der Charakter des Weines veranschaulicht werden. Weine der Sorte Blaufränkisch sind dabei wieder in rot, Weine der Sorte Zweigelt in blau dargestellt.

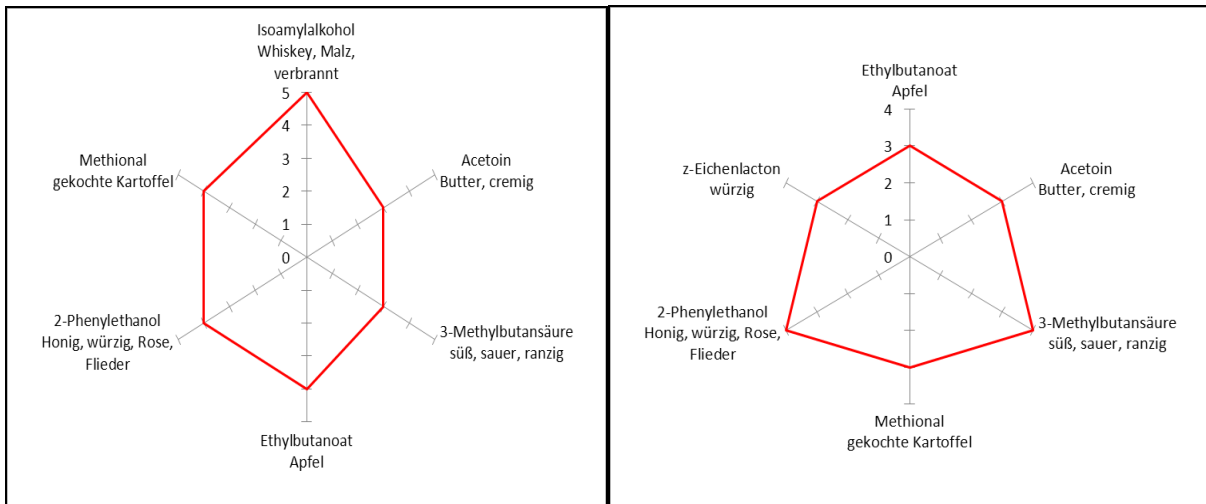


Abbildung 27: Aromabäume der Proben BJ (links) und ET (rechts)

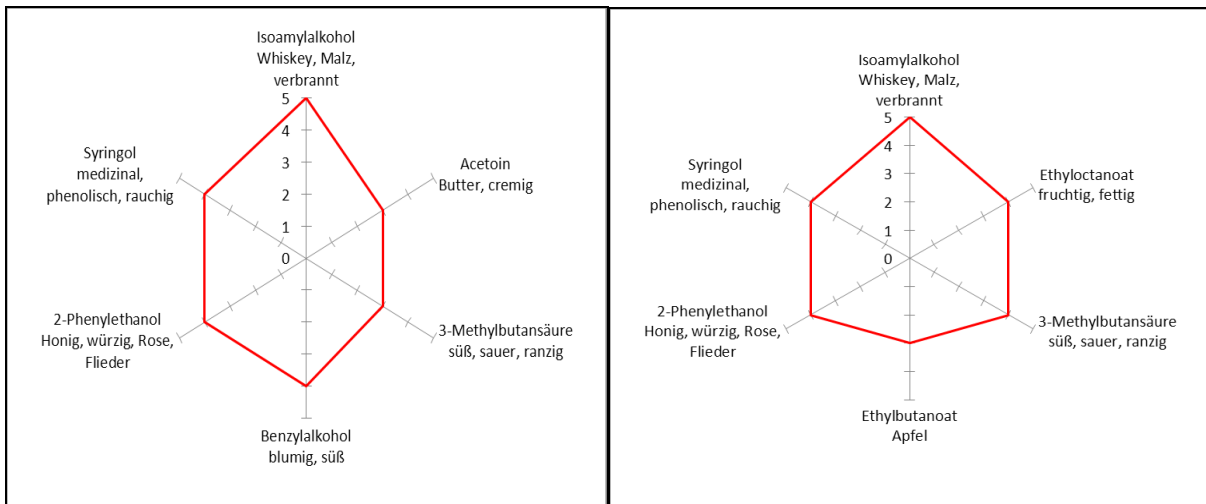


Abbildung 28: Aromabäume der Proben IBY (links) und PRI (rechts)

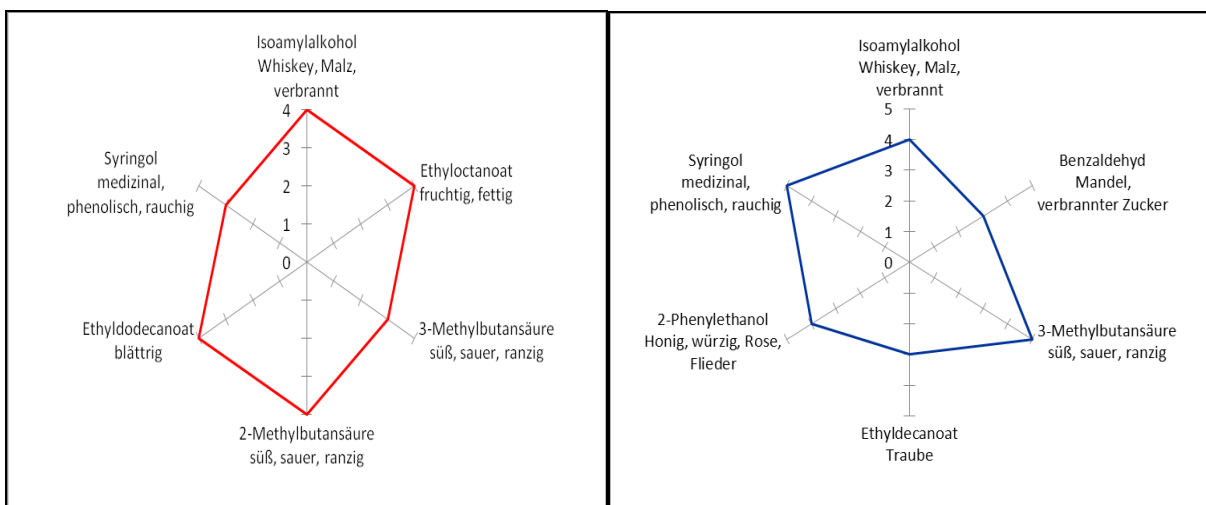


Abbildung 29: Aromabäume der Proben WE (links) und FA (rechts)

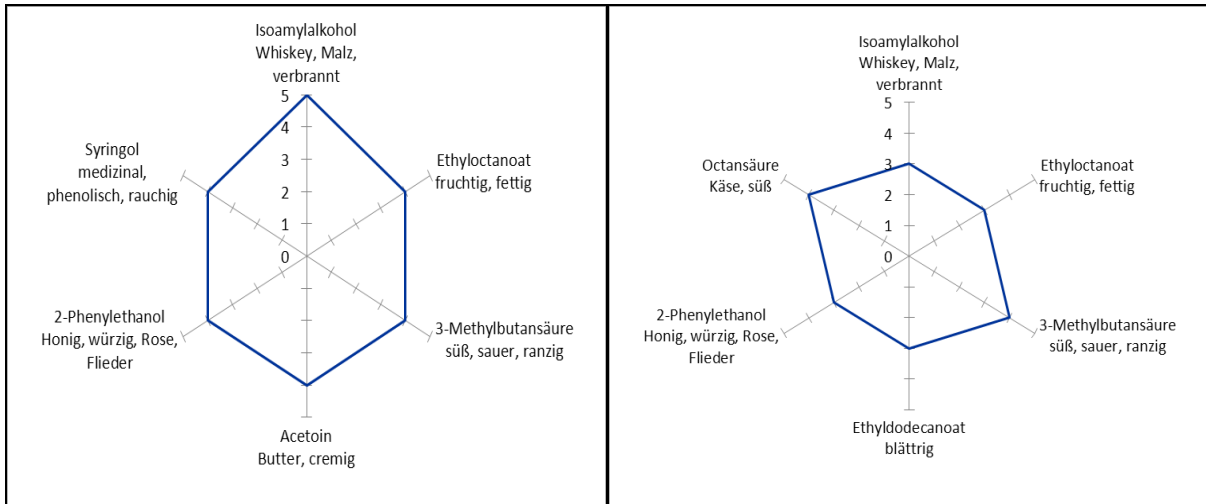


Abbildung 30: Aromabäume der Proben HEI (links) und JP (rechts)

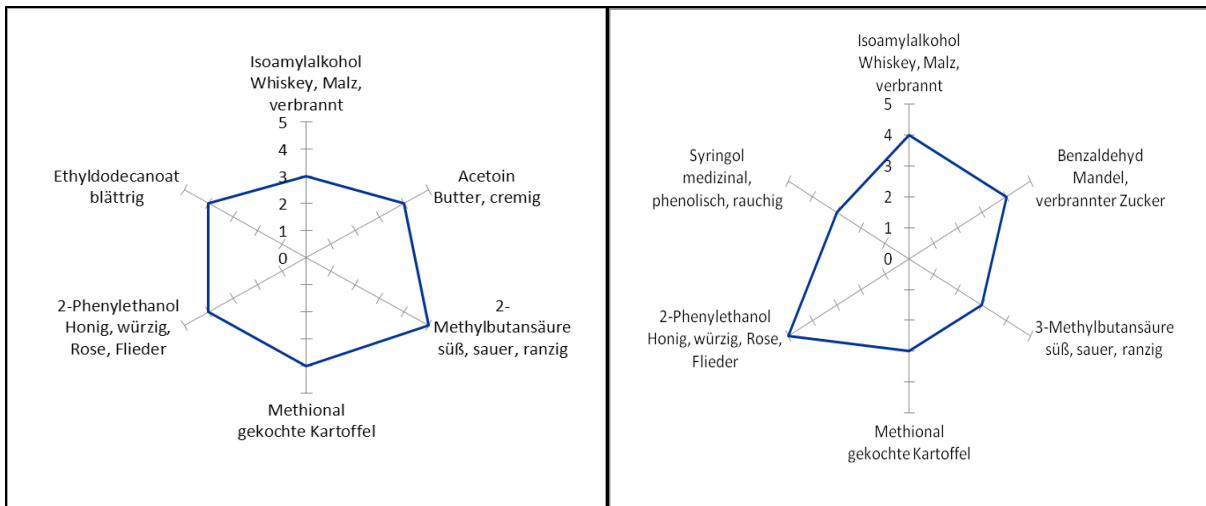


Abbildung 31: Aromabäume der Proben PK (links) und SH (rechts)

## 7.4 HPLC-Bestimmung des Anthocyanmusters

Mit Hilfe der HPLC Messung wurden die Konzentrationen und die prozentuellen Anteile der Anthocyane in den Weinen bestimmt.

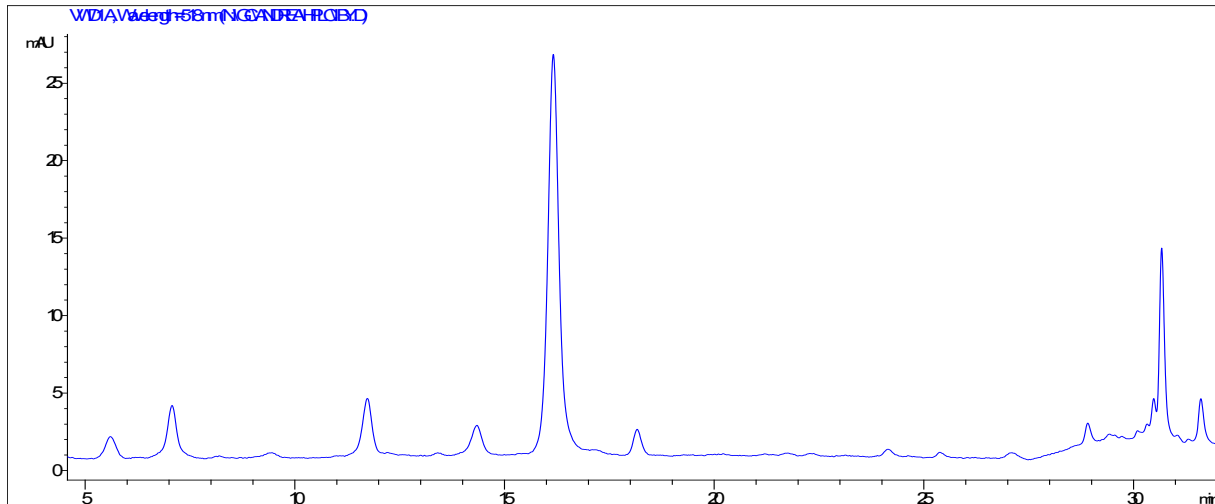


Abbildung 32: HPLC Chromatogramm des Anthocyanmusters der Probe IBY

Aus den wie als Beispiel in Abbildung 32 dargestellten Chromatogrammen wurde die Konzentration und der prozentuelle Anteil der neun Anthocyane Delphinidin-3-glucosid, Cyanidin-3-glucosid, Petunidin-3-glucosid, Peonidin-3-glucosid, Malvidin-3-glucosid, Peonidin-3-acetylglucosid, Malvin-3-acetylglucosid, Peonidin-3-coumarylglucosid und Malvidin-3-coumarylglucosid bestimmt. Die Konzentration dieser neun in der Standardmethode der O.I.V. definierten Anthocyane wurde über eine externe Kalibration mit Malvidin-3-glucosid berechnet. Zur Bestimmung der prozentuellen Verteilung wurde die Summe der Flächen der neun Anthocyane als 100% definiert und daraus der prozentuelle Anteil der einzelnen Verbindungen berechnet.

Tabelle 46: Anthocyankonzentration und prozentuelle Verteilung der Anthocyane der Probe BJ

Verbindung	Konzentration [mg/l]	STABW	STABW %	prozentuelle Verteilung
Delphinidin-3-glucosid	4,380	0,068	1,56	6,94
Cyanidin-3-glucosid	1,045	0,030	2,85	1,13
Petunidin-3-glucosid	4,872	0,039	0,80	7,80
Peonidin-3-glucosid	3,955	0,074	1,87	6,20
Malvidin-3-glucosid	40,87	0,060	0,15	70,57
Peonidin-3-acetylglucosid	0,726	0,001	0,12	0,57
Malvin-3-acetylglucosid	1,571	0,008	0,48	2,04
Peonidin-3-coumarylglucosid	0,792	0,002	0,25	0,69
Malvidin-3-coumarylglucosid	2,731	0,002	0,08	4,07

Tabelle 47: Anthocyankonzentration und prozentuelle Verteilung der Anthocyane der Probe ET

Verbindung	Konzentration [mg/l]	STABW	STABW %	prozentuelle Verteilung
Delphinidin-3-glucosid	3,308	0,009	0,26	10,80
Cyanidin-3-glucosid	0,929	0,004	0,44	1,97
Petunidin-3-glucosid	3,123	0,022	0,69	10,12
Peonidin-3-glucosid	1,772	0,039	2,20	5,10
Malvidin-3-glucosid	15,909	0,016	0,10	57,59
Peonidin-3-acetylglucosid	0,716	0,002	0,22	1,18
Malvin-3-acetylglucosid	1,046	0,001	0,13	2,40
Peonidin-3-coumarylglucosid	0,538	0,007	1,31	0,52
Malvidin-3-coumarylglucosid	3,182	0,001	0,03	10,33

Tabelle 48: Anthocyankonzentration und prozentuelle Verteilung der Anthocyane der Probe IBY

Verbindung	Konzentration [mg/l]	STABW	STABW %	prozentuelle Verteilung
Delphinidin-3-glucosid	5,496	0,039	0,72	6,30
Cyanidin-3-glucosid	0,872	0,012	1,34	0,58
Petunidin-3-glucosid	6,728	0,022	0,32	7,82
Peonidin-3-glucosid	3,871	0,019	0,50	4,29
Malvidin-3-glucosid	54,709	0,011	0,02	67,14
Peonidin-3-acetylglucosid	0,728	0,009	1,25	0,41
Malvin-3-acetylglucosid	1,064	0,008	0,77	0,82
Peonidin-3-coumarylglucosid	1,074	0,006	0,57	0,83
Malvidin-3-coumarylglucosid	9,934	0,034	0,35	11,79

Tabelle 49: Anthocyankonzentration und prozentuelle Verteilung der Anthocyane der Probe PRI

Verbindung	Konzentration [mg/l]	STABW	STABW %	prozentuelle Verteilung
Delphinidin-3-glucosid	6,641	0,070	1,06	10,48
Cyanidin-3-glucosid	1,088	0,008	0,70	1,16
Petunidin-3-glucosid	6,600	0,022	0,33	10,41
Peonidin-3-glucosid	3,963	0,053	1,34	5,98
Malvidin-3-glucosid	36,808	0,011	0,03	61,12
Peonidin-3-acetylglucosid	0,636	0,002	0,38	0,40
Malvin-3-acetylglucosid	2,014	0,004	0,20	2,71
Peonidin-3-coumarylglucosid	0,828	0,003	0,34	0,72
Malvidin-3-coumarylglucosid	4,586	0,038	0,83	7,03

Tabelle 50: Anthocyankonzentration und prozentuelle Verteilung der Anthocyane der Probe WE

Verbindung	Konzentration [mg/l]	STABW	STABW %	prozentuelle Verteilung
Delphinidin-3-glucosid	2,083	0,022	1,06	5,10
Cyanidin-3-glucosid	1,079	0,002	0,22	2,06
Petunidin-3-glucosid	2,846	0,017	0,59	7,41
Peonidin-3-glucosid	2,337	0,061	2,62	5,87
Malvidin-3-glucosid	22,452	0,081	0,36	66,77
Peonidin-3-acetylglucosid	0,749	0,001	0,08	1,06
Malvin-3-acetylglucosid	1,152	0,002	0,16	2,28
Peonidin-3-coumarylglucosid	0,672	0,003	0,50	0,83
Malvidin-3-coumarylglucosid	3,247	0,021	0,65	8,62

Tabelle 51: Anthocyankonzentration und prozentuelle Verteilung der Anthocyane der Probe FA

Verbindung	Konzentration [mg/l]	STABW	STABW %	prozentuelle Verteilung
Delphinidin-3-glucosid	5,984	0,027	0,46	9,43
Cyanidin-3-glucosid	1,275	0,019	1,50	1,48
Petunidin-3-glucosid	6,682	0,000	0,01	10,61
Peonidin-3-glucosid	3,210	0,010	0,32	4,75
Malvidin-3-glucosid	36,816	0,029	0,08	61,52
Peonidin-3-acetylglucosid	1,537	0,029	1,89	1,92
Malvin-3-acetylglucosid	3,671	0,017	0,47	5,53
Peonidin-3-coumarylglucosid	1,821	0,007	0,36	2,40
Malvidin-3-coumarylglucosid	1,792	0,007	0,37	2,35

Tabelle 52: Anthocyankonzentration und prozentuelle Verteilung der Anthocyane der Probe HEI

Verbindung	Konzentration [mg/l]	STABW	STABW %	prozentuelle Verteilung
Delphinidin-3-glucosid	4,659	0,047	1,01	7,67
Cyanidin-3-glucosid	1,198	0,011	0,95	1,44
Petunidin-3-glucosid	5,517	0,037	0,68	9,22
Peonidin-3-glucosid	3,191	0,063	1,99	5,03
Malvidin-3-glucosid	34,408	0,010	0,03	61,25
Peonidin-3-acetylglucosid	1,233	0,006	0,52	1,50
Malvin-3-acetylglucosid	3,382	0,058	1,72	5,37
Peonidin-3-coumarylglucosid	0,996	0,011	1,08	1,08
Malvidin-3-coumarylglucosid	4,532	0,026	0,56	7,44



Tabelle 53: Anthocyankonzentration und prozentuelle Verteilung der Anthocyane der Probe JP

Verbindung	Konzentration [mg/l]	STABW	STABW %	prozentuelle Verteilung
Delphinidin-3-glucosid	9,076	0,008	0,08	10,83
Cyanidin-3-glucosid	1,509	0,003	0,17	1,38
Petunidin-3-glucosid	9,338	0,048	0,51	11,16
Peonidin-3-glucosid	3,564	0,022	0,61	3,95
Malvidin-3-glucosid	47,818	0,026	0,05	59,19
Peonidin-3-acetylglucosid	1,157	0,028	2,44	0,95
Malvin-3-acetylglucosid	6,278	0,058	0,93	7,34
Peonidin-3-coumarylglucosid	1,488	0,014	0,94	1,36
Malvidin-3-coumarylglucosid	3,483	0,015	0,42	3,85

Tabelle 54: Anthocyankonzentration und prozentuelle Verteilung der Anthocyane der Probe PK

Verbindung	Konzentration [mg/l]	STABW	STABW %	prozentuelle Verteilung
Delphinidin-3-glucosid	3,182	0,001	0,05	5,07
Cyanidin-3-glucosid	0,909	0,002	0,21	0,93
Petunidin-3-glucosid	4,149	0,035	0,84	6,84
Peonidin-3-glucosid	3,454	0,041	1,18	5,57
Malvidin-3-glucosid	39,370	0,016	0,04	71,06
Peonidin-3-acetylglucosid	0,699	0,026	3,71	0,55
Malvin-3-acetylglucosid	2,358	0,010	0,43	3,57
Peonidin-3-coumarylglucosid	1,031	0,009	0,85	1,15
Malvidin-3-coumarylglucosid	3,278	0,027	0,81	5,25

Tabelle 55: Anthocyankonzentration und prozentuelle Verteilung der Anthocyane der Probe SH

Verbindung	Konzentration [mg/l]	STABW	STABW %	prozentuelle Verteilung
Delphinidin-3-glucosid	2,955	0,015	0,52	6,68
Cyanidin-3-glucosid	0,802	0,020	2,54	1,05
Petunidin-3-glucosid	3,807	0,037	0,97	8,90
Peonidin-3-glucosid	1,606	0,022	1,35	3,15
Malvidin-3-glucosid	24,392	0,044	0,18	62,65
Peonidin-3-acetylglucosid	1,148	0,031	2,73	1,96
Malvin-3-acetylglucosid	1,379	0,025	1,81	2,56
Peonidin-3-coumarylglucosid	0,909	0,003	0,37	1,33
Malvidin-3-coumarylglucosid	4,888	0,051	1,03	11,72

Um die Verteilung der Anthocyane in den einzelnen Weinproben besser zu veranschaulichen sind die prozentuellen Verteilungen in folgender Tabelle zusammengefasst.

**Tabelle 56: Vergleich der prozentuellen Verteilung der Anthocyane der Weinsorten**

Verbindung	BJ	ET	IBY	PRI	WE	FA	HEI	JP	PK	SH
Delphinidin-3-glucosid	6,9	10,8	6,3	10,5	5,1	9,4	7,7	10,8	5,1	6,7
Cyanidin-3-glucosid	1,1	2,0	0,6	1,2	2,1	1,5	1,4	1,4	0,9	1,1
Petunidin-3-glucosid	7,8	10,1	7,8	10,4	7,4	10,6	9,2	11,2	6,8	8,9
Peonidin-3-glucosid	6,2	5,1	4,3	6,0	5,9	4,7	5,0	4,0	5,6	3,2
Malvidin-3-glucosid	70,6	57,6	67,1	61,1	66,8	61,5	61,2	59,2	71,1	62,7
Peonidin-3-acetylglucosid	0,6	1,2	0,4	0,4	1,1	1,9	1,5	0,9	0,5	2,0
Malvin-3-acetylglucosid	2,0	2,4	0,8	2,7	2,3	5,5	5,4	7,3	3,6	2,6
Peonidin-3-coumarylglucosid	0,7	0,5	0,8	0,7	0,8	2,4	1,1	1,4	1,2	1,3
Malvidin-3-coumarylglucosid	4,1	10,3	11,8	7,0	8,6	2,4	7,4	3,8	5,3	11,7

Die charakterisierten Anthocyane entstammen den verschiedenen Substanzklassen der acetylierten, nicht acetylierten und coumarylierten Anthocyane. Aus den Daten der prozentuellen Verteilung wurden die charakteristischen Parameter der Summen der acetylierten, freien und coumarylierten Anthocyane, sowie die Verhältnisse der Summen zueinander berechnet und graphisch dargestellt.

**Tabelle 57: Charakteristische Parameter der Anthocyane**

	Summe %			Verhältnis		
	n.acetyl. Anthocyane	acetyl. Anthocyane	coumaryl. Anthocyane	n.ac./ace. Anthocyane	n.ac./coum. Anthocyane	ac./coum. Anthocyane
BJ	92,64	2,61	4,75	35,45	19,50	0,55
ET	85,57	3,58	10,85	23,92	7,89	0,33
IBY	86,15	1,23	12,62	70,07	6,82	0,10
PRI	89,14	3,11	7,75	28,66	11,50	0,40
WE	87,21	3,34	9,45	26,09	9,23	0,35
FA	87,79	7,45	4,76	11,78	18,46	1,57
HEI	84,61	6,87	8,52	12,31	9,93	0,81
JP	86,51	8,28	5,21	10,44	16,61	1,59
PK	89,48	4,12	6,40	21,72	13,97	0,64
SH	82,43	4,52	13,05	18,25	6,31	0,35

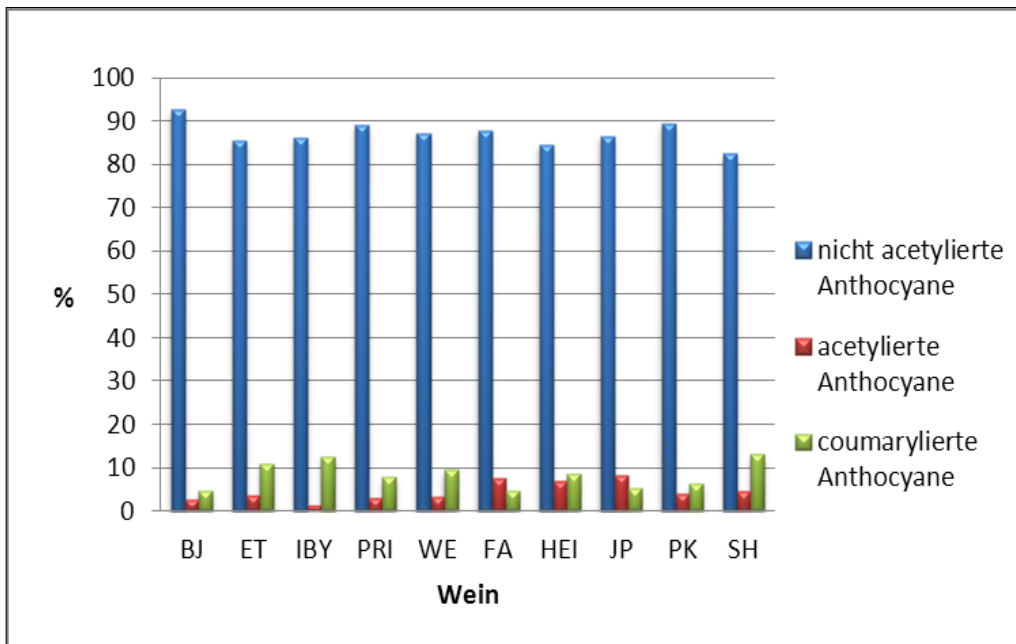


Abbildung 33: Prozentuelle Verteilung der Anthocyane

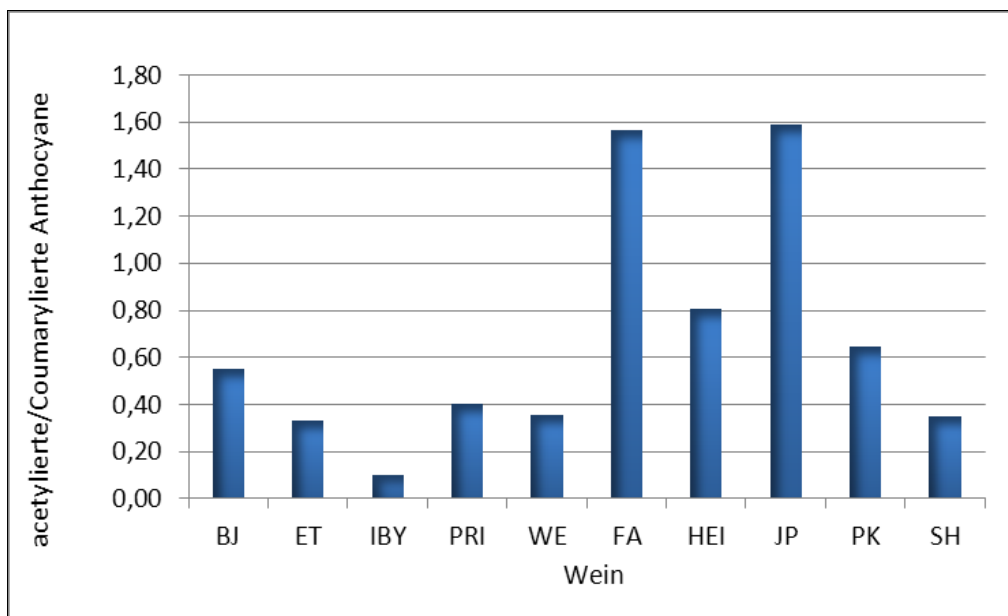


Abbildung 34: Verhältnis acetylierte/coumarylierte Anthocyane

## 7.5 UV-Vis-Spektroskopie

Die Berechnung der charakteristischen Parameter der UV-Vis-Messung erfolgte anhand der unter Punkt 3.7 angeführten Formeln.

**Tabelle 58: Parameter der UV-Vis-Spektroskopie der Probe BJ**

	MW	STABW	STABW %
Farbdichte	5,20	0,01	0,11
Farbton	0,88	0,00	0,01
alpha	28,95	3,18	10,97
alpha'	75,03	1,27	1,69
freies SO <sub>2</sub> [mg/l]	6,71	0,46	6,84
Anthocyane gesamt [mg/l]	70,22	6,74	9,59
Anthocyane ionisiert [mg/l]	20,23	1,65	8,16
Phenole gesamt	42,02	3,91	9,30
chemisches Alter I	0,39	0,02	5,35
chemisches Alter II	0,27	0,02	6,40

**Tabelle 59: Parameter der UV-Vis-Spektroskopie der Probe ET**

	MW	STABW	STABW %
Farbdichte	9,38	0,05	0,51
Farbton	0,85	0,00	0,17
alpha	58,73	1,29	2,20
alpha'	69,74	3,70	5,31
freies SO <sub>2</sub> [mg/l]	0,85	0,20	23,25
Anthocyane gesamt [mg/l]	79,58	3,95	4,97
Anthocyane ionisiert [mg/l]	46,73	2,55	5,47
Phenole gesamt	59,80	0,06	0,10
chemisches Alter I	0,50	0,01	1,83
chemisches Alter II	0,32	0,01	4,12

**Tabelle 60: Parameter der UV-Vis-Spektroskopie der Probe IBY**

	MW	STABW	STABW %
Farbdichte	5,90	0,16	2,67
Farbton	0,90	0,00	0,35
alpha	21,53	0,63	2,95
alpha'	91,19	0,63	0,70
freies SO <sub>2</sub> [mg/l]	12,17	0,08	0,69
Anthocyane gesamt [mg/l]	70,20	6,01	8,56
Anthocyane ionisiert [mg/l]	15,13	1,69	11,18
Phenole gesamt	42,90	0,67	1,57
chemisches Alter I	0,41	0,02	4,34
chemisches Alter II	0,32	0,01	4,16

**Tabelle 61: Parameter der UV-Vis-Spektroskopie der Probe PRI**

	<b>MW</b>	<b>STABW</b>	<b>STABW %</b>
Farbdichte	6,36	0,37	5,87
Farbton	0,92	0,03	3,51
alpha	26,73	1,28	4,77
alpha'	54,85	5,66	10,33
freies SO <sub>2</sub> [mg/l]	3,59	0,04	1,22
Anthocyane gesamt [mg/l]	69,85	4,18	5,99
Anthocyane ionisiert [mg/l]	19,15	2,05	10,71
Phenole gesamt	50,37	0,42	0,83
chemisches Alter I	0,57	0,02	3,66
chemisches Alter II	0,33	0,01	3,93

**Tabelle 62: Parameter der UV-Vis-Spektroskopie der Probe WE**

	<b>MW</b>	<b>STABW</b>	<b>STABW %</b>
Farbdichte	5,46	0,17	3,15
Farbton	0,93	0,06	6,09
alpha	20,13	2,01	10,01
alpha'	41,59	3,71	8,93
freies SO <sub>2</sub> [mg/l]	4,10	0,11	2,57
Anthocyane gesamt [mg/l]	54,63	4,84	8,87
Anthocyane ionisiert [mg/l]	10,93	0,33	2,97
Phenole gesamt	46,84	1,60	3,43
chemisches Alter I	0,67	0,01	0,93
chemisches Alter II	0,35	0,01	3,91

**Tabelle 63: Parameter der UV-Vis-Spektroskopie der Probe FA**

	<b>MW</b>	<b>STABW</b>	<b>STABW %</b>
Farbdichte	8,64	0,04	0,47
Farbton	0,77	0,00	0,42
alpha	34,71	2,43	7,00
alpha'	48,56	3,35	6,91
freies SO <sub>2</sub> [mg/l]	1,53	0,17	11,03
Anthocyane gesamt [mg/l]	99,43	7,17	7,22
Anthocyane ionisiert [mg/l]	28,35	4,17	14,72
Phenole gesamt	49,77	2,06	4,15
chemisches Alter I	0,60	0,07	12,12
chemisches Alter II	0,33	0,04	11,97

**Tabelle 64: Parameter der UV-Vis-Spektroskopie der Probe HEI**

	<b>MW</b>	<b>STABW</b>	<b>STABW %</b>
Farbdichte	9,72	0,00	0,03
Farbton	0,74	0,00	0,07
alpha	35,38	0,50	1,43
alpha'	117,91	0,55	0,47
freies SO <sub>2</sub> [mg/l]	8,96	0,22	2,49
Anthocyane gesamt [mg/l]	95,62	3,05	3,19
Anthocyane ionisiert [mg/l]	33,83	1,36	4,01
Phenole gesamt	50,20	0,47	0,93
chemisches Alter I	0,41	0,01	2,59
chemisches Alter II	0,35	0,01	2,06

Tabelle 65: Parameter der UV-Vis-Spektroskopie der Probe JP

	MW	STABW	STABW %
Farbdichte	10,85	0,07	0,65
Farbton	0,85	0,00	0,16
alpha	24,66	0,93	3,76
alpha'	40,82	2,86	7,00
freies SO <sub>2</sub> [mg/l]	2,89	0,36	12,46
Anthocyane gesamt [mg/l]	202,40	3,26	1,61
Anthocyane ionisiert [mg/l]	49,93	2,68	5,36
Phenole gesamt	72,52	0,25	0,35
chemisches Alter I	0,45	0,01	1,40
chemisches Alter II	0,21	0,01	2,89

Tabelle 66: Parameter der UV-Vis-Spektroskopie der Probe PK

	MW	STABW	STABW %
Farbdichte	7,55	0,02	0,30
Farbton	0,77	0,00	0,18
alpha	64,54	1,77	2,74
alpha'	86,30	0,40	0,46
freies SO <sub>2</sub> [mg/l]	1,36	0,11	8,12
Anthocyane gesamt [mg/l]	54,48	3,28	6,02
Anthocyane ionisiert [mg/l]	35,13	1,56	4,43
Phenole gesamt	43,84	0,06	0,13
chemisches Alter I	0,49	0,02	4,51
chemisches Alter II	0,36	0,01	3,69

Tabelle 67: Parameter der UV-Vis-Spektroskopie der Probe SH

	MW	STABW	STABW %
Farbdichte	9,40	0,04	0,41
Farbton	0,69	0,00	0,38
alpha	49,42	0,34	0,69
alpha'	73,05	1,84	2,52
freies SO <sub>2</sub> [mg/l]	1,80	0,22	12,21
Anthocyane gesamt [mg/l]	71,39	7,21	10,10
Anthocyane ionisiert [mg/l]	45,45	1,20	2,64
Phenole gesamt	50,84	1,22	2,41
chemisches Alter I	0,55	0,06	10,19
chemisches Alter II	0,36	0,04	9,80

Zusätzlich zu den Weinen des Jahrganges 2006 wurden noch stichprobenartig je 2 Weine des Jahrganges 2004 und 2005 vermessen um die chemische Alterung nachzuweisen.

**Tabelle 68: Vergleich des chemischen Alters der Jahrgänge 2004, 2005 und 2006**

Probe	chemisches Alter I	chemisches Alter II
BJ 2004	0,72	0,43
BJ 2005	0,56	0,39
BJ 2006	0,39	0,27
WE 2004	0,64	0,46
WE 2005	0,60	0,40
WE 2006	0,67	0,35
HEI 2004	0,61	0,45
HEI 2005	0,57	0,39
HEI 2006	0,41	0,35
JP 2004	0,63	0,37
JP 2005	0,56	0,33
JP 2006	0,45	0,21

## 7.6 Alcolyzer®

Alle mittels Alcolyzer® ermittelten Parameter sind in Tabelle 69 und 70 dargestellt. Die Berechnung der Parameter erfolgte automatisch über einen Computer.

**Tabelle 69: Parameter der Alcolyzer® Messung der Sorte Zweigelt**

Messparameter	FA	HEI	JP	PK	SH
Alkohol [%w/w]	10,94	10,35	10,28	10,44	10,86
Alkohol [%v/v]	13,74	13,01	12,93	13,12	13,62
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
SG_Probe	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
SG_Extrakt	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01
SG_Alkohol	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98
E total [g/l]	24,32	26,66	30,24	27,00	24,47
KMW [°KMW]	20,99	20,11	20,28	20,27	20,68

**Tabelle 70: Parameter der Alcolyzer® Messung der Sorte Blaufränkisch**

Messparameter	BJ	ET	IBY	PRI	WE
Alkohol [%w/w]	10,94	10,73	10,52	10,62	10,87
Alkohol [%v/v]	13,72	13,49	13,23	13,34	13,64
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
SG_Probe	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
SG_Extrakt	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01
SG_Alkohol	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98
E total [g/l]	24,32	28,94	29,12	27,90	25,65
KMW [°KMW]	20,78	20,85	20,56	20,60	20,79

## 7.7 Sensorische Untersuchung der Weine

Die Auswertung der Triangeltests und die Bestimmung des jeweiligen Signifikanzniveaus erfolgten anhand nachfolgender Signifikanztabelle.

Tabelle 71: Signifikanztabelle zur Ermittlung des jeweiligen Signifikanzniveaus

Anzahl Prüfpersonen	Mindestanzahl richtiger Urteile bei einem Signifikanzniveau von		
	0,05 signifikant	0,01 hoch signifikant	0,001 sehr hoch signifikant
8	6	7	8
9	6	7	8
10	7	8	9
11	7	8	10
12	8	9	10
13	8	9	11
14	9	10	11
15	9	10	12

Tabelle 72: Ergebnisse der sensorischen Prüfung der Weine mittels Triangeltest

Triangeltest	Signifikanzniveau	Signifikanz	Statistische Sicherheit
	Zweigelt		
FA-HEI	0,01	hoch signifikant	99%
HEI-JP	0,001	sehr hoch signifikant	99,9%
PK-JP	0,001	sehr hoch signifikant	99,9%
SH-PK	0,001	sehr hoch signifikant	99,9%
JP-FA	0,001	sehr hoch signifikant	99,9%
HEI-PK	0,01	hoch signifikant	99%
JP-SH	0,001	sehr hoch signifikant	99,9%
PK-FA	0,001	sehr hoch signifikant	99,9%
SH-HEI	0,001	sehr hoch signifikant	99,9%
FA-SH	0,01	hoch signifikant	99%
	Blaufränkisch		
WE-IBY	0,001	sehr hoch signifikant	99,9%
IBY-PRI	0,001	sehr hoch signifikant	99,9%
PRI-BJ	0,05	signifikant	95%
BJ-ET	0,05	signifikant	95%
WE-PRI	0,001	sehr hoch signifikant	99,9%
IBY-BJ	0,05	signifikant	95%
PRI-ET	0,001	sehr hoch signifikant	99,9%
WE-BJ	0,001	sehr hoch signifikant	99,9%
IBY-ET	0,05	signifikant	95%
WE-ET	0,001	sehr hoch signifikant	99,9%

Da die Triangeltests als erweiterte Dreiecksprüfung abgehalten wurden, war eine Charakterisierung der Unterschiede möglich. Es ist jedoch zu beachten, dass es sich um die subjektiven Eindrücke der Testpersonen handelt.



### **7.7.1 Beschreibung der Unterschiede der abweichenden Probe der Weine der Sorte Zweigelt**

#### Feiler Artinger (FA) – Heinrich (HEI): abweichende Probe Feiler Artinger

mehr Diacetyl, butterartig, topfig, grün, dumpf, erdig, leicht muffig, modrig, feuchter Keller Geosmin, mineralischer, prickelnd, riecht nach Papier, weniger süß im Geschmack, blumig, voller, fruchtiger, dunkle Frucht, Ribisel, holziger Abgang, kräftig, schwer, schärfer, Ethylacetat, mehr EtOH, weniger bitter, ausgewogenes Säure-Tannin Verhalten, rundere Säure, mehr Tannin

#### Heinrich (HEI) – Pöckl (JP): abweichende Probe Heinrich

Fischig, herb, harziger, sauer im Geschmack, Säure bleibt über, stärkere Säure, citral, dünner, weniger Körper, metallischer, leicht bitter, modrig, muffiger, fäkal, etwas nach Abwasser, faulig, reif, Ribisel, weniger holzig, weniger aufdringlich, beeriger, Rosine, sehr fruchtig, frische Weintrauben

#### Kerschbaum (PK) – Pöckl (JP): abweichende Probe Kerschbaum

Fruchtig, frischer, floral, süßer, weich, runder, Karamell, leichter, gekocht, reifer, Marmelade, leichte Oxidation, weniger erbsig, mehr Säure im Geschmack, eher verhalten, nichtssagend, blättrig, weniger bitter, weniger Tannin, holzig, verbrannt, rauchig, erdig, weniger metallisch, weniger Alkohol, stechender im Geruch

#### Schützenhof (SH) – Kerschbaum: abweichende Probe Schützenhof

Würzig, holzig, herb, harziger, schweißig, käsig, strenger, kräftiger, leicht oxidativ, oxidativ säuerlich, muffig, erdig, leicht grün, krautig, modrig, ledrig, helle rote Frucht, weniger Frucht, dunkelbeerig, überreife Trauben, Rosinen, Honig, cremig, warm, mehr Tannin und Säure, mehr Alkohol, stechend im Nachgeschmack, Ethylacetat

#### Pöckl (JP) – Feiler Artinger (FA): abweichende Probe Pöckl

Blumig, fruchtig, floral-fruchtig, dichter, kräftiger, dunkelbeerig, reifer, voller, intensiver, Vanille, Honig, ähnlich, Mandelgeruch cremig, warm, weich, weniger Säure im Geschmack, rundere Säure, leichter Holzton, röstig, herber, weniger metallisch, weniger Alkohol

#### Heinrich (HEI) – Kerschbaum (PK): abweichende Probe Heinrich

Herb, bitter, rauchig, holzig, erdig, leicht modrig, metallisch, riecht verdorben, ranzig, etwas faulig, schweißig, strenger, saurer, Sauerkraut, schweißig, grün, riecht nach Spargel, Karton, weniger Alkohol,

Pöckl (JP) – Schützenhof (SH): abweichende Probe Pöckl

rote Früchte, gekochte Früchte, schwarze Ribisel, weniger fruchtig, krautig, erbsig, reifer, adstringierender, bitterer, harziger, schärfer, stechend, leicht schweißig, metallisch, würziger, ein wenig holzig, holzig-vanille, muffig, faulig, schärfer, dichter, komplexer, weniger alkoholisch

Kerschbaum (PK) – Feiler Artinger (FA): abweichende Probe Kerschbaum

herber, holzig, rauchig, würzig, weniger adstringierend, weicher, weniger ethanolisch, weniger stechend, wärmer, milder, weniger Säure, harmonisch, dumpfer, intensiver, voller, leicht grün, fruchtiger, leicht gärig, gemüsig, reif, Ribisel, schwarze Ribisel, Rosinen, Zuckerwatte

Schützenhof (SH) – Heinrich (HEI): abweichende Probe Schützenhof

rot fruchtig, rote Frucht, fruchtig, floral, Kirschlikör, weniger Sotolon, gekochte Rohnen, erdig, harzig, hantig, rauchiger, würziger, reifer, runder, harmonischer, weich, milder, weniger süß im Geruch, weniger aufdringlich, oxidativ, leicht ranzig, aldehydig, grün, alkoholischer

Feiler Artinger (FA) – Schützenhof (SH): abweichende Probe Feiler Artinger

Weniger blumig, beerig, süßer, bitterer, mehr Tannin, rauchiger, harziger, röstig, holziger, sehr flach, schal, weniger sauer, weniger fruchtig, keine Vanille, kein Sotolon, weniger alkoholisch, leicht dumpf, erdig, käsig, ranzig, strenger, nicht so medizinisch, leicht flüchtig

**7.7.2 Beschreibung der Unterschiede der abweichenden Probe der Weine der Sorte Blaufränkisch**

Iby (IBY) – Wellanschitz (WE): abweichende Probe Iby

Rote Früchte, beeriger, brombeerig, leicht bananig, sehr süß, honigartig, kein Sotolon, voller, schwerer, mehr Würze, holzig am Gaumen, herb, bitter, weniger adstringierend, krautig, grün, erdig, dumpf, faulig, gärig, verrottetes Gras, schweißig, muffiger Abgang

Iby (IBY) – Prieler (PRI): abweichende Probe Iby

Mehr Frucht, rotbeerig, Ribisel, dunkle Frucht, bananig, Rosinen, honigartig, fruchtiger, süßlicher, reifer, milder, voller, milder im Abgang, weniger Säure im Geschmack, weniger adstringierend, weniger Würze, etwas schweißig, ledrig,

Prieler (PRI) – Bèla-Jòska (BJ): abweichende Probe Prieler

Stärkere Säure, säuerlicher, stechend im Geruch, fruchtiger, weicher, voller, runder, würzig, leicht rauchig, erdig, weniger oxidativ, adstringierender, bitterer, leicht metallisch, weniger Vanille, unangenehm nach Plastik

Bèla-Jòska (BJ) – Triebaumer (ET): abweichende Probe Bèla-Jòska

Fruchtig, beerig, verdeckte Frucht, Diacetyl, süßer, voller reifer, weniger grün, weniger adstringierend, weniger Tannin, würziger, Zimt Gewürznelke, leichte Kaffeernote an der Nase, vanilliger Geruch, weicher, warm cremig, etwas holzig, rauchig, leicht oxidativ faulig, starke Säure, aufdringlich, weniger alkoholisch

Prieler (PRI) – Wellanschitz (WE): abweichende Probe Prieler

Eher säurelastig, saurer, weniger nach Trestern, würziger, holzig, gehaltvoller, fruchtiger, brombeerig, apfelartig, bananig, süßlich, voller, weniger bitter, weniger oxidativ, mehr Tannin, adstringierender, rauchig, flüchtig, aldehydig, grün, Sotolon, ein wenig Misthaufen, rauchig, weniger aldehydig, flüchtig, grün schweißig, etwas faulig, muffig, modrig, schweißig, mehr Ethanol

Bèla-Jòska (BJ) – lby (IBY): abweichende Probe Bèla-Jòska

Saurer, starke Säure, an der Nase verhalten, stechend, alkoholischer, würziger, röstig, weniger holzig, Dörrzwetschke, Marzipan, stark beerig, gehaltvoller, adstringierender, mehr Bitterstoffe, schweißig, ledriger

Triebaumer (ET) – Prieler (PRI): abweichende Probe Triebaumer

Sauer, fruchtig, fruchtig-aldehydig, dunkelbeerig, gute Frucht, erdbeerig, Kirsch, etwas Traubensaft, süßlich, harmonisch, blumig, leichter, milder, voller, weniger Holz, weniger stechend, weniger bitter, etwas adstringierend, alkoholisch, alt, nach grünem Holz, bitter, adstringierend, grün, Spülmittel, scharf, alt, alkoholischer

Wellanschitz (WE) – Bèla-Jòska (BJ): abweichende Probe Wellanschitz

Honig, Sirup, metartig, cremig, weniger fruchtig, ein wenig Lakritz, Rosinen, extrem rotbeerig, Hustensaft, Ethylacetat, Sotolon, Diacetyl, medizinal, etwas nach Lösungsmittel, süß, oxidativ, weniger Säure, vergorener Traubensaft, gekochtes Gemüse, Methional, riecht nach Spargel, krautig, harzig, alt, vergammelt, vergoren, leicht dumpf

Triebaumer (ET) – Iby (IBY): abweichende Probe Triebaumer

Süßlich, nussiger, Kokosnuss, weniger fruchtig, Holz, dumpfer, fad, unharmonisch, nichtssagend, flacher, phenolisch, Fuselalkohol, stechend, alkoholisch, mehr nach Ethanol, Ethylacetat, intensiv nach Tannin, Holz

Wellanschitz (WE) – Triebaumer (ET): abweichende Probe Wellanschitz

Caramell, Zucker, Sirup, Honig, metartig, fast Bittermandel, rotbeerig, schwächere Säure, weniger adstringierend, holzig, harzig, bitter, stechend, oxidativ, leicht dumpf, vergoren, Brotteig, Methional

Anhand der Beschreibungen der Unterschiede der Weine konnten für jeden die charakteristischen sensorischen Eigenschaften ermittelt werden. Diese sind in nachfolgender Tabelle angeführt.

**Tabelle 73: Charakteristische sensorische Eigenschaften der Weine**

Weinprobe	Charakteristische Eigenschaften
BJ ET IBY PRI WE	fruchtig, beerig, starke Säure, rauchig, holzig bitter, scharf, holzig, alkoholisch rotbeerig, starkes Honigaroma, süß, gärig, bananig, schweißig starke Säure, stechend, rauchig, stark tanninhaltig, leicht oxidativ starkes Honigaroma, rotbeerig, süß, harzig, holzig, vergoren, oxidativ
FA HEI JP PK SH	dumpf, erdig, rauchig, harzig, holzig herb, holzig, sauer fruchtig, dunkelbeerig, Ribisel, kräftig, reif, holzig, Vanille, fruchtig, reif, holzig, wenig alkoholisch dunkelbeerig, süß, leicht dumpf, erdig, holzig, harzig

## 8 Multivariate Datenanalyse

Um statistische Aussagen über die im Laufe der Arbeit ermittelten Daten treffen zu können, wurden diese einer multivariaten Datenauswertung unterzogen. Ziel dieser qualitativen Analyse war eine Differenzierung der einzelnen Weine untereinander und die Bestimmung von Tendenzen bezüglich des Anbauggebietes, sowie des Vorkommens einzelner Aromastoffe graphisch anhand von Clustern darzustellen. Die Clusteranalysen erfolgten dabei mit den Programmen MasStat<sup>®</sup> von Analyt MTC und The Unscrambler<sup>®</sup> von Camo.

### 8.1 Multivariate Datenanalyse mittels MasStat<sup>®</sup>

Die Datenauswertung mittels MasStat<sup>®</sup> beruht auf der Erstellung von Clustern anhand der MS-Rohdaten, welche direkt in das Programm importiert wurden. Vorteil von MasStat<sup>®</sup> ist, dass keine vorhergehende aufwendige Berechnung der Datensätze notwendig ist. Allerdings können nur Daten der massenselektiven Messungen herangezogen werden, wodurch sich diese Methode auf die Erstellung von Clustern der LLE GC-MS und der SPME GC-MS Messungen beschränkt. Das Ergebnis der statistischen Auswertung ist eine zwei-dimensionale Darstellung in der Datensätze mit genügend großer Ähnlichkeit Cluster bilden. Datensätze die sich signifikant voneinander unterscheiden sind hingegen in großer räumlicher Distanz zueinander angeordnet.

Zusätzlich zur Erstellung der Cluster aus den Daten des Jahrganges 2006 wurden die Daten der Jahrgänge 2004, 2005 und 2006, welche mit identischen Methoden bestimmt wurden, miteinander verglichen, um den Einfluss der klimatischen Bedingungen der unterschiedlichen Jahrgänge zu verdeutlichen. Sämtliche Cluster wurden unter den in Tabelle 74 angeführten Bedingungen erstellt.

**Tabelle 74: Parameter zur Erstellung der Cluster mittels MasStat<sup>®</sup>**

statistic choices	norm all peaks geometric display mass scope: 7
masses selection	automatic selection
disabled masses	28, 32, 73, 131, 147, 153, 205, 207, 220, 234, 281, 286
enabled masses	40, 60, 73, 86

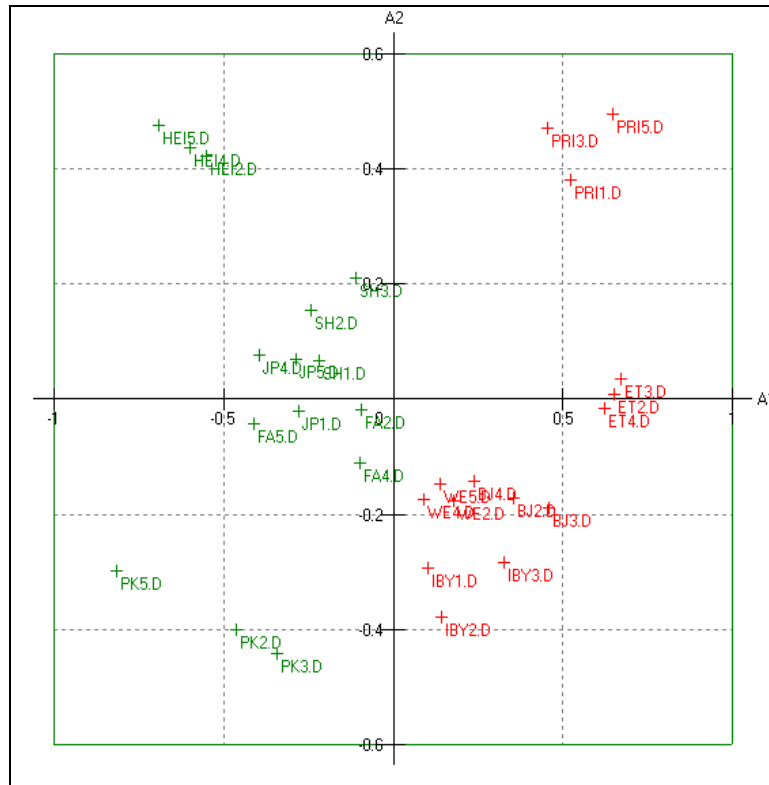


Abbildung 35: MasStat® Cluster der LLE GC-MS Daten des Jahrganges 2006  
 rot: Blaifränkisch; grün: Zweigelt

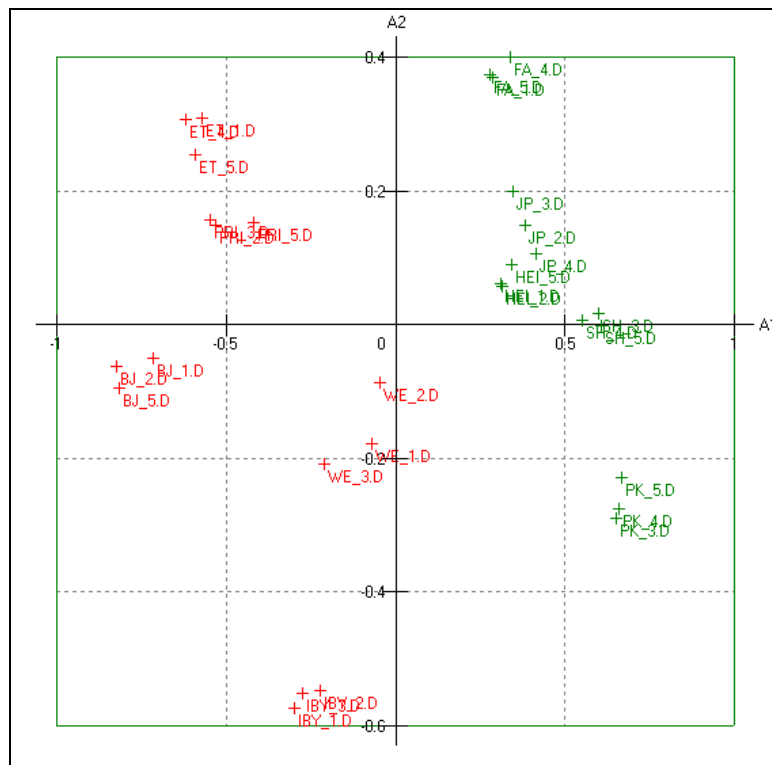


Abbildung 36: MasStat® Cluster der SPME GC-MS Daten des Jahrganges 2006  
 rot: Blaifränkisch; grün: Zweigelt

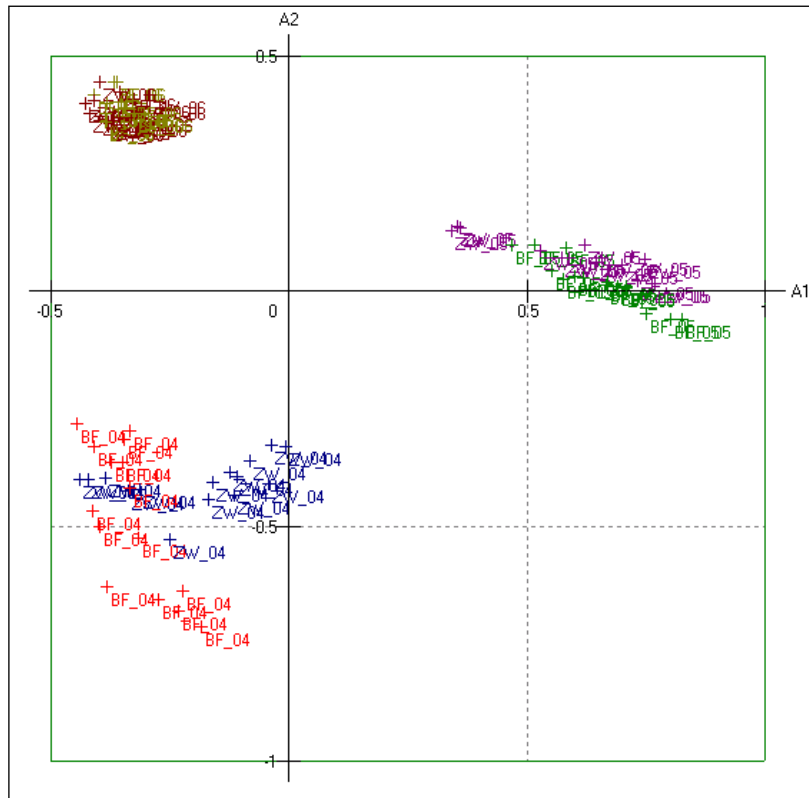


Abbildung 37: MasStat® Cluster der LLE GC-MS Daten aller Jahrgänge (Sorten)

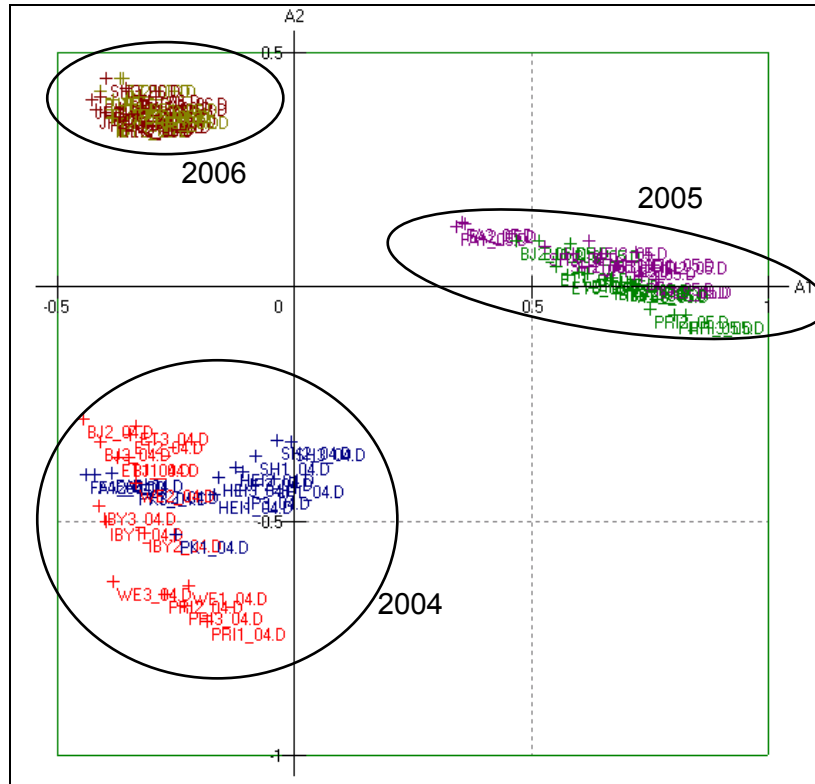


Abbildung 38: MasStat® Cluster der LLE GC-MS Daten aller Jahrgänge (Proben)

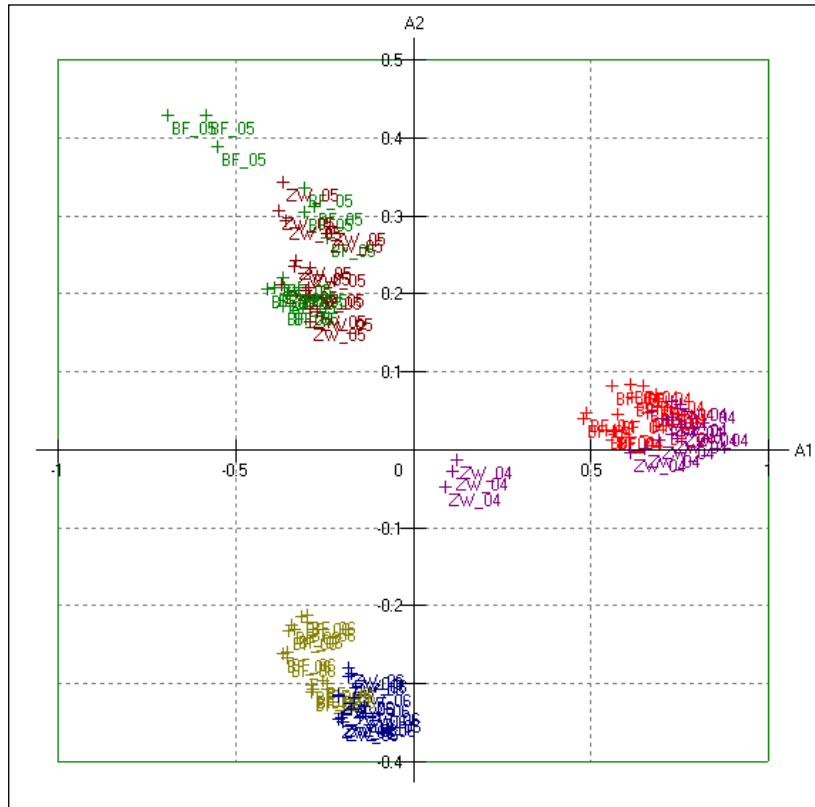


Abbildung 39: MasStat® Cluster der SPME GC-MS Daten aller Jahrgänge (Sorten)

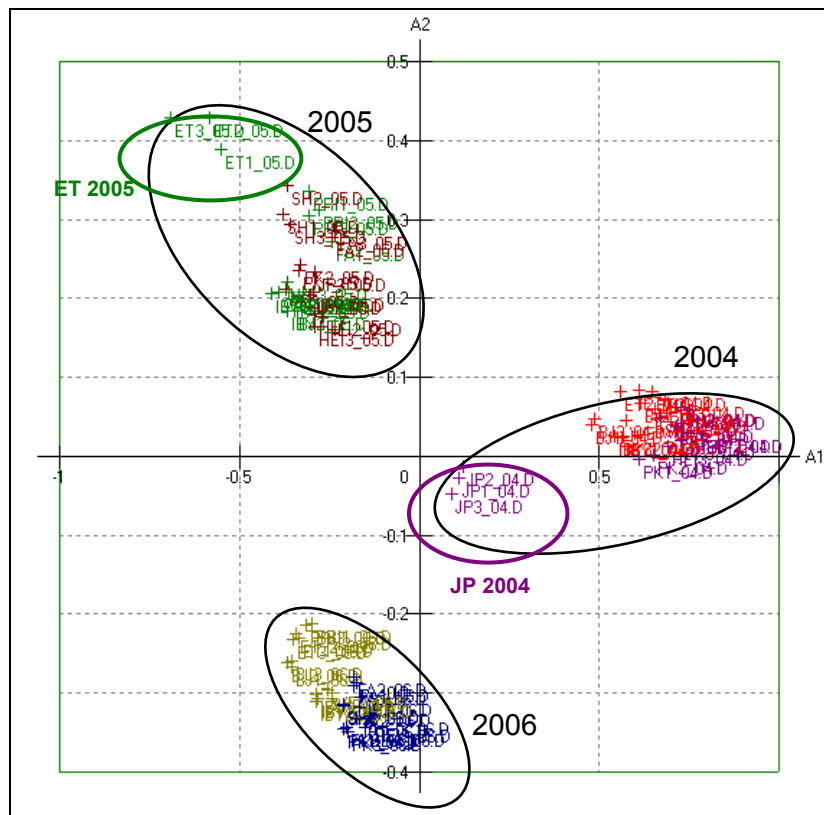


Abbildung 40: MasStat® Cluster der SPME GC-MS Daten aller Jahrgänge (Proben)



## **8.2 Multivariate Datenauswertung mittels *The Unscrambler*<sup>®</sup>**

Die statistische Auswertung der Datensätze mittels *The Unscrambler*<sup>®</sup> beruht auf einer Hauptkomponentenanalyse (Principal Component Analysis – PCA). Hierbei wird eine Vielzahl an Daten durch Linearkombination, einer geringeren Anzahl an Variablen, den sogenannten Hauptkomponenten so angenähert, dass dabei möglichst keine Information verlorengeht. Das Prinzip beruht dabei auf einer Koordinatentransformation, wobei die Hauptkomponenten ein orthogonales Koordinatensystem darstellen, in dem diese nach Wichtigkeit geordnet sind. Bei der Erstellung der PCA-Plots werden nur jene Hauptkomponenten herangezogen, die den größten Anteil der Gesamtvarianz, welche die Ausdehnung der Proben in der graphischen Darstellung darstellt, abdecken. Die restlichen Komponenten werden vernachlässigt, da sie zu keiner wesentlichen Änderung des Plots führen. Die PCA dient somit einer Reduzierung des Parameterraumes, indem Datensätze von einem hochdimensionalen in einen niederdimensionalen Hauptkomponentenraum projiziert werden. Die Datensätze werden dabei zu Clustern zusammengefasst, wobei ähnlich wie bei den *MasStat*<sup>®</sup> Clustern, Datensätze mit großer Ähnlichkeit nahe beieinander liegen. Datensätze mit signifikanten Unterschieden weisen eine räumliche Distanz auf.

Mittels *The Unscrambler*<sup>®</sup> wurden die Unterschiede der Weine zueinander, die Differenzen bezüglich der Weinbaugebiete und jene Parameter, die für die Erstellung der Cluster den größten Einfluss hatten, dargestellt.

In den auf den folgenden Seiten dargestellten Clusteranalysen stellt die erste Abbildung jeweils die Unterschiede zwischen den einzelnen Weinsorten und Proben dar. Rot sind Weine der Sorte Zweigelt, blau Weine der Sorte Blaufränkisch. Die zweite Abbildung zeigt die Unterscheidung der Sorten Blaufränkisch und Zweigelt hinsichtlich ihrer Anbaugebiete. Hierbei werden folgende Abkürzungen verwendet: NS-Neusiedlersee; MB-Mittelburgenland; NH-Neusiedlersee Hügelland; SB-Südburgenland. Die dritte Abbildung zeigt die X-Loadings, dies sind jene Parameter die für die statistische Analyse herangezogen wurden.

### 8.2.1 Cluster der LLE GC-MS Messung

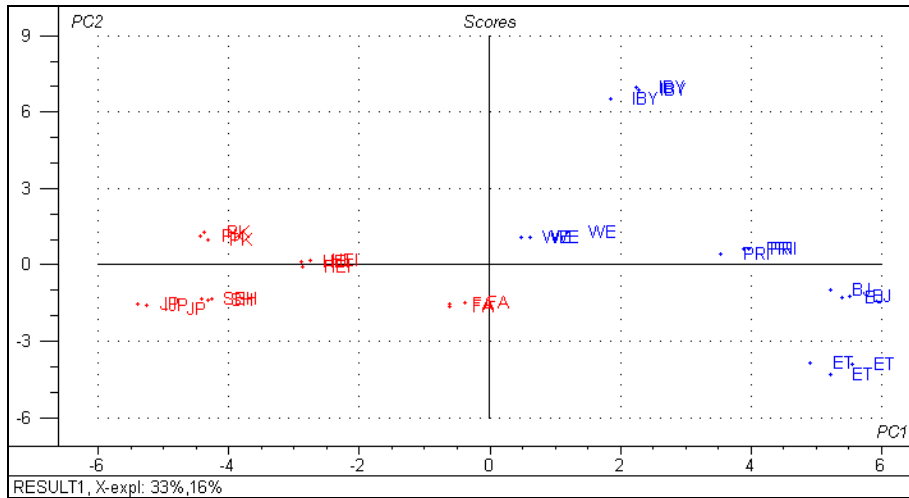


Abbildung 41: Sortenspezifische Unterschiede der LLE GC-MS Messung

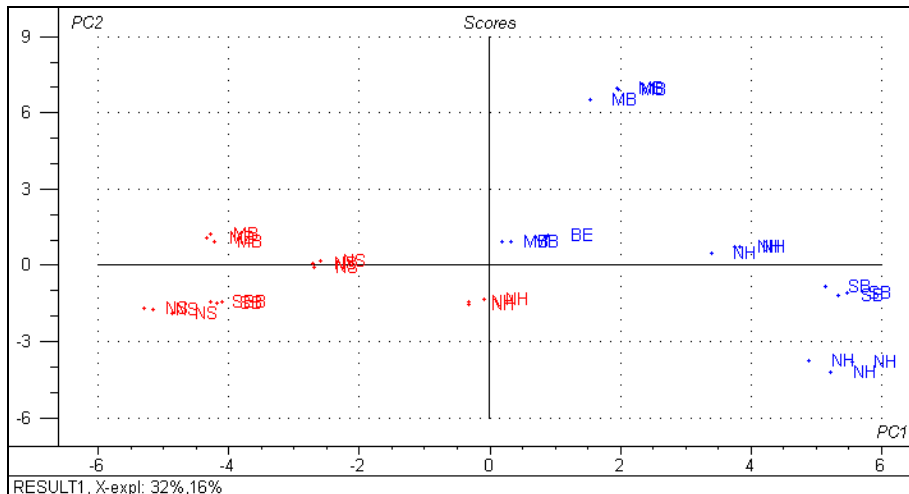


Abbildung 42: Unterschiede der Weinbaugebiete der LLE GC-MS Messung

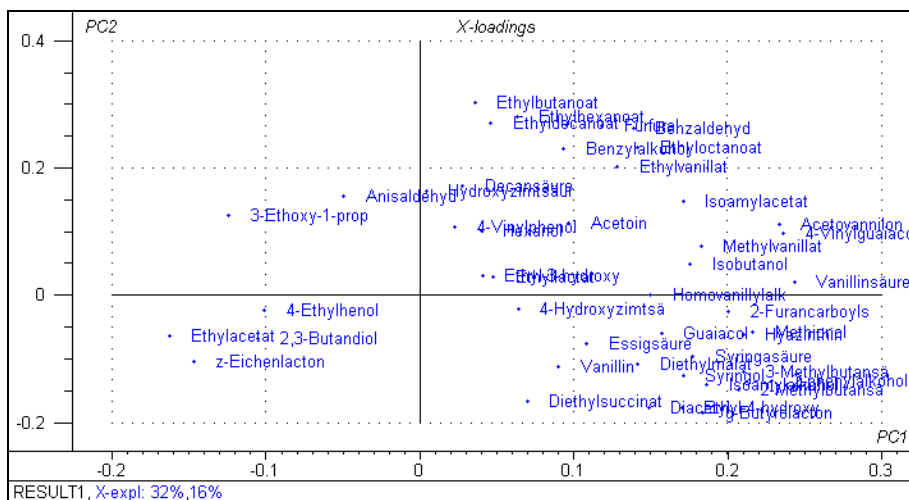


Abbildung 43: X-Loadings der LLE GC-MS Messung



### 8.2.3 Cluster der Bestimmung des Anthocyanmusters mittels HPLC

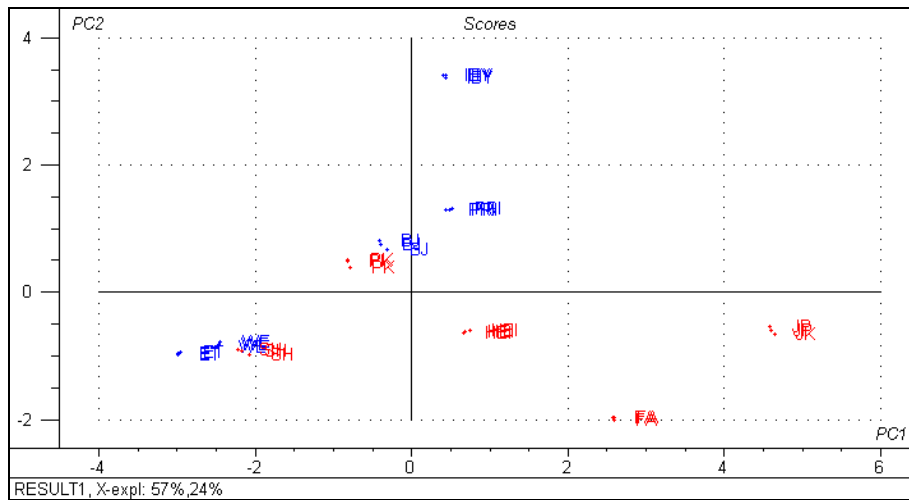


Abbildung 47: Sortenspezifische Unterschiede der Anthocyankonzentrationen

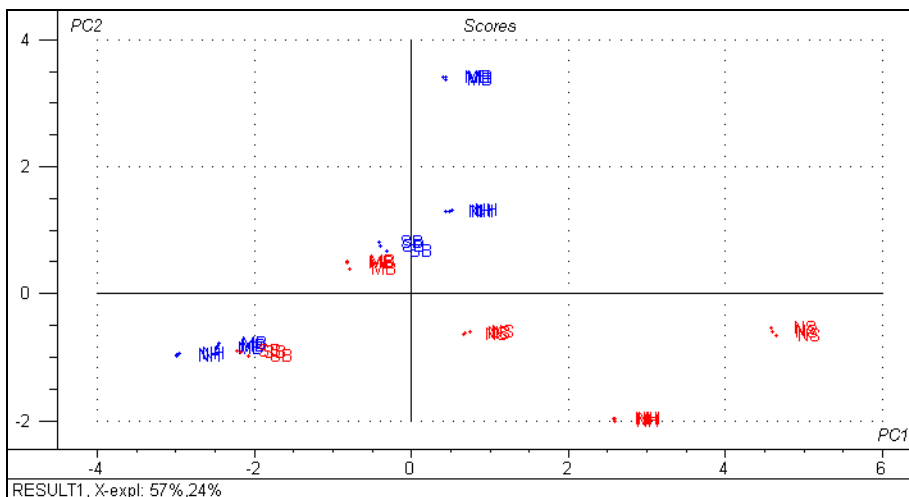


Abbildung 48: Unterschiede der Weinbaugebiete der Anthocyankonzentrationen

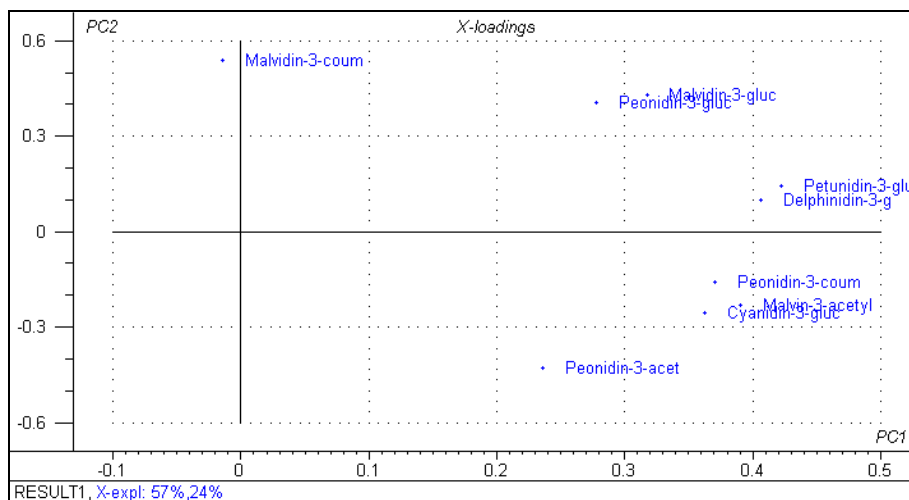


Abbildung 49: X-Loadings der Anthocyankonzentrationen

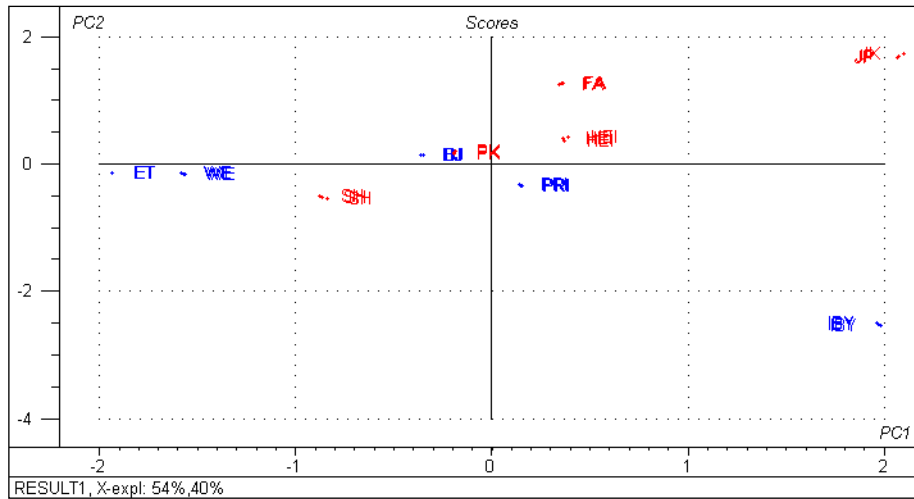


Abbildung 50: Sortenspezifische Unterschiede der berechneten HPLC Daten

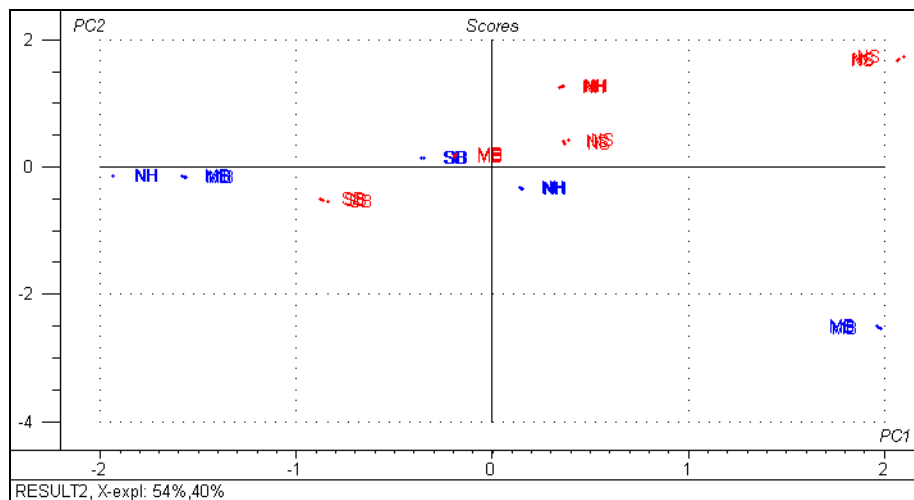


Abbildung 51: Unterschiede der Weinbauggebiete der berechneten HPLC Daten

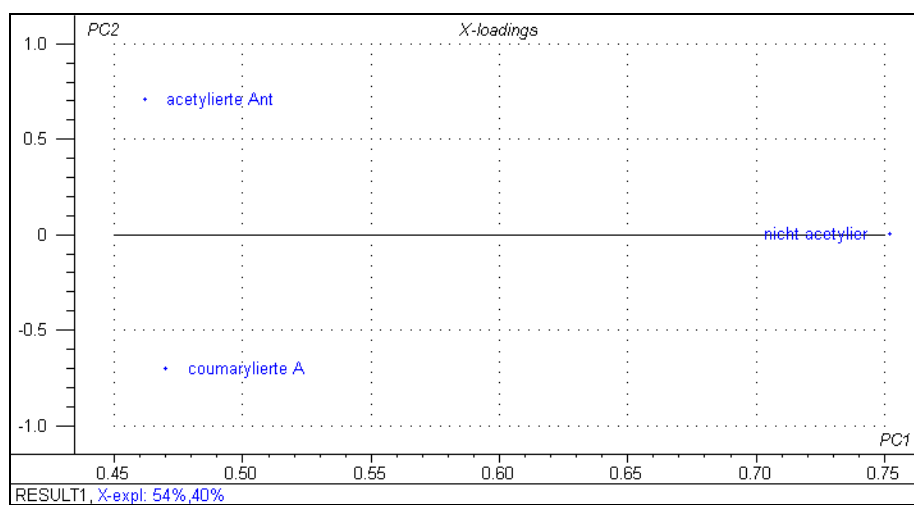


Abbildung 52: X-Loadings der berechneten HPLC Daten

### 8.2.4 Cluster der UV-Vis-Rohdaten

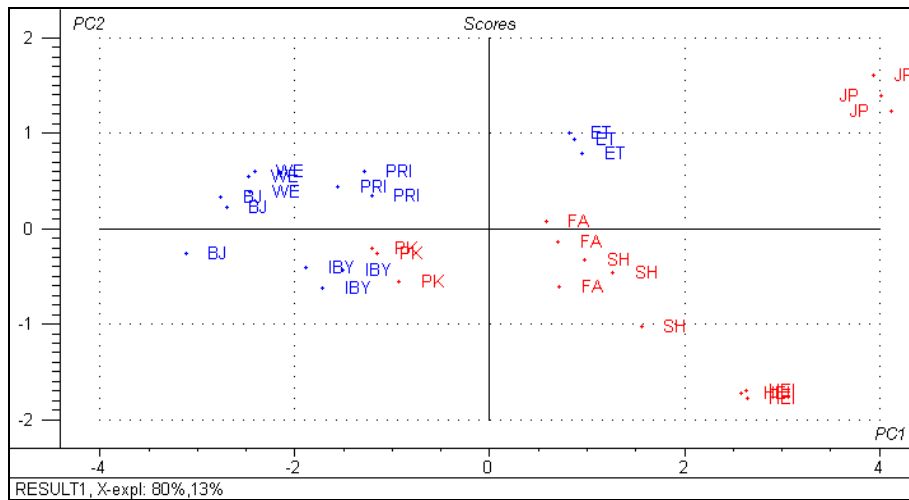


Abbildung 53: Sortenspezifische Unterschiede der UV-Vis-Rohdaten

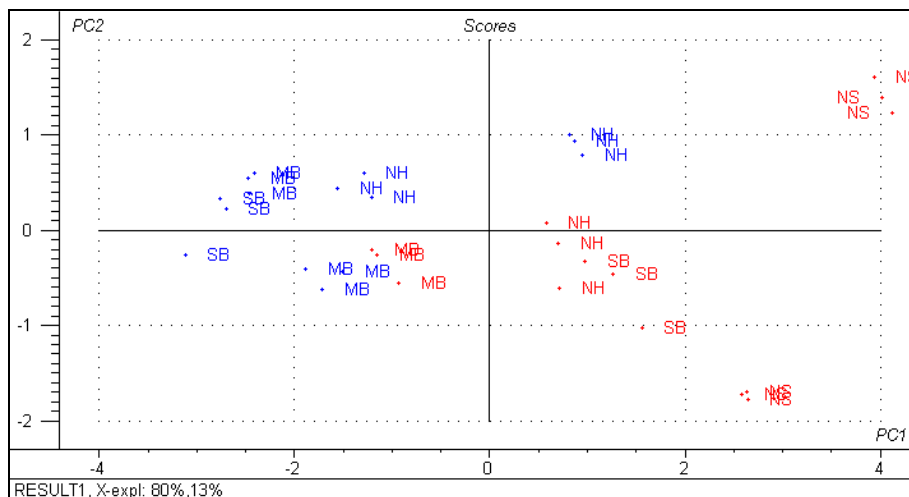


Abbildung 54: Unterschiede der Weinbaugebiete der UV-Vis-Rohdaten

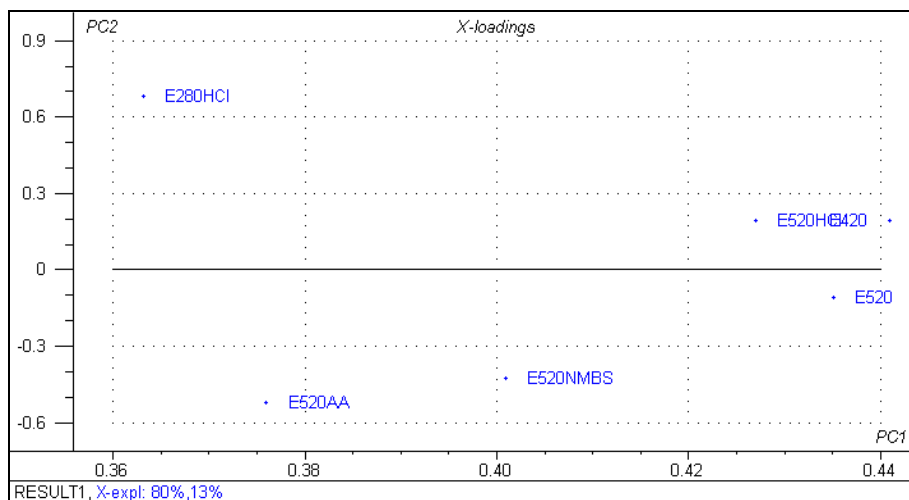


Abbildung 55: X-Loadings der UV-Vis-Rohdaten

### 8.2.5 Cluster der berechneten UV-Vis-Daten

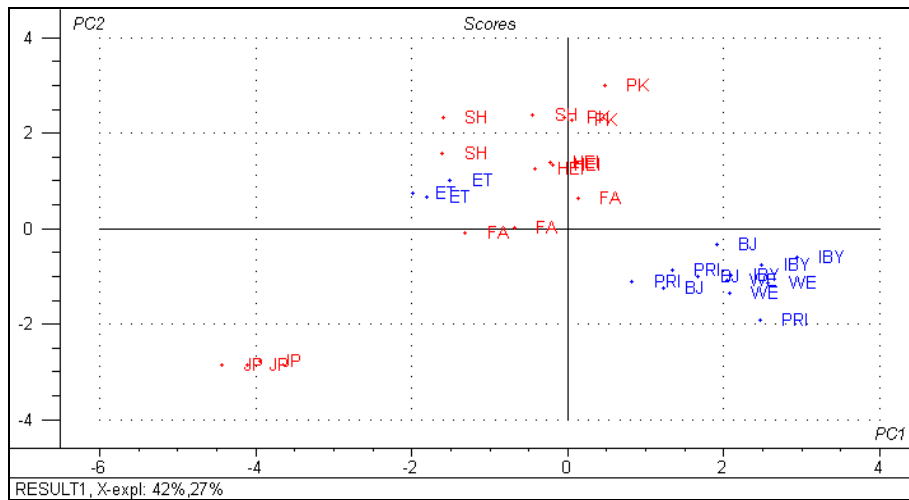


Abbildung 56: Sortenspezifische Unterschiede der berechneten UV-Vis-Daten

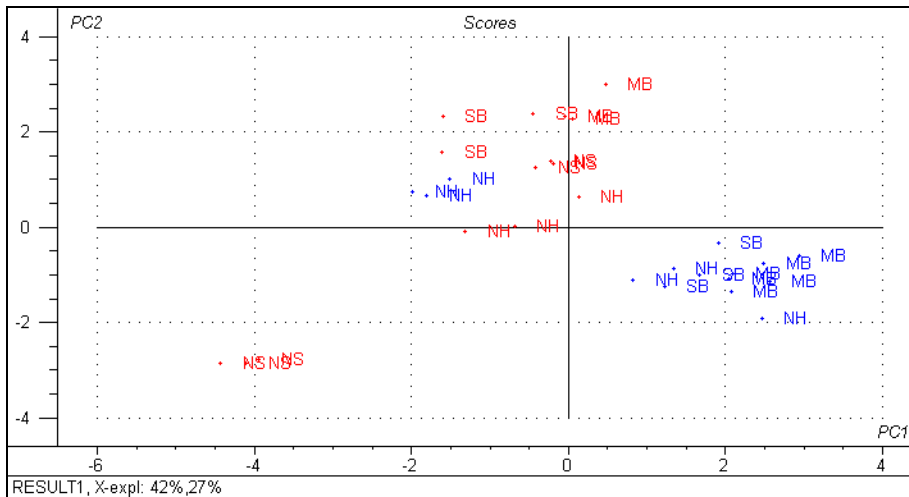


Abbildung 57: Unterschiede der Weinbaugebiete der berechneten UV-Vis-Daten

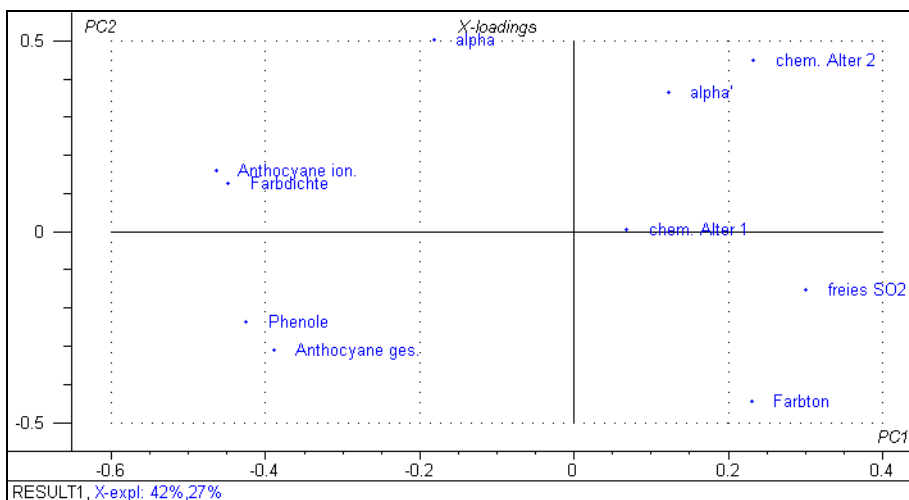


Abbildung 58: X-Loadings der berechneten UV-Vis-Daten

### 8.2.6 Cluster der Alcoalyzer® Messung

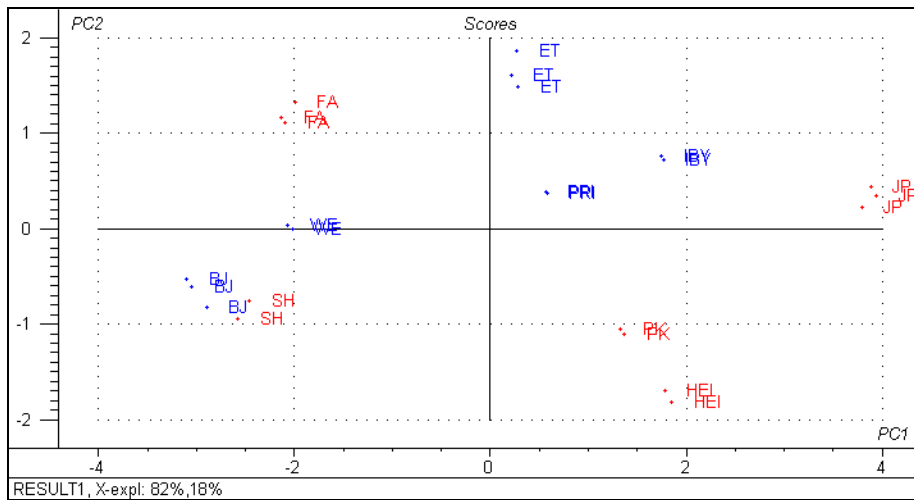


Abbildung 59: Sortenspezifische Unterschiede der Alcoalyzer® Messung

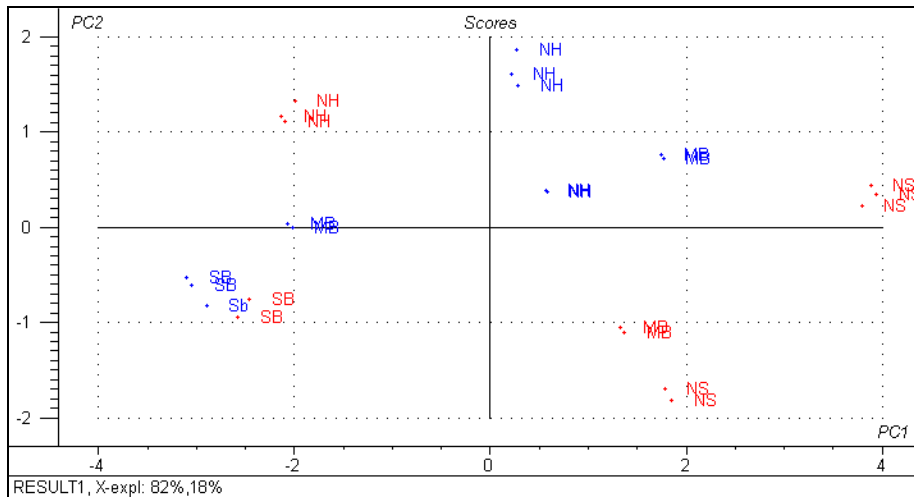


Abbildung 60: Unterschiede der Weinbaugebiete der Alcoalyzer® Messung

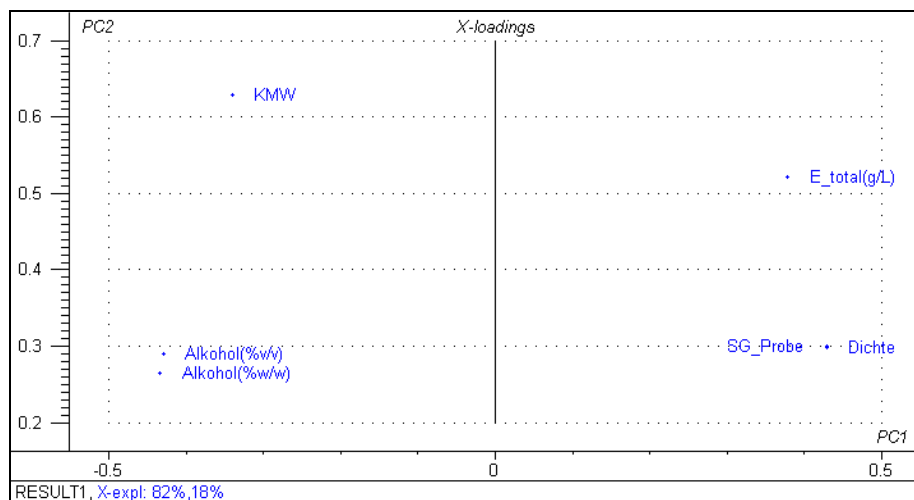


Abbildung 61: X-Loadings der Alcoalyzer® Messung



### 8.2.7 Cluster aller Daten

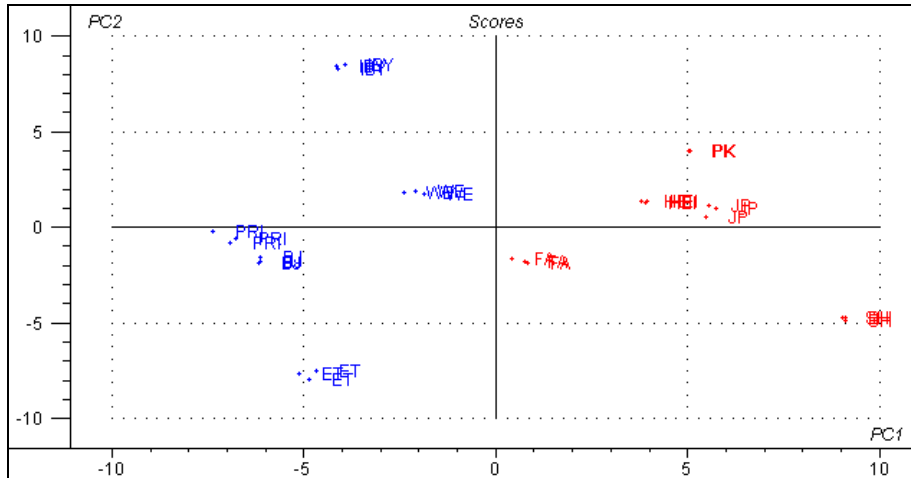


Abbildung 62: Sortenspezifische Unterschiede aller Daten

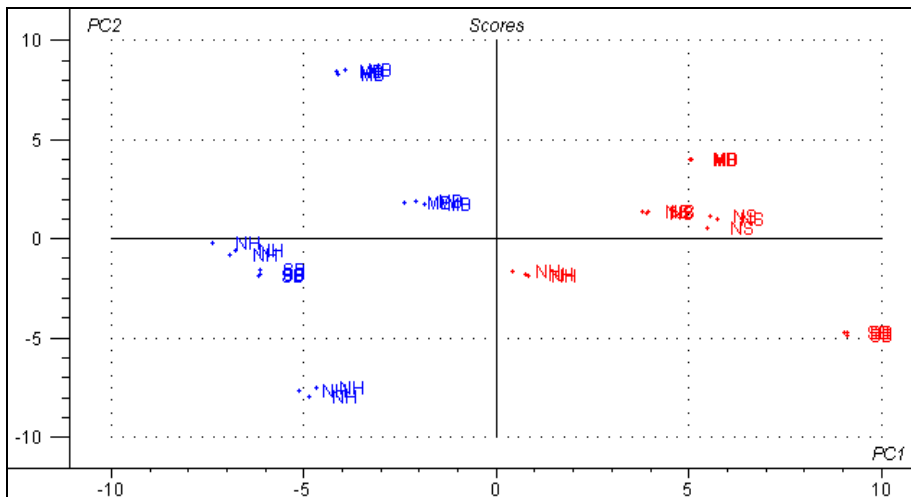


Abbildung 63: Unterschiede der Weinbaugebiete aller Daten

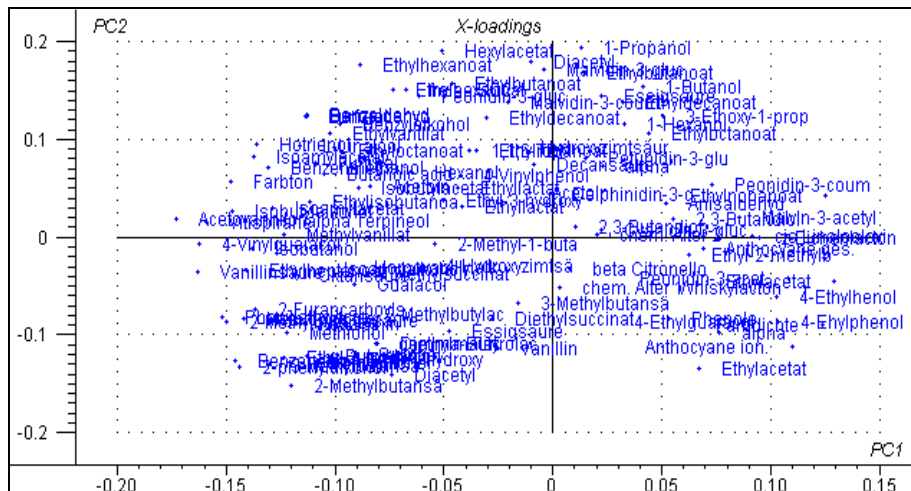
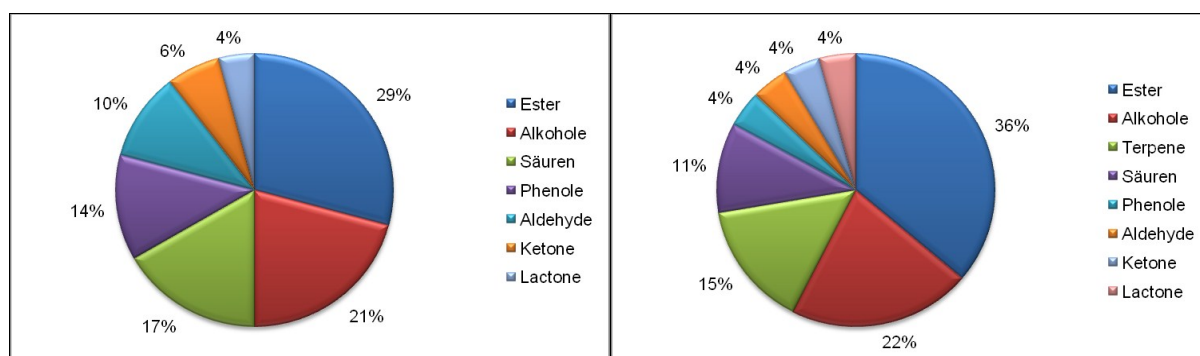


Abbildung 64: X-Loadings aller Daten

## 9 Diskussion

### 9.1 Vergleich der Extraktionsmethoden

Bei Vergleich der beiden angewandten Extraktionsmethoden Flüssig-Flüssig Extraktion (LLE) und Festphasenmikroextraktion (SPME) sind vor allem die unterschiedlichen Selektivitäten bezüglich der bei der anschließenden Analyse detektierten Verbindungen auffällig. Da die Analyse der aromaaktiven Substanzen beider Extraktionsmethoden auf einer eher unpolaren HP 5 Säule durchgeführt wurde, ist ein Selektivitätseinfluss bezüglich der Säule auszuschließen. Die unterschiedlichen Selektivitäten beruhen ausschließlich auf den unterschiedlichen Extraktionsmethoden und den damit verbundenen Parametern. Am besten ersichtlich ist der Selektivitätsunterschied, wenn man die prozentuelle Verteilung der Substanzklassen beider Methoden betrachtet. Der Unterschied ergibt sich dabei vor allem durch die unterschiedlichen Polaritäten des Lösungsmittels ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) der LLE und der Faserbeschichtung (DVB/Carboxen/PDMS) der SPME, sowie durch die mit den Methoden verbundenen Arbeitsschritte und deren Reproduzierbarkeit.



**Abbildung 65: Vergleich der prozentuellen Verteilung der Substanzklassen durch Probenvorbereitung mittels LLE (links) und SPME (rechts)**

Bei beiden Extraktionsmethoden tragen sowohl Ester, Alkohole und Säuren wesentlich zum Aromaprofil bei. Auffällig ist, dass mit Hilfe der LLE keine Terpene ermittelt werden konnten, wogegen bei der SPME der Anteil der Terpene den dritten Platz einnimmt und die Terpene somit einen größeren Beitrag zum Aromaprofil leisten als die Säuren. Im Gegensatz dazu ist der Anteil der mittels LLE ermittelten Phenole um ein Vielfaches größer als der mittels SPME ermittelte Anteil. Dies beruht darauf, dass die Phenole einen besseren Verteilungskoeffizienten hinsichtlich der organischen Dichlormethanphase der LLE aufweisen als die Terpene, die einen besseren Verteilungskoeffizienten gegenüber der eher unpolaren DVB/Carboxen/PDMS Beschichtung der SPME Faser aufweisen. Des Weiteren sind Phenole eher schwer flüchtige Verbindungen, wodurch sie für eine Headspace Analyse

mittel SPME schwerer zugänglich sind. Dass mittels LLE keine Terpene ermittelt werden konnten liegt eventuell daran, dass Terpene in Rotweinen in eher geringen Konzentrationen vorliegen und es bei einem Übergang der Terpene in die organische Phase aufgrund der Konzentrationsschritte zu einem Verlust der Analyten gekommen ist, sodass die Konzentration dieser unter dem Detektionslimit liegt.

Ein genereller Vergleich beider Methoden zeigt Vor- und Nachteile für jede der beiden Methoden. So hat die SPME den Vorteil der Lösungsmittelfreiheit, was in Zeiten von zunehmender Umweltverschmutzung von immer größerer Bedeutung ist. Die Möglichkeit der Automatisierbarkeit trägt zu einer Vereinfachung und Beschleunigung der Analyse bei, wobei zusätzlich durch eine reduzierte Anzahl an Arbeitsschritten das Kontaminationsrisiko gesenkt wird. Nachteilig ist allerdings, dass polare, schwer flüchtige Verbindungen mittels SPME nicht erfasst werden können. Ein weiterer Nachteil ist, dass bereits kleine Veränderungen der Extraktionsparameter zu einer starken Gleichgewichtsverschiebung und somit zu stark abgeänderten Messergebnissen führen. Daher ist die SPME für die Quantifizierung eher weniger geeignet. Sie eignet sich jedoch sehr gut zum Screenen von Proben und zur Erstellung eines schnellen Aromaprofils

Die LLE hat gegenüber der SPME den Vorteil, dass sie sowohl für leicht- als auch für schwerflüchtige Verbindungen einen hohen Verteilungskoeffizienten bezüglich der organischen Phase aufweist. Aus diesem Grund können mit Hilfe der LLE meist mehr Verbindungen ermittelt werden als mit Hilfe der SPME. Dies ist anhand der in dieser Arbeit angeführten Analysen allerdings nicht erkennbar, da mittels LLE 48 und mittels SPME 47 Verbindungen ermittelt wurden. Ein weiterer Vorteil der LLE ist es, dass mit einem Extrakt verschiedene Analysen zu verschiedenen Zeitpunkten durchgeführt werden können. Bei der SPME sind jedoch für jede Analyse neue Proben nötig, wodurch es zu unterschiedlichen Ergebnissen aufgrund unterschiedlicher Probenbeschaffenheit kommen kann. Nachteil der LLE ist jedoch ihre Komplexität, wodurch sich aufgrund zahlreicher Prozessschritte ein Kontaminationsrisiko ergibt. Zusätzlich kommt es zum Einfluss unterschiedlicher Rahmenbedingungen wie Temperaturschwankungen und dem Einfluss des Operators. Auch kommt es durch das Eindampfen des Lösungsmittels bei der Konzentrierung zu einem quantitativen Verlust der Analyten, was bei geringer Konzentration eines Analyten dazu führen kann, dass dieser bei nachfolgender Analyse nicht wiederfindbar ist. Aufgrund dieser zahlreichen Einflussmöglichkeiten ist die LLE stärkeren Schwankungen unterworfen als die SPME. Dies zeigt sich auch darin, dass bei den im Laufe dieser Arbeit durchgeführten Analysen stärkere Unterschiede innerhalb der LLE Messung auftreten.

Generell gilt die LLE als Methode der Wahl zur quantitativen, reproduzierbaren Analyse von Aromastoffen, da meist mehr Verbindungen ermittelt werden können und reproduzierbarere Ergebnisse erhalten werden. Dies ist bei den hier durchgeführten Analysen allerdings nicht eindeutig zu erkennen. Bereits bei der Betrachtung der Chromatogramme (siehe Abb. 17 und 19) ist ersichtlich, dass mit Hilfe der SPME eine bessere Trennung der Peaks erreicht wird. Die größere Effizienz der Trennleistung und eine bessere Reproduzierbarkeit der SPME-Messung zeigen sich auch bei Betrachtung der Standardabweichungen. Diese sind bei der Probenvorbereitung durch SPME durchwegs niedriger. Bei jenen Proben, die mittels SPME GC-MS ermittelt wurden, zeigt sich bei Betrachtung der MasStat®-Cluster eine eindeutig bessere Clusterung. Die unterschiedlichen Selektivitäten zeigen, dass beide Methoden keine Absolutmethoden sind, sondern in ergänzender Weise zueinander stehen. Um ein möglichst großes Spektrum unterschiedlicher Verbindungen zu ermitteln empfiehlt sich daher die Anwendung beider Methoden.

Es wäre zielführend in Zukunft auch im Falle der SPME eine Quantifizierung anhand von Standards durchzuführen, um auch mittels LLE nicht erfassbare Verbindungen zu quantifizieren und um einen besseren Vergleich der beiden Probenvorbereitungsmethoden durchführen zu können.

## **9.2 Analyse der aromarelevanten Verbindungen**

Wegen der biologischen Verwandtschaft der beiden Weinsorten, sowie der Tatsache, dass nahezu alle identifizierten Verbindungen durch Fermentations- und Lagerungsprozesse entstehen, ist davon auszugehen, dass sich die Weine eher anhand der Vinifikation als anhand der sortenrelevanten Unterschiede unterscheiden. Ester, Säuren, höhere Alkohole, Aldehyde und Ketone entstehen überwiegend während der Fermentation in Form von primären und sekundären Gärungsnebenprodukten. Der Gehalt an Estern, Säuren und höheren Alkoholen wird dabei stark von den Fermentationsbedingungen wie Temperatur und pH-Wert, sowie von der verwendeten Hefesorte beeinflusst. Eine weitere Beeinflussung der Konzentration dieser Substanzklassen entsteht bei der anschließenden Lagerung durch chemische und enzymatische Prozesse. Durch Holzfasslagerung entstehen weitere Aromastoffe wie Lactone, Phenole, Aldehyde und Furane. Da sortentypische, von der Traube stammende Aromastoffe nur in kleinen Anteilen, und dies meist in Form von Aromavorstufen im Most vorliegen, ist eine Unterscheidung der Weine rein anhand ihrer Sortenrelevanz nicht möglich. Um dies zu ermöglichen wäre ein Vergleich der Weine zweier

Sorten des selben Winzers von Vorteil, da in diesem Falle die Unterschiede, die durch die Vinifikation entstehen, deutlich reduziert, wenn auch nicht ausgeschlossen werden können.

Wie die Analysen zeigten, ist das Aroma beider Weinsorten überwiegend von Estern dominiert. Ester tragen dabei vor allem süßlich fruchtige Aspekte zum Aroma bei. Der überwiegende Anteil der identifizierten Ester sind dabei auf Ethanol basierende Ester, die sich während der Fermentation mit kurzkettigen Fettsäuren, Alkoholen oder nichtflüchtigen Säuren bilden. Die sogenannten Fruchtester, jene die einen fruchtigen Beitrag zum Aroma leisten, entstehen vor allem bei Vergärung mit *Saccharomyces* Hefen. Das Vorhandensein von Ethylhexanoat, Ethyloctanoat und Ethyldecanoat, sowie der anderen Fruchtester, lässt somit auf eine Vergärung durch *Saccharomyces* Hefen schließen. Ethyllactat, der Ester der Milchsäure, welcher vor allem in der Probe HEI im Vergleich zu den anderen Weinen in sehr hoher Konzentration vorkommt, lässt vermuten, dass dieser Wein einer extensiven malolaktischen Fermentation unterzogen wurde, da sich Ethyllactat, bei der Alterung langsam aus Milchsäure und Ethanol bildet. Auffällig bei Betrachtung der Substanzklasse der Ester ist, dass die Konzentration der Vanillate, welche vermutlich als Produkte der Holzfasllagerung hervorgehen, bei den Weinen der Sorte Blaufränkisch durchgehend höher ist als bei Weinen der Sorte Zweigelt. Generell ist die Holzfasllagerung für Vanille-, Holz- und Raucharomen im Wein verantwortlich. Da sich beide Sorten gut für einen Holzfassausbau eignen, ist anzunehmen, dass die Verbindungen tatsächlich vom Einfluss des Holzes stammen. Auch die Konzentrationen der Verbindungen 4-Hydroxymzimtsäureethylester, sowie des Aldehyds Vanillin, welche ebenfalls Produkte der Holzfassreifung sind, und in den Weinen der Sorte Blaufränkisch höher sind, lässt eine längere Reifungsdauer der Blaufränkisch-Weine im Holzfass vermuten. Vor allem Hydroxymzimtsäureester ist ein Indikator für den Einsatz von Eichenholz bei der Fassreifung. Auch die phenolischen Verbindungen Guaiacol, 4-Ethylphenol, 4-Vinylphenol, 4-Vinylguaiacol und Syringol, ebenfalls Indikatoren für den Ausbau der Weine in Holzfässern, weisen bei den Blaufränkisch-Weinen höhere Konzentrationen auf als bei den Zweigeltproben. Dies bestätigt die obige Vermutung. Auffällig ist allerdings die extrem hohe Konzentration an 4-Vinylphenol beim Zweigelt des Weingutes Schützenhof. Vinyl- und Ethylphenole sind Derivate von Hydroxycinnamaten, die durch mikrobielle Metabolisierung bei Holzfassausbau entstehen. Da sowohl 4-Hydroxymzimtsäureethylester als auch Vinyl- und Ethylphenole in den Weinen bestimmt wurden, ist anzunehmen, dass solch eine Metabolisierungsreaktion stattgefunden hat. Da sich Trends bezüglich der Konzentrationen nur zwischen den Sorten und nicht innerhalb der Weine einer Sorte feststellen lassen, deutet dies auf eine sortenrelevante Eigenschaft hin.

Generell auffällig ist, dass die Weine der Sorte Blaufränkisch bei sehr vielen Verbindungen höhere Konzentrationen aufweisen als die Weine der Sorte Zweigelt. Dies trifft vor allem auf die Substanzklasse der Säuren zu. Ausnahme bildet hier nur der Zweigelt des Weingutes Feiler-Artinger, der bei allen identifizierten Säuren eher den Konzentrationswerten der Blaufränkisch-Weine entspricht, als jenen der Zweigelt-Weine. Dies zeigt sich auch darin, dass dies der einzige Zweigelt ist, der die Verbindungen 2-Furancarboxylsäure und 4-Hydroxymethylsäure enthält, welche sonst nur in Blaufränkischproben nachgewiesen werden konnten. Ein weiterer Trend ist bei der Probe des Weingutes Josef Pöckl ersichtlich. Dieser Wein weist bei allen identifizierten Säuren den niedrigsten Konzentrationswert auf. Betrachtet man die Verbindung Essigsäure, welche auf die Anwesenheit von Essigsäurebakterien schließen lässt, so zeigt sich, dass die Zweigeltproben JP und HEI die niedrigsten Konzentrationswerte aufweisen. Nachdem beide Weine aus dem Anbaugebiet Neusiedlersee stammen, könnte dies auch ein Hinweis für eine Unterscheidung hinsichtlich der Anbaugebiete sein. Da dies jedoch für die anderen Verbindungen nicht zutrifft und keine weiteren Weine des selben Anbaugebietes zur Verfügung standen, würden zur Bestätigung dieser Vermutung weitere Analysen mit anderen Weinen aus diesem Anbaugebiet erforderlich sein.

Die vorkommenden Alkohole und Aldehyde entstehen überwiegend während der Fermentation als Sekundärmetabolite des Aminosäurestoffwechsels der Hefen, durch Transaminierung, Decarboxylierung und anschließende Reduktion der Aminosäuren. Die Konzentrationen in denen Alkohole und Aldehyde vorliegen sind somit stark von den Fermentationsbedingungen beeinflusst. So führen ein erhöhter pH-Wert, sowie bestimmte Hefesorten wie *Kloeckera* und *Hanseniaspora* zu einem erhöhten Gehalt an höheren Alkoholen. Das Vorhandensein von Stickstoffverbindungen im Traubenmost führt dagegen zu einem geringeren Aminosäureabbau der Hefen und in weiterer Folge zu einer geringeren Alkoholproduktion. Betrachtet man nun die Konzentrationen der ermittelten Alkohole, so zeigt sich generell ein eher ausgeglichenes Verhältnis zwischen den Sorten Blaufränkisch und Zweigelt, auch wenn die Weine der Sorte Blaufränkisch vor allem bei den Verbindungen Isoamylalkohol, Isobutanol und 2-Phenylethylalkohol gegenüber den Weinen der Sorte Zweigelt leicht erhöhte Konzentrationen aufweisen. Dies stellt eigentlich einen Gegensatz dar, da Isobutanol und Isoamylalkohol, einen stechenden, eher muffigen Charakter hinterlassen, 2-Phenylethanol hingegen für das blumige Aroma verantwortlich ist. Andererseits kann dies wiederum zu einem ausgeglichenen Aroma führen, da sich die positiven und die negativen Effekte gegenseitig aufheben. Einzig der Blaufränkisch des Weingutes Prieler sticht hervor, indem er bei nahezu allen Alkoholen die höchsten Konzentrationen aufweist. Vor allem die Konzentration an Isobutanol, Isoamylalkohol und 2-

Phenylethylalkohol sind hier gegenüber den anderen Proben stark erhöht. Auffällig ist auch die extrem hohe Konzentration an 2,3-Butandiol in der Probe JP, die um ein Vielfaches höher ist als die Konzentrationen aller anderen Proben. Da 2,3-Butandiol durch die Reduktion des Ketons Acetoin, welches ein Produkt der malolaktischen Fermentation ist, entsteht, lässt dies auf eine ausgeprägte malolaktische Fermentation bzw. eine hohe bakterielle Aktivität während der malolaktischen Fermentation schließen. Eine Sonderstellung bei den Alkoholen übt die Verbindung Methionol aus, welche die einzige quantifizierte Schwefelverbindung ist. Diese entsteht durch die Verwertung der Aminosäure Methionin durch Mikroorganismen, vor allem Hefen. Somit unterliegt diese Verbindung wieder stark den Fermentationsbedingungen, wodurch sich Unterschiede anhand der Vinifikation ergeben.

Bezüglich der Aldehyde zeigt sich, dass die Blaufränkisch-Weine durchgehend eine höhere Konzentration aufweisen als die Zweigeltproben. Dies ist insofern nicht verwunderlich, da vor allem Verbindungen wie Vanillin oder Benzaldehyd von der Holzfasslagerung abstammen und dies - wie bereits erwähnt - in den Blaufränkischproben einen größeren Einfluss ausübt als in den Zweigeltproben. Einen Ausreißer stellt hierbei nur die Verbindung Vanillin dar, bei der die Probe SH die dritthöchste Konzentration erreicht und somit eher den Konzentrationen der Blaufränkischproben entspricht. Die Verbindung Furfural entstammt vermutlich ebenfalls dem Holzfassausbau, da diese Verbindung durch die Maillardreaktion, die bei thermischer Behandlung stattfindet, gebildet wird. Eine solche thermische Behandlung erfolgt bei der Röstung des Eichenholzes für die Fassproduktion. In weiterer Folge entsteht aus Furfural über Disproportionierung Furfurylalkohol und 2-Furancarboxylsäure; Verbindungen, die ebenfalls in den Proben analysiert wurden, und dieser Reaktion entstammen dürften.

Bei den Aldehyden ergeben sich auch die größten Schwankungen innerhalb der einzelnen Proben und Sorten. Dies liegt vermutlich daran, dass Aldehyde leicht flüchtig sind und in geringen Konzentrationen vorliegen, wodurch es vermutlich vor allem bei der Flüssig-Flüssig Extraktion zu einem Analytenverlust gekommen sein dürfte, und einige Verbindungen in manchen Proben nicht detektiert wurden. Dies bedeutet allerdings nicht, dass diese Verbindungen in diesen Proben nicht vorhanden sind, sondern, dass sie eventuell nur unter dem Detektionslimit vorliegen.

Die ermittelten Ketone Diacetyl (2,3-Butandion) und Acetoin (3-Hydroxy-2-butanon) stammen aus der malolaktischen Gärung, bei der sie als Zwischenprodukte des Stoffwechsels von Milchsäurebakterien der Klasse der *Bacilli* gebildet werden. Während Diacetyl durch eine oxidative Decarboxylierungsreaktion aus Acetolactat entsteht, bildet sich Acetoin entweder durch die enzymatische, nicht oxidative Vergärung von Kohlehydraten über Acetaldehyd

oder durch den Abbau von Diacetyl. Die durchwegs deutlich höheren Konzentrationen an Acetoin in allen Proben zeigen, dass vermutlich der Großteil des in den Weinen vorhandenen Diacetyls zu Acetoin abgebaut wurde. Eine Ausnahme stellt hier allerdings die Probe ET dar, bei der der Gehalt an Acetoin nur geringfügig über jenem von Diacetyl liegt. Die Probe BJ sticht hingegen heraus, da sie bei beiden Verbindungen nahezu die höchsten Konzentrationen aufweist, was bei keiner anderen Weinprobe der Fall ist. Dies deutet auf eine ausgeprägte malolaktische Fermentation hin. Das dritte identifizierte Keton Acetovanillon hingegen hat eine strukturelle Ähnlichkeit mit der Verbindung Guaiacol und zählt zu den Verwandten des Vanillins, wodurch diese Verbindung ebenfalls dem Holzfassausbau zuzuschreiben ist. Auch die Tatsache, dass Acetovanillon in größeren Mengen in Weinen der Sorte Blaufränkisch vorkommt, korreliert mit den anderen vom Holzeinfluss herrührenden Verbindungen.

Ebenfalls vom Holzfassausbau stammt die Verbindung z-Eichenlacton, welche die einzige Verbindung ist, die bei den Proben der Sorte Zweigelt in höheren Konzentrationen vorkommt als bei den Proben der Sorte Blaufränkisch. Eichenlacton wird dabei aus dem Eichenholz extrahiert, was auf die Reifung der Zweigelt-Weine in Barriquefässern hindeutet, welche laut Erzeugerangaben auch stattfand. Die extrem hohe Konzentration an Eichenlacton im Zweigelt des Weingutes Josef Pöckel dürfte dabei eindeutig auf die Vinifikation zurückzuführen sein, da keine andere Probe auch nur eine annähernd so hohe Konzentration an Eichenlacton enthält. Das zweite identifizierte Lacton  $\gamma$ -Butyrolacton entsteht hingegen bei der Fermentation durch innere Veresterung von  $\gamma$ -Hydroxybutansäure. Die durchwegs höhere Konzentration in den Blaufränkischproben ist hier eher ungewöhnlich, da diese Verbindung üblicherweise in Zweigelt-Weinen in höheren Konzentrationen vorliegt. Dies dürfte allerdings damit zu erklären sein, dass die Blaufränkisch-Weine des Jahrganges 2006 generell extraktreicher sind als die Zweigelt-Weine.

Eine weitere interessante Verbindungsklasse ist jene der Terpene. Da diese von der Fermentation unbeeinflusst bleiben und direkt aus der Traube stammen, dienen sie als Indikatoren für sortenrelevante Unterschiede. Die Terpene wurden allerdings nur mit Hilfe der SPME Messung identifiziert. Daher konnte keine Quantifizierung durchgeführt werden. Anhand der Areas lässt sich jedoch grob abschätzen welche Terpene in größeren und kleineren Konzentrationen vorliegen. Generell konnten nur sehr wenige terpenoide Verbindungen, welche zu einem blumig floralen Aroma beitragen, bestimmt werden. Grund dafür ist, dass sich der Gehalt der Terpene während der Lagerung verändert und speziell durch Oxidationsprozesse verringert wird. Eine weitere Möglichkeit für den Verlust an Terpenen ist eine interne Umlagerung zu Lactonen oder Ketonen, welche nach langer



Lagerzeit stattfinden kann. Da in einigen Weinen bei der sensorischen Beurteilung eindeutige Oxidationsaromen festgestellt wurden ist somit die geringe Anzahl der terpenoiden Verbindungen, die allgemein nur in geringen Konzentrationen vorliegen, nicht verwunderlich. Ein weiteres Anzeichen für stattgefundenen oxidativen Terpenabbau ist das Vorhandensein von cis-Linalooloxid, welches sich aus Linalool gebildet hat. Bei langen Lagerzeiten werden Monoterpenalkohole, zu denen auch Linalool gehört, durch Terpenoxide ersetzt.

Vergleicht man nun die Konzentrationswerte mit den Daten der Jahre 2004 und 2005, so ist kein eindeutiger Trend bezüglich höherer oder niedrigerer Konzentration hinsichtlich der einzelnen Substanzklassen zu erkennen. Bei der Betrachtung der einzelnen Verbindungen und deren Konzentrationen ist es somit schwer, jahrgangs- oder sortenbezogene Unterschiede festzustellen. Für die Feststellung dieser Unterschiede sei auf die multivariate Datenauswertung verwiesen.

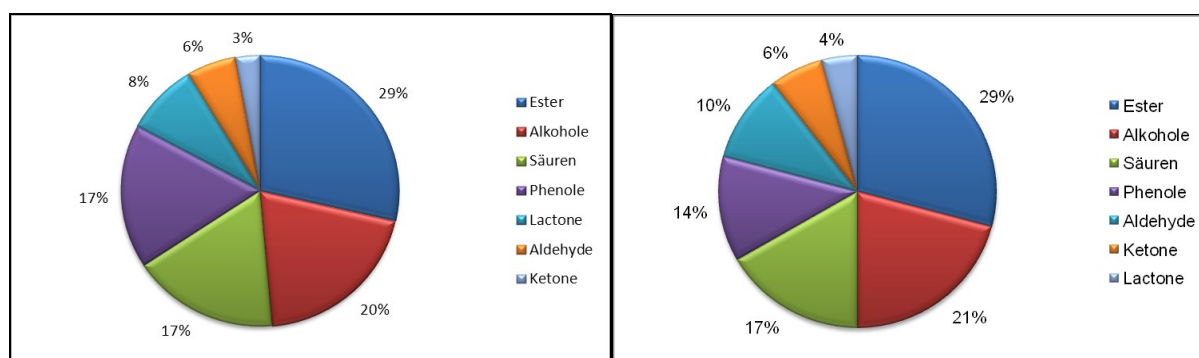
### **9.3 Analyse der aromarelevanten Verbindungen mittels *Detection Frequency***

Ziel der Detection Frequency war es, jene Aromastoffe zu ermitteln, die den größten Einfluss auf das Aroma und das Bouquet der jeweiligen Weine haben. Vorwegzunehmen ist jedoch, dass es sich bei der Detection Frequency um keine Absolutmethode handelt, sondern, dass die subjektiven Eindrücke der jeweiligen Testpersonen zu dem erhaltenen Ergebnis führen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die erhaltenen Daten von der Tagesverfassung der Prüfpersonen abhängig sind. Aufgrund der Durchführung der Schnüffelanalysen an verschiedenen Tagen müssen Unregelmäßigkeiten hinsichtlich der Verfassung der Prüfer in Kauf genommen werden. Zusätzlich könnte es zu einer Verringerung der Wahrnehmung gegen Ende des Laufes gekommen sein, da jeder Lauf eine Dauer von 18 Minuten aufwies, und bei einer langen Schnüffeldauer häufig mit einem Abfall der Konzentration der Panelmitglieder zu rechnen ist. Des Weiteren kann nicht garantiert werden, dass der von den jeweiligen Personen wahrgenommene Geruch tatsächlich von den von der Säule eluierenden Verbindungen stammt oder aber bloß Einbildung ist. Dies ist meist dann der Fall, wenn die jeweilige Verbindung nur von einer Person ermittelt wurde. Ein weiteres Problem ergibt sich dadurch, dass manche Geruchseindrücke sehr lange andauern und es diesbezüglich zu einer Überlagerung zweier Geruchseindrücke kommt, wodurch der schwächere Eindruck nicht wahrgenommen wird. Am Beispiel der 2-Methylbutansäure und der 3-Methylbutansäure konnte auch festgestellt werden, dass diese Geruchseindrücke

ineinander übergehen. Aufgrund der rasch hintereinander erfolgenden Eluation und der ähnlichen, für viele Tester als schweißig empfundenen Geruchseindrücke dieser beiden Verbindungen (2-Methylbutansäure: Käse, süß; 3-Methylbutansäure: süß, sauer, ranzig) war es für einen Großteil der Testpersonen schwierig diese Verbindungen zu trennen. Die erhaltenen Ergebnisse für diese beiden Verbindungen dürften somit stark von der jeweiligen anderen Verbindung beeinflusst sein.

Betrachtet man nun die Liste der von den Prüfpersonen wahrgenommenen Geruchseindrücke, so ist zu erkennen, dass etliche Eindrücke nicht von allen Personen, manche sogar nur von einer Person wahrgenommen wurden. Neben den bereits angeführten Gründen wäre es möglich, dass aufgrund der Verdünnung der Proben von 1:40, die Konzentrationen der Verbindungen bereits unter dem Schwellenwert der jeweiligen Tester liegen und somit von diesen nicht wahrgenommen werden konnten. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass aufgrund der Atemfrequenz der Prüfer nicht alle Verbindungen erkannt werden konnten, da manche Verbindungen, vor allem jene mit kurzen Geruchseindrücken eventuell zum Zeitpunkt des Ausatmens eluierten. Einerseits lässt sich aufgrund eines variierenden Panels kein einheitlicher Vergleich aller Proben einer Person durchführen, andererseits führt ein variierendes Panel zu einer größeren Vielfalt und einer besseren Objektivität.

Vergleicht man die prozentuelle Verteilung der Verbindungen, die mittels Detection Frequency ermittelt wurden mit jenen der mittels LLE GC-MS Messung ermittelten, so zeigt sich, dass diese nahezu ident ist. Die Detection Frequency zeigt somit, dass das rein analytisch ermittelte Profil der Weine mit dem sensorisch ermittelten übereinstimmt und die Detection Frequency dieses Ergebnis nur noch bestätigt.



**Abbildung 66: Vergleich der prozentuellen Verteilung der Substanzklassen durch Probenvorbereitung mittels LLE (links) und SPME (rechts)**

An den Olfaktogrammen der einzelnen Proben lässt sich die unterschiedliche Relevanz der aromaaktiven Verbindungen erkennen. Jene Verbindungen, die den größten Einfluss auf den

jeweiligen Wein ausüben, sind in den Aromabäumen veranschaulicht. Vor allem die Verbindungen Isoamylalkohol, 3-Methylbutansäure und 2-Phenylethanol üben sowohl auf Weine der Sorte Blaufränkisch, als auch auf Weine der Sorte Zweigelt einen großen Einfluss aus. Diese Verbindungen können somit für beide Weinsorten als sortentypisch bezeichnet werden. Auffällig ist, dass die Sorte Blaufränkisch überwiegend durch Verbindungen wie Syringol, Acetoin und Methional charakterisiert wird, die eher dumpfe Geruchseindrücke hinterlassen. Die Zweigeltproben zeigen hingegen ein eher fruchtiges Bouquet, welches vorwiegend von Estern geprägt wird. Einzige Ausnahme bildet hier Ethylbutanoat, das überwiegend zur Fruchtnote bei den Blaufränkisch-Weinen beiträgt. Die Tatsache, dass die Sorte Zweigelt ein fruchtigeres Bouquet als die Blaufränkisch-Weine aufweist, deckt sich auch mit der sensorischen Analyse der Weine, in der die Zweigelt-Weine durchwegs als fruchtiger als die Blaufränkisch-Weine beschrieben wurden. Ein interessantes Ergebnis liefert auch die Verbindung  $\alpha$ -Eichenlacton, welche im Blaufränkisch des Weingutes Ernst Triebaumer als charakteristische Aromakomponente ermittelt wurde, obwohl ein Vergleich mit der massenspektrometrischen Analyse zeigt, dass Eichenlacton in wesentlich größeren Mengen in den Zweigeltproben vorliegt. Aufgrund des großen Einflusses der Fruchtnoten in den Zweigeltproben dürfte diese Verbindung in den Hintergrund gedrängt worden sein, wogegen bei den Blaufränkischproben die holzig, dumpfen Noten dominieren und diese Verbindung somit größere Bedeutung erlangt.

Um die Charakteristika besser bestimmen zu können wäre eine Kombination von Detection Frequency und Verdünnungsanalyse sinnvoll. Auf dies wurde jedoch wegen des erheblichen Mehraufwandes verzichtet.

#### **9.4 Analyse der Bestimmung des Anthocyanmusters**

Die Anthocyane, die in monomerer und polymerer Form vorliegen, sowie deren Verteilung, sind für die rote Färbung des Weines verantwortlich. Da die Anthocyane aus der Traube bzw. aus der Traubenhaut extrahiert werden und nicht erst, wie dies bei einem Großteil der Aromastoffe der Fall ist, während der Fermentation entstehen, ist die Bestimmung des Anthocyanmusters ein aussagekräftiger Parameter zur sortenspezifischen Unterscheidung der Rebsorten. Die ermittelten Anthocyane bestehen aus freien Anthocyanen, acetylierten Anthocyanen und coumarylierten Anthocyanen. Bei den acetylierten und coumarylierten Anthocyanen handelt es sich um veresterte Anthocyane, deren Veresterung während der Fermentation durch Reaktion des gebundenen Zuckermoleküls stattfindet. Die Verteilung der Anthocyane, also der relative Anteil der einzelnen Anthocyane, ist ein Charakteristikum für

jede Rebsorte. Anhand der Mengenverhältnisse der einzelnen Anthocyane zueinander ist eine Zuordnung der Weine möglich. Dazu wird vor allem das Verhältnis von acetylierten zu coumarylierten Anthocyanen herangezogen. Wie in den Abbildungen 33 und 34 zu erkennen ist, sind die Anteile der acetylierten und coumarylierten Anthocyane, sowie deren Verhältnisse zueinander bei den Weinen der Sorte Zweigelt höher. Dies ist ein typisches Charakteristikum für Zweigelt-Weine im Gegensatz zu Blaufränkisch-Weinen. Die höchsten Werte erreichen hierbei die Proben FA und JP. Einen Ausreißer bildet die Zweigeltprobe des Weingutes Schützenhof, die anhand des Verhältnisses von acetylierten zu coumarylierten Anthocyanen eher den Weinen der Sorte Blaufränkisch zuzuschreiben ist. Generell ist bei beiden Sorten der Anteil der acetylierten und coumarylierten Anthocyane im Vergleich zu den freien Anthocyanen verschwindend gering. Dies ist ein Charakteristikum beider Sorten, das sich aus der biologischen Verwandtschaft dieser Sorten ergibt. Betrachtet man die Konzentrationen aller Anthocyane im Einzelnen, so sticht Malvidin-3-glucosid hervor. Die wesentlich höhere Konzentration ist dadurch begründet, dass Malvidin-3-glucosid das mengenmäßig häufigste Anthocyan der Traubenhaut ist.

Ein Vergleich der Anthocyankonzentration der verschiedenen Jahrgänge untereinander erweist sich als äußerst schwierig, weil sich einerseits ihre Zusammensetzung ständig ändert und andererseits ein altersbedingter Abbau der Anthocyane erfolgt. Da bei den einzelnen Jahrgängen unterschiedlich viel Zeit zwischen Produktion und Messung vergangen ist, ist ein Vergleich somit nicht aussagekräftig. Im Zuge der Weinalterung kommt es zu einer Polymerisierung der in jungen Weinen überwiegend in monomerer Form vorliegenden Anthocyane. Zur Polymerisierung untereinander oder mit anderen Gerbstoffen kommt es aufgrund eines Teilverlustes des Zuckermoleküls, welches dafür verantwortlich ist das Anthocyan in Lösung zu halten. Der Grad der Polymerisierung ist dabei von der Art der Anthocyane abhängig und fällt für die einzelnen Anthocyane unterschiedlich aus. Weil die Aufnahme des Anthocyanpektrums eine Momentaufnahme der Verteilung ist, lässt sich keine jahresbezogene Aussage treffen. Dennoch ist der Trend erkennbar, dass der Anteil der freien Anthocyane in den Jahrgängen 2004 und 2005 geringfügig höher ist als 2006. Dies lässt sich eventuell damit erklären, dass bei dem Jahrgang 2006 die längste Zeit zwischen Produktion und Messung vergangen ist und die freien Anthocyane im Laufe der Zeit am schnellsten abgebaut wurden. Da auch die klimatischen Bedingungen einen starken Einfluss auf die Anthocyanbildung in den Trauben haben, könnte dies ebenfalls ein Grund für die unterschiedlichen Ergebnisse sein.

## 9.5 UV-Vis-Spektroskopie

Neben der Bestimmung charakteristischer Parameter wie der Farbdichte, des Farbtons, des Phenolgehaltes und des chemischen Alters ist die UV-Vis-Spektroskopie eine alternative Methode zur Bestimmung des Anthocyangehaltes. Der gemessene Wert sollte allerdings nur als Richtwert betrachtet werden, da bei der Bestimmung der Anthocyankonzentration mittels UV-Vis-Spektroskopie Korrekturfaktoren in die Berechnung miteinbezogen werden, wodurch nur eine annähernde Berechnung und keine exakte Bestimmung erfolgt. Ein direkter Vergleich mit der HPLC Messung ist allerdings nicht möglich, da mit dieser nur die in den Ergebnissen erwähnten Vertreter der Anthocyane, mittels UV-Vis-Messung aber alle Anthocyane erfasst wurden. Die geringere Gesamtkonzentration der Anthocyane bei der HPLC Messung ist daher leicht zu erklären.

Betrachtet man die ermittelten Parameter, so sind eindeutige Alterungserscheinungen der Weine erkennbar. Die Farbdichte ist von der Menge der Farbpigmente abhängig und sollte für Rotweine einen Wert über 3,5 aufweisen. Mit Werten von acht bis neun liegen alle Weine deutlich über diesem Wert. Je mehr Farbpigmente vorhanden sind, umso dunkler ist der Wein. Dies korreliert mit der Probe JP, die den höchsten Wert der Farbdichte erreicht und optisch eindeutig am dunkelsten erscheint. Generell weisen die Weine der Sorte Zweigelt eine höhere Farbdichte auf als Weine der Sorte Blaufränkisch. Obwohl eine hohe Farbdichte für dunkle Weine charakteristisch ist, können daraus keine Rückschlüsse auf den Farbton gezogen werden, da der Farbton stark von der Alterung des Weines beeinflusst wird. Zwar kommt es auch bei der Farbdichte im Zuge der Alterung zu einer Abnahme der Pigmente, durch alterungsbedingt einsetzende Oxidation steigen diese jedoch wieder an. Junge Weine erreichen einen typischen Farbton von 0,5, wogegen gealterte Weine einen Wert von 1 aufweisen. Für die Weinproben des Jahrganges 2006 wurden Farbwerte von 0,69 bis 0,92 ermittelt, was eindeutig auf Alterungsprozesse hindeutet. Im Zuge der Alterung kommt es zu einer Abnahme des Rottones und zu einer Zunahme des Gelbtones, wodurch es zu einer Zunahme der Extinktion bei 420 nm kommt. Dass dennoch ein gewisser Zusammenhang zwischen Farbdichte und Farbton vorliegt, zeigt sich bei einem Vergleich der Daten mit denen der Jahrgänge 2004 und 2005. Der Jahrgang 2006, bei dem die längste Zeit zwischen Produktion und Messung vergangen ist, zeigt die höchsten Farbtonwerte und die geringsten Farbdichtewerte. Für den Jahrgang 2004, bei dem zwischen Herstellung und Messung das kürzeste Zeitintervall liegt, verhält es sich umgekehrt.

Bei den Werten für  $\alpha$  und  $\alpha'$  lässt sich kein Trend bezüglich der Sorten oder der Jahrgänge feststellen. Das Verhältnis der beiden Werte zueinander gibt jedoch Aufschluss über das Ausmaß des  $\text{SO}_2$ -Zusatzes während der Fermentation. Das  $\text{SO}_2$  dient dabei als

Oxidationsschutz und hat eine antimikrobielle Wirkung. Bei einem Vergleich der Jahrgänge zeigt sich, dass durchschnittlich zwischen 1 und 4 mg/l freies SO<sub>2</sub> in den Weinen enthalten ist. Nur der Jahrgang 2006 zeigt einige Ausreißer nach oben. Vor allem die extrem hohen Konzentrationen in den Proben IBY und HEI erscheinen nicht realistisch und würden sich für eine erneute Messung empfehlen. Generell zeigt sich der Trend, dass Weinen der Sorte Zweigelt weniger Schwefel zugesetzt wird, als Weinen der Sorte Blaufränkisch. Dies würde darauf hindeuten, dass Blaufränkisch-Weine gegenüber Zweigelt-Weinen etwas oxidationsstabiler sind. Das steht jedoch im Widerspruch zu den Aussagen der sensorischen Beurteilung der Weine, bei der bei den Blaufränkischproben des Jahrganges 2006 eine stärkere Oxidationscharakteristik wahrgenommen wurde als bei den Zweigeltproben.

Sowohl die Gesamtkonzentration der Anthocyane, als auch die Konzentration der ionisierten Anthocyane sollte wie bereits erwähnt nur als Richtwert dienen und kann nicht als exakte Aussage betrachtet werden. Bei den Proben des Jahrganges 2006 sind extreme Schwankungen erkennbar. Ein sortencharakteristischer Trend kann nicht festgestellt werden, es zeigt sich jedoch eine Korrelation zwischen dem Anthocyangehalt und der Farbdichte. Dies stimmt mit der Tatsache überein, dass die Farbdichte von der Menge der Farbpigmente, die überwiegend aus Anthocyanen bestehen, abhängig ist.

Der Phenolgehalt der Weine ist stark vom Reifegrad der Trauben und der Herstellung abhängig. Vor allem durch Lagerung in Barriquefässern kommt es zu einer erhöhten Extraktion an Phenolen. Die Proben des Jahrganges 2006 zeigen eine ausgeglichene Verteilung der Phenole. Ausnahmen bilden nur die Proben ET und JP, die erhöhte Werte aufweisen. Vor allem die Probe JP zeigt Anzeichen für einen extensiven Barriqueausbau. Dies korreliert auch mit der extrem hohen Konzentration an Eichenlacton dieser Probe bei der LLE GC-MS Messung, welche ebenfalls dem Barriqueausbau zuzuordnen ist. Vergleicht man die verschiedenen Jahrgänge miteinander, zeigt sich der höchste Phenolgehalt in den Proben des Jahrganges 2004, der niedrigste in den Proben des Jahrganges 2005. Da anzunehmen ist, dass die Vinifikation der selben Proben der einzelnen Jahrgänge ähnlich erfolgte, dürfte dies auf den unterschiedlichen Phenolgehalt der Trauben und somit auf die klimatischen Bedingungen zurückzuführen sein.

Anhand des Vergleiches des chemischen Alters mit den Daten der Jahrgänge 2004 und 2005 ist eindeutig festzustellen, dass bei den Messungen unterschiedlich viel Zeit zwischen der Produktion der Weine und der Messung der UV-Vis-Spektren vergangen ist. Um einen aussagekräftigen Vergleich durchführen zu können, wurden stichprobenartig Weine des Jahrganges 2004 und 2005 zeitgleich mit den Proben des Jahrganges 2006 vermessen. Wie aus Tabelle 68 zu entnehmen ist zeigt sich eine eindeutige Alterung der Weine im Laufe der

Lagerdauer. Die einzige Ausnahme bildet hierbei der Blaufränkisch des Weingutes Wellanschitz, bei dem der Jahrgang 2006 ein höheres chemisches Alter aufweist als der Jahrgang 2004. Dies korreliert mit den Aussagen der sensorischen Messung, in denen diese Probe durchwegs als oxidiert bezeichnet wurde. Diese Oxidation kann somit eindeutig Alterungsprozessen zugeordnet werden, wobei die extreme Alterung dieser Probe vermutlich auf mikrobiellen Verderb zurückzuführen ist.

## 9.6 Alcolyzer<sup>®</sup>

Alle mittels des Alcolyzers<sup>®</sup> bestimmten Parameter beziehen sich auf eine Temperatur von 20°C. Bei abweichenden Temperaturen haben die ermittelten Zahlenwerte keine Gültigkeit. Bei Betrachtung der bestimmten Alkoholgehalte (%V/V) wurde festgestellt, dass diese um bis zu 0,7% von den auf den Etiketten deklarierten Angaben abweichen. Die geringste Abweichung weisen dabei die Zweigeltproben der Weingüter Paul Kerschbaum und Schützenhof mit einer Abweichung von 0,1% auf. Die höchsten Abweichungen von je 0,7% zeigen die Blaufränkischproben der Weingüter Wachter-Wiesler und Iby. Die Abweichungen dürften aufgrund nicht identischer experimenteller Bedingungen und einer exakteren Bestimmung des Alkoholgehaltes zustande gekommen sein. Ein anderer Grund wäre, dass der Alcolyzer nicht exakt geeicht war, da vor der Messung zwar eine Justierung des Gerätes, jedoch keine Kalibrierung mit Standardlösungen durchgeführt wurde. Falls dies Auswirkungen auf die ermittelten Alkoholgehalte hatte, trifft dies auch auf alle anderen Messergebnisse zu. Generell lässt sich der Trend erkennen, dass sowohl der Alkoholgehalt, der Gesamtextrakt ( $E_{\text{total}}$ ), als auch die Klosterneuburger Mostwaage (KMW) bei den Weinen der Sorte Blaufränkisch geringfügig höhere Werte aufweisen, als bei den Weinen der Sorte Zweigelt. Dies ist auch dadurch begründet, dass ein Zusammenhang zwischen der relativen Dichte, dem Alkoholgehalt und dem Gesamtextrakt, welcher wiederum in Zusammenhang mit der Mostwaage steht, besteht. Die Gesamtextrakt ist das Maß für den Anteil aller gelösten, nicht flüchtigen Bestandteile im Most, wie Zucker, nicht flüchtige Säuren, kleine Mengen an Pektinen, Phenolen, Proteinen und Mineralien. Der Zusammenhang der KMW mit dem Gesamtextrakt ist dadurch gegeben, dass die KMW den Anteil der reduzierenden Zucker am Gesamtextrakt darstellt. Dieser Anteil beträgt meist zwischen 80 und 90 Prozent des Gesamtextraktes. Des Weiteren können aus der KMW Rückschlüsse auf den Alkoholgehalt getroffen werden, wobei als Richtwert gilt, dass 20° KMW einem Alkoholgehalt von 13 bis 14% Prozent entsprechen. Allerdings sollte eine Ableitung des Gesamtextraktes oder des Alkoholgehaltes aus der Klosterneuburger Mostwaage nur mit Vorbehalt erfolgen, da der Anteil der Nichtzuckerstoffe im Most relativ großen Schwankungen unterliegt. Dies

zeigt sich auch in der Betrachtung des Gesamtextraktes im Vergleich zur KMW der durchgeführten Messungen, wo deutliche Unterschiede des Anteiles an Nichtzuckerstoffen im Extrakt festzustellen sind. Es empfiehlt sich daher die Messung aller erwünschten Parameter durchzuführen anstatt diese aus anderen Parametern abzuleiten.

Vergleicht man die Daten mit jenen der Jahrgänge 2004, zeigt sich, dass Alkoholgehalt, Gesamtextrakt und Klosterneuburger Mostwaage bei den Proben des Jahrganges 2004 die höchsten Werte und bei den Proben des Jahrganges 2005 die niedrigsten Werte aufweisen. Da der Anteil der löslichen Feststoffe, die den Gehalt des Gesamtextraktes beeinflussen, stark von der Temperatur und dem Wasserhaushalt der Rebe anhängig ist, lassen sich die jahrgangsbezogenen Unterschiede auf die klimatischen Bedingungen des jeweiligen Jahrganges zurückführen.

## **9.7 Sensorische Untersuchung der Weine**

Die sensorische Untersuchung der Weine unterliegt wie die Detection Frequency stark den Einflüssen der jeweiligen Panelisten. Ob zwei Weine von den Panelisten eindeutig unterschieden werden können ist dabei stark von äußeren Einflüssen, wie Tagesverfassung, Stress oder Konzentrationseinflüssen der Prüfpersonen abhängig. Die Beschreibungen zur Charakterisierung sind dabei stark vom persönlichen Geschmack der Prüfpersonen abhängig. Dies zeigt sich auch darin, dass viele widersprüchliche Aussagen erhalten wurden. So wurde ein hoher Tanningehalt oder Holzaromen von einigen Personen als angenehm, von anderen als äußerst unangenehm beschrieben. Die Charakterisierung der Weine erfolgte dementsprechenden anhand jener Attribute, die mehrmals von verschiedenen Prüfpersonen angeführt wurden.

Anhand der eindeutigen Unterscheidung aller Proben innerhalb einer Sorte zeigt sich der große Einfluss der Vinifikation. Würde die Unterscheidung rein aufgrund sortenspezifischer Charakteristika erfolgen, sollten die einzelnen Proben einer Sorte untereinander nicht, bzw. aufgrund klimatischer Einflüsse, nur schwer zu unterscheiden sein. Bei Betrachtung der Signifikanzniveaus zeigt sich, dass die Weine der Sorte Zweigelt untereinander besser zu unterscheiden waren als die Weine der Sorte Blaufränkisch. Dies deutet auf größere Einflüsse der Vinifikation bei den Zweigelt-Weinen hin. Bei beiden Sorten sticht jeweils eine Probe heraus, die sich von allen anderen Proben mit sehr hoher Signifikanz unterscheidet. Bei den Zweigelt-Weinen ist dies die Probe JP, bei den Blaufränkisch-Weinen die Probe WE. Die Unterscheidung der Probe JP gegenüber den anderen Zweigelt-Weinen dürfte aufgrund des extrem dunkelbeerigen Aromas, sowie der Vanillenoten erfolgt sein. Die Probe WE



hingegen wurde eindeutig von den anderen Blaufränkischproben unterschieden, da diese Probe extreme Oxidationserscheinungen aufwies, welche von allen Panelisten eindeutig als solche festgestellt wurden.

Im Allgemeinen stimmen die Charakterisierungen der Weine hinsichtlich ihrer Fruchtigkeit und ihres Holzaromas mit den Daten der chemischen Analyse überein. Allerdings haben die unterschiedlichen Konzentrationen der einzelnen Aromaverbindungen nicht überall einen Einfluss auf die sensorische Unterscheidbarkeit. Besonders auffällig ist dies bei der Probe IBY die als schweißig charakterisiert wurde, bei der aber die als schweißig geltenden Verbindungen wie 2-Methylbutansäure, 3-Methylbutansäure oder Isoamylalkohol im Gegensatz zu den anderen Weinen keine erhöhten Werte aufweisen. Ebenso verhält es sich bei der Probe PRI, deren Hauptcharakteristik der hohe Säureanteil ist, wobei allerdings keine wesentlich erhöhten Säurekonzentrationen, insbesondere der Essigsäure vorliegen. Man kann davon ausgehen, dass hier vor allem die Wechselwirkungen, der einzelnen Aromastoffe, die mit Hilfe der chemischen Analyse nicht festgestellt werden konnten, Auswirkungen auf das Gesamtaroma haben. Dies zeigt sich auch bei der Probe JP, bei der das ausgeprägte Vanillearoma ein Hauptcharakteristikum des Geruches ist. Bei der Detection Frequency konnte jedoch kein Vanillegeruch festgestellt werden, obwohl die Analysedauer lange genug gewesen wäre um das spät eluierende Vanillin oder andere bei der GC-MS detektierten Vanilleverbindungen zu bestimmen.

Auffallend ist auch, dass Weine, die in den Clusteranalysen nahe beieinander liegen, anhand der sensorischen Untersuchungen mit hoher bis sehr hoher Signifikanz unterschieden wurden. Weine, die nur signifikant unterschieden wurden, liegen hingegen weit voneinander entfernt. Dies zeigt, dass neben den Aromastoffen auch der Zucker-, Tannin- und Alkoholgehalt wesentlichen Einfluss auf die Unterscheidbarkeit hat. Die einzelnen Aromastoffe rücken dabei eher in den Hintergrund. Das charakteristische Aroma jedes einzelnen Weines wird überwiegend durch die Wechselwirkung der Aromaverbindungen untereinander, sowie mit den anderen Weinbestandteilen gebildet.

## **9.8 Multivariate Datenauswertung**

Die Durchführung der multivariaten Datenauswertung führt zu raschen statistischen Aussagen bezüglich einer qualitativen Trennung der beiden Weinsorten und der einzelnen Proben.

MasStat<sup>®</sup> bietet den Vorteil der einfachen und zeitsparenden Verarbeitung von GC-MS Rohdaten ohne weitere Datenauswertungen. Ein Nachteil gegenüber anderen statistischen Auswerteprogrammen wie The Unscrambler<sup>®</sup> ist ein Mangel an qualitativer Zusatzinformation. Die Unterscheidung erfolgt hierbei ausschließlich anhand der Diversität der Proben. Unterschiedliche Effizienzen der Flüssig-Flüssig Extraktionen führen somit zu einer stärkeren Streuung der einzelnen Proben. Bei dem Programm Unscrambler<sup>®</sup> kann diese Streuung anhand der Konzentrationsberechnung über den bereits vor der Extraktion zugeführten internen Standard ausgeglichen werden. Da bei der Auswertung mittels The Unscrambler<sup>®</sup> die Analysenparameter hinsichtlich ihres Einflusses auf das Gesamtbild ersichtlich sind und den einzelnen Proben zugeordnet werden können, erweist sich diese Methode als aussagekräftiger.

Betrachtet man die mittels MasStat<sup>®</sup> erzeugten Cluster beider Probenvorbereitungsmethoden, so ist in beiden Fällen eine eindeutige Sortentrennung entlang der Achsen möglich. Bei beiden PCA-Plots befindet sich die Blaufränkischprobe WE sehr nahe bei der Achse, was eine Annäherung der Eigenschaften an die Zweigeltproben andeutet. Besonders im Fall der SPME liegt diese Probe relativ weit entfernt von den anderen Blaufränkischproben. Die Abgrenzung dieser Probe zu den anderen Weinen der Sorte Blaufränkisch ist bei der LLE hingegen nicht ersichtlich. Die Unterschiede in der SPME könnten dadurch zustande gekommen sein, dass bei der Probenvorbereitung mittels SPME Oxidationserscheinungen, vor allem bei den Terpenen, die mittels LLE nicht bestimmt werden konnten, größere Einflüsse haben. Der Probe WE wurden ja wie bereits diskutiert ausgeprägte Oxidationscharakteristika zugeschrieben. Bei der Probenvorbereitung mittels LLE ist ein Naheverhältnis der Proben WE und BJ bei den Weinen der Sorte Blaufränkisch und bei den Proben JP und SH sowie JP und FA bei den Weinen der Sorte Zweigelt ersichtlich. Bei der Probenvorbereitung mittels SPME ist dies nicht festzustellen. Hier zeigt sich hingegen ein Naheverhältnis der Proben JP und HEI. Die unterschiedlichen Naheverhältnisse der beiden Probenvorbereitungsmethoden zeigen, dass diese unterschiedliche Selektivitäten aufweisen und eher als ergänzende denn vergleichbare Methoden zu betrachten sind. Die Probenvorbereitung mittels SPME weist zudem eine bessere Clusterung als die Probenvorbereitung mittels LLE auf. Grund dafür dürften, wie bereits erwähnt, unterschiedliche Effizienzen bei der Extraktion sein. Davon ausgehend kann die Aussage getroffen werden, dass die Probenvorbereitung mittels SPME geringeren Schwankungen unterliegt, was durch die geringere Anzahl an Vorbereitungsschritten erklärt werden kann.

Bei Betrachtung der mittels Unscrambler<sup>®</sup> erzeugten PCA-Plots ist bei der Probenvorbereitung durch LLE ebenfalls eine eindeutige Sortentrennung entlang der Achsen ersichtlich. Bei der Probenvorbereitung mittels SPME zeigt die Zweigeltprobe FA größere Ähnlichkeit zu den Proben der Sorte Blaufränkisch. Die restlichen Zweigeltproben lassen sich eindeutig von den Blaufränkischproben unterscheiden. Eine große Ähnlichkeit der Probe FA mit den Weinen der Sorte Blaufränkisch ist sowohl im LLE- als auch im SPME-Plot ersichtlich. Beim Vergleich der Unscrambler<sup>®</sup> Cluster mit den MasStat<sup>®</sup> Clustern sind nur geringe Ähnlichkeiten erkennbar. Das Naheverhältnis zwischen den Proben JP und SH wird bei beiden Clustern deutlich sichtbar. Dies zeigt, dass diese sowohl bezüglich ihrer Aromaverbindungen als auch deren Konzentrationen große Ähnlichkeiten aufweisen. Ein ähnliches Bild ergibt sich für das Naheverhältnis des Probenpaares JP-HEI bei den SPME Clustern. Anhand der unterschiedlichen Naheverhältnisse zeigt sich, dass die Ähnlichkeit der Proben von der Probenvorbereitungsmethode abhängig ist. Bei den X-Loadings der Unscrambler<sup>®</sup> Plots kann nun festgestellt werden, anhand welcher Verbindungen die Separation der einzelnen Proben erfolgte, und welche Verbindungen für eine Probe charakteristisch sind. Bei der Probenvorbereitung durch LLE sind die Verbindungen 4-Ethylphenol, z-Eichenlacton und 2,3-Butandiol für die Proben SH und JP charakteristisch. Da 4-Ethylphenol neben 4-Ethylguaiaicol auch bei der Probenvorbereitung durch SPME eine charakteristische Verbindung für die Probe SH ist, lässt sich 4-Ethylphenol als Hauptcharakteristikum der Probe SH ermitteln. Dies stimmt mit der sensorischen Beurteilung überein, in der dieser Probe ein ausgeprägter holziger Charakter zugeordnet wird. Der Probe JP konnte ebenso wie der Probe HEI bei der Probenvorbereitung durch SPME keine charakteristische Verbindung zugeordnet werden. Dennoch wird auch diese Probe anhand der sensorischen Beurteilung als holzig bezeichnet. Auffällig ist der starke Einfluss der Fruchtester Ethylbutanoat, Ethylhexanoat und Ethyldecanoat im PCA-Plot der LLE. Auch im SPME-Plot wird diese Probe durch die fruchtigen Verbindungen Ethylhexanoat und Hexylacetat charakterisiert. Bei der sensorischen Beurteilung der Weine wird dieser Probe jedoch keine besonders intensive Fruchtigkeit zugeordnet, was wiederum darauf hindeutet, dass durch die Wechselwirkung der Aromastoffe der Einfluss der einzelnen Verbindungen in den Hintergrund gedrängt wird. Eine Übereinstimmung mit der sensorischen Beurteilung zeigt sich bei der Blaufränkischprobe des Weingutes Ernst Triebaumer. Diese wird als eher hantig und stechend beschrieben. Anhand der Clusteranalyse der LLE konnten die Proben 2-Methylbutansäure, 3-Methylbutansäure und Isoamylalkohol charakterisiert werden, die diesen Aromabeschreibungen entsprechen. Bei Vergleich der für die Weine charakteristischen Verbindungen mit den Konzentrationen dieser Verbindungen zeigt sich, dass die charakteristischen Verbindungen nicht immer in der ihnen zugeordneten Probe die höchste Konzentration aufweisen. Die Konzentrationen der einzelnen Verbindungen spielen

hinsichtlich ihrer Unterscheidbarkeit nur eine untergeordnete Rolle in einem komplexen Netzwerk. Anhand der X-Loadings wird ein Großteil der Verbindungen den Blaufränkisch-Weinen zugeordnet. Die Zweigelt-Weine hingegen werden nur durch einige wenige Verbindungen charakterisiert. Dies sind für beide Probenvorbereitungsarten überwiegend Verbindungen die aus dem Holzfassausbau stammen wie z-Eichenlacton, z-Whiskylacton, phenolische Verbindungen wie 4-Ethylguaiacol und 4-Ethylphenol, sowie die Verbindung Ethylacetat, die in Weinen der Sorte Zweigelt in durchgehend höheren Konzentrationen vorliegt, als in Weinen der Sorte Blaufränkisch. Für die Charakterisierung der Blaufränkisch-Weine werden überwiegend Säuren, Ester und Alkohole sowie Verbindungen der malolaktischen Fermentation wie Diacetyl und Acetoin herangezogen.

Bei Clusterung der Bestimmung des Anthocyanmusters mittels HPLC wurde sowohl bei Clusterung der Konzentrationen der einzelnen Anthocyane, als auch bei Clusterung der berechneten Anteile der Anthocyangruppen keine eindeutige Trennung entlang der Achsen bezüglich der einzelnen Sorten erreicht. Dies ist insofern verwunderlich, da eindeutig festgestellt werden konnte, dass der Anteil der acetylierten Anthocyane bei den Weinen der Sorte Zweigelt deutlich höher ist und auch anhand der X-Loadings ein größerer Einfluss der acetylierten und coumarylierten Anthocyane auf Weine der Sorte Zweigelt festgestellt werden konnte. Anscheinend hat hier der wesentlich größere Anteil der freien Anthocyane einen so großen Einfluss, dass der im Vergleich dazu geringe Anteil an acetylierten und coumarylierten Anthocyanen keine ausreichende Separation bewirkt. Auffallend sind in beiden PCA-Plots die Sonderstellungen der Weinproben JP und IBY. Die im Falle der Probe JP auf das größte und im Falle der Probe IBY auf das kleinste Verhältnis der acetylierten/coumarylierten Anthocyane zurückzuführen ist. Auch bei optischer Betrachtung der Weinproben sind diese Sonderstellungen nachzuvollziehen, da die Probe JP die dunkelste Färbung und die Probe IBY die hellste Färbung aufweisen. Da die Anthocyankonzentrationen für die jeweiligen Rebsorten ein Sortencharakteristikum sind, ist es verwunderlich, dass keine eindeutige Sortentrennung erreicht wurde. Um dies zu erreichen, wäre womöglich ein PCA-Plot der Verhältnisse der acetylierten/coumarylierten Anthocyane hilfreich, da das Sortencharakteristikum eigentlich auf diesem Verhältnis beruht. Außerdem darf nicht außer Acht gelassen werden, dass es im Lauf der Weinalterung zu einer Veränderung der Anthocyankonzentrationen gekommen ist, welche ebenfalls Einfluss auf die Unterscheidbarkeit der einzelnen Sorten haben.

Bei der Clusterung der Ergebnisse der UV-Vis-Spektroskopie wurden auch die Rohdaten, die zur Berechnung der in der Arbeit angeführten Parameter dienten, in einem PCA-Plot zusammengefasst. Beide PCA-Plots lieferten eine gute Trennung der Sorten entlang der

Achsen, wobei zu berücksichtigen ist, dass sowohl die Blaufränkischprobe ET in beiden Clustern, als auch die Zweigeltprobe im Cluster der Rohdaten, eher der jeweils anderen Sorte zuzuordnen ist. Bei den Rohdaten ist eine eindeutige Clusterbildung der einzelnen Proben ersichtlich. Bei den berechneten Daten trifft dies jedoch nur für die Proben der Sorte Zweigelt zu. Die einzelnen Proben der Blaufränkisch-Weine sind untereinander vermischt und lassen keine eindeutige Clusterbildung zu. Dies deutet darauf hin, dass sich die Weine der Sorte Zweigelt bezüglich ihrer spezifischen Parameter ähnlicher sind, als die Weine der Sorte Zweigelt. Die Probe JP hat in beiden PCA-Plots eine Sonderstellung. Anhand der X-Loadings zeigt sich, dass diese aufgrund der hohen Anthocyankonzentration, sowie des hohen Phenolgehaltes dieser, zustande kommt. Die hohe Anthocyankonzentration und die damit verbundene Sonderstellung dieser Probe korreliert mit den Ergebnissen der HPLC Messung. Bei Betrachtung der X-Loadings ist erkennbar, dass die Unterscheidung anhand jener Rohdaten erfolgte, aus denen jene Parameter berechnet wurden, die zur Unterscheidung der berechneten Daten herangezogen wurden. Insofern beruht die Unterscheidung in beiden Clustern auf denselben Rohdaten.

Die Messung spezifischer Parameter mittels Alcolyzer eignet sich nicht zur Differenzierung der beiden Sorten. Hier überwiegen die Einflüsse der Vinifikation, sodass keine sortenspezifischen Trends erkennbar sind. Dies zeigt sich darin, dass die Zweigeltprobe SH, und die Blaufränkischprobe BJ die größte Ähnlichkeit aufweisen. Dennoch lassen sich alle Proben gut voneinander unterscheiden und bilden abgetrennte Cluster.

Der Vergleich aller Daten enthält die Datensätze der GC-MS Messungen nach Probenvorbereitung mittels LLE und SPME, die Anthocyankonzentrationen der HPLC-Messung und die berechneten Parameter der UV-Vis-Spektroskopie. Dies sind jene Daten bei denen die Vinifikation und die Sortencharakteristika den größten Einfluss ausüben. Anhand dieses PCA-Plots konnten alle Weine eindeutig voneinander unterschieden werden. Zusätzlich zeigte sich eine eindeutige Sortentrennung. Daraus lässt sich schließen, dass zur eindeutigen Charakterisierung einer Weinsorte alle beeinflussenden Parameter miteinbezogen werden müssen. Einzelanalysen charakterisieren hingegen immer nur ein kleines Spektrum, aus dem keine eindeutigen Rückschlüsse auf das gesamte Weinaroma gezogen werden können.

Bezüglich der Weinbaugebiete konnten in keinem PCA-Plot Ähnlichkeiten oder Trends festgestellt werden. Das Anbaugebiet hat somit gegenüber der Vinifikation und den Sortencharakteristika keinen großen Einfluss. Außerdem wurde die Ermittlung dieses Einflusses erschwert, indem Weine eines Anbaugebietes nicht derselben Sorte entsprachen.

Um Einflüsse eines Weinbaugebietes ermitteln zu können, wäre eine Untersuchung der Weine einer Sorte mehrerer Anbaugebiete notwendig.

Ein Vergleich der Daten der Jahrgänge 2004, 2005 und 2006 erfolgte wegen nicht vorhandener quantifizierter Daten in elektronischer Form, nur anhand der Rohdaten mit dem Programm MasStat<sup>®</sup>. Sowohl die Clusterung der LLE als auch der SPME zeigt eine eindeutige Separation der Jahrgänge. In beiden Clustern wurde die größte Streuung bei den Proben des Jahrganges 2004 und die geringste Streuung bei den Proben des Jahrganges 2006 festgestellt. Dies deutet darauf hin, dass es durch zunehmende Erfahrung mit der Probenmatrix Wein und durch eine Optimierung der Probenvorbereitungsmethoden zu geringeren Schwankungen und Inhomogenitäten bei der Probenvorbereitung gekommen ist. Bei einem Vergleich der Jahrgänge muss jedoch auch der unterschiedliche Analysezeitpunkt berücksichtigt werden, wodurch zusätzliche Separationscharakteristika in die Clusterung miteinbezogen werden müssen. Zu diesen zählt die Tatsache, dass zwischen Produktion und Analyse ein unterschiedlich großer Zeitraum lag, wodurch es zum Einfluss anderer Alterungsbedingungen gekommen ist. Auch das unterschiedliche Alter der Extrakte zum Messzeitpunkt beeinflusst das Ergebnis. Der Haupteinfluss beruht allerdings auf der jeweiligen Säule auf der die Proben vermessen wurden. Zwar wurden alle zum jeweiligen Vergleich herangezogenen Proben der unterschiedlichen Jahrgänge auf identischen Säulen, jedoch nicht auf der gleichen Säule vermessen. Trotz all dieser zusätzlichen Einflussfaktoren ist eine eindeutige Zuordnung der Weine zum jeweiligen Jahrgang möglich. Dies zeigt die große Auswirkung der klimatischen Einflüsse auf die Qualität des Weines, da anzunehmen ist, dass sich die Vinifikationscharakteristika und die Sortencharakteristika für die jeweiligen Proben aller Jahrgänge nur geringfügig unterscheiden. Betrachtet man den Cluster der LLE-Proben, so zeigt sich eine sortenbezogene Trennung bei den Jahrgängen 2004 und 2005. Beim Jahrgang 2006 ist eine Zuordnung der Proben zur jeweiligen Sorte nicht möglich, obwohl eine eindeutige Trennung der Sorten bei alleiniger Betrachtung dieses Jahrganges möglich ist. Beim Jahrgang 2004 ist außerdem zu erkennen, dass die Zweigeltproben FA und PK eher den Charakteristika der Blaufränkischproben entsprechen. Generell lassen sich hier die einzelnen Proben der jeweiligen Sorte nur schwer voneinander unterscheiden, mit Ausnahme der Proben PRI und WE, welche etwas abseits angesiedelt sind. Selbiges gilt auch für die Proben FA und PRI des Jahrganges 2005. Beim Cluster, der sich durch die Probenvorbereitung durch SPME ergibt, ist eine eindeutige Sortentrennung nur bei den Proben des Jahrganges 2006 möglich, allerdings ist eine Zuordnung der einzelnen Proben zur jeweiligen Sorte aufgrund der Ähnlichkeit der einzelnen Proben zueinander nicht mehr möglich. Die bessere Separation der Sorten bei der Probenvorbereitung mittels SPME gegenüber jener mittels LLE korreliert mit den Clustern des einzelnen Jahrganges. Bei dem

Jahrgang 2005 ist eine sortenbezogene Trennung nicht mehr möglich, auffallend ist hier allerdings die Sonderstellung der Probe ET, die sich von allen anderen Proben abhebt. Wie der Diplomarbeit von Susanne Laubenbacher [21] zu entnehmen ist, zeigt sich diese Sonderstellung auch bei der Analyse des Jahrganges. Auch bei den Proben des Jahrganges 2004, welche eine andeutungsweise Sortentrennung zeigen, ist die Sonderstellung einer einzelnen Probe zu erkennen. Hierbei handelt es sich um die Zweigeltprobe JP. Ob diese sich auch bei der Analyse des Jahrganges eindeutig von den anderen Proben abgrenzt, kann nicht festgestellt werden, da in der Diplomarbeit von Gerwin Meixner [25] diesbezüglich keine Angaben oder MasStat<sup>®</sup> Cluster der einzelnen Analysemethoden vorzufinden sind. Auf eine nachträgliche diesbezügliche Analyse wurde verzichtet.

Da mittels der Rohdaten eine eindeutige jahresbezogene Zuordnung der Weine möglich ist, wäre eine diesbezügliche Analyse anhand aufbereiteter Daten mittels The Unscrambler<sup>®</sup> von Interesse. Durch eine solche Auswertung könnten die Parameter, die zur Abgrenzung der einzelnen Jahrgänge herangezogen werden, ermittelt werden und diesbezügliche Rückschlüsse gezogen werden. Aufgrund des Nichtvorhandenseins dieser Daten in elektronischer Form, sowie der Tatsache, dass eine nachträgliche erneute Auswertung dieser Daten, sowie eine manuelle Eingabe der Daten in das Auswerteprogramm einen enormen Mehraufwand bedeutet hätte, wurde diese Analyse nicht durchgeführt.

## 10 Zusammenfassung und Ausblick

Die im Zuge der Arbeit angewandten Methoden erwiesen sich als gut geeignet, um die Rotweinsorten Blaufränkisch und Zweigelt zu charakterisieren und zu differenzieren, sowie den Einfluss der Vinifikation darzustellen.

Die beiden Probenvorbereitungsmethoden Flüssig-Flüssig-Extraktion und Festphasenmikroextraktion erwiesen sich als gut durchführbar und erlaubten eine eindeutige Identifikation und Quantifizierung der Aromastoffe. Beide Methoden ermöglichten in weiterführenden statistischen Auswertungen durch multivariate Datenanalyse eine eindeutige Unterscheidung beider Sorten. Im Zuge der Flüssig-Flüssig-Extraktion konnte mit den ausgewählten Methoden eine gute Trennung der Aromastoffe auf beiden Säulen unterschiedlicher Polarität erzielt werden. Die Probenvorbereitung mittels SPME hatte den Vorteil der Erstellung eines raschen qualitativen Aromaprofils zur Differenzierung der beiden Weinsorten. Dennoch wäre es in Zukunft zur Optimierung dieser Methode von Vorteil, auch die Daten, die durch Probenvorbereitung mittels SPME erhalten werden, quantitativ über interne und externe Kalibration auszuwerten. Aufgrund unterschiedlicher Selektivitäten ist es zielführend beide Methoden in ergänzender Weise anzuwenden.

Die Detection Frequency erwies sich als einfache, wenn auch zeit- und personalaufwendige Methode zur Ermittlung der geruchsaktiven Verbindungen. Mit Hilfe der errechneten RI's, und deren Abgleich mit Datenbanken, konnten die geruchsaktiven Verbindungen eindeutig identifiziert werden.

Die Identifikation der Anthocyane erwies sich als rasche und unkomplizierte Methode, die, wenn auch keine eindeutige Sortentrennung möglich war, sowohl qualitative als auch quantitative Aussagen ermöglichte.

Auch die Analyse der Anthocyane mittels UV-Vis-Spektroskopie nach Evans und Somers erwies sich ebenfalls als einfache Methode zur Bestimmung charakteristischer Parameter wie z. B. des chemischen Alters. Um eine möglichst genaue Aussage bezüglich des Anthocyan Gehaltes der Weine zu treffen, ist diese Methode aber weniger geeignet. Hier sei auf die Analyse mittels HPLC verwiesen.

Die durchgeführte sensorische Analyse der Weine anhand erweiterter Triangeltests erwies sich als effektive Methode zur signifikanten Unterscheidung der einzelnen Proben einer Sorte. Anhand der vielfältigen Unterschiede innerhalb einer Sorte konnte die sensorische Analyse den großen Einfluss und die Bedeutung der Vinifikation veranschaulichen.



Die statistische Auswertung der Ergebnisse mittels multivariater Datenanalyse zeigte durchwegs eine gute Separation der beiden Sorten, insbesondere bei den Daten die aus der Aromastoffanalytik gewonnen wurden.

Zusammenfassend konnte anhand der ausgewählten Methoden und der daraus erhaltenen Analyseergebnisse der Einfluss der Vinifikation auf die Charakteristik der Weine festgestellt werden.

## 11 Literaturverzeichnis

1. Andorrà, I., Berradre, M., Rozès, N., Mas, A., Guillamón, J.M., & Esteve-Zarzoso, B. (2010). Effect of pure and mixed cultures of the main wine yeast species on grape must fermentations. *European Food Research Technology*, 231, 215-224
2. Augusto, F., Leite e Lopes, A., & Zini, C.A. (2003). Sampling and sample preparation for analysis of aromas and fragrances. *Trends in Analytical Chemistry*, 22, 160-169
3. Blanco, P., Vázquez-Alén, M., & Losada, A. (2007). Influence of yeast population on characteristics of the wine obtained in spontaneous and inoculated fermentations of must from *Vitis vinifera* Lado. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 35, 183-188
4. Bothelo, G., Caldeira, I., Mendes-Faia, A., & Clímaco, M.C. (2007). Evaluation of two quantitative gas chromatography-olfactometry methods for clonal red wines differentiation. *Flavour and Fragrance Journal*, 22, 414-420
5. Callejon, R.M., Clavijo, A., Ortigueira, P., Troncoso, A.M., Paneque, P., & Morales, M.L. (2009). Volatile and sensory profile of organic red wines produced by different selected autochthonous and commercial *Saccharomyces cerevisiae* strains. *Analytica Chimica Acta*, 660, 68-75
6. Camman, C. (Hrsg.). (2001). *Instrumentelle Analytische Chemie – Verfahren, Anwendungen und Qualitätssicherung*. Heidelberg, Berlin: Spektrum Akademischer Verlag. ISBN 3-8274-0057-0
7. Dean, R. (1995). *A practical guide to the care, maintenance, and troubleshooting of capillary gas chromatographic systems*. Heidelberg: Hüthig. ISBN: 3-7785-2319-8
8. D'Acampora Zellner, B., Dugo, P., Dugo, G., & Mondello, L. (2007). Gas Chromatography-olfactometry in food flavor analysis. *Journal of Chromatography A*, 1186, 123-143
9. Delahunty, C.M., Eyres, G., & Dufour, J. (2006). Gas chromatography-olfactometry. *Journal of Separation Science*, 29, 2107-2125
10. Domizo, P., Lencioni, L., Ciani, M., Di Blasi, S., Pontremolesi, C., & Sabatelli, M.P. (2007). Spontaneous and inoculated yeast populations dynamics and their effect on organoleptic characters of Vinsanto wine under different process conditions. *International Journal of Food Microbiology*, 115, 281-289
11. Duarte, W.F., Dias, D.R., de Melo Pereira, G.V., Gervásio, I.M., & Schwan R.F. (2009). Indigenous and inoculated yeast fermentation of gabioba (*Campomanesia pubescens*) pulp for fruit wine production. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 36, 557-569
12. Fleet, G.H. (2003). Yeast interactions and wine flavour. *International Journal of Food Microbiology*, 86, 11-22
13. Fleet, G.H. (2008). Wine yeasts for the future. *FEMS Yeast Research*, 8, 979-995

14. Flieder, I., & Wilhelmi, F. (1993). *Grundlagen und Prüfverfahren der Lebensmittel-sensorik*. Hamburg: Behr's Verlag. ISBN 3-86022-110-8
15. Gambaro, A., Boido, E., Zlotejablako, A., Medina, A., Lloret, K., Dellacassa, E., & Carrau, F. (2001). Effect of malolactic fermentation on the aroma properties of Tannat wine. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 7, 27-32
16. Grainer, K. (2009). *Wine Quality: Tasting and Selection*. Chichester: Wiley-Blackwell ISBN 978-1-4051-1366-3
17. Grbin, P.R., & Henscke, P.A. (2000). Mousy off-flavour production in grape juice and wine by *Dekkera* and *Brettanomyces* yeasts. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 6, 255-262
18. Hesse, M., Maier, H., & Zeeh, B. (2005). *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. New York, Stuttgart: Georg Thieme Verlag. ISBN 3-13-576107-x
19. Hornsey, I. (2007). *The Chemistry and Biology of Winemaking*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry. ISBN 978-0-85404-266-1
20. Jackson, R.S. (2002). *Wine Tasting: A Professional Handbook*. San Diego, London: Academic Press. ISBN 0-12-379076-X
21. Jackson, R.S. (2008). *Wine Science: Principles and Applications*. Burlington, London, San Diego: Elsevier Academic Press. ISBN 978-0-12-373646-8
22. Laubenbacher, S. (2008). *Methoden zur Bestimmung sortenrelevanter Verbindungen im Wein*. Diplomarbeit: Technische Universität Graz
23. López, R., Aznar, M., Cacho, J., & Ferreira V. (2002). Determination of minor and trace volatile compounds in wine by solid-phase extraction and gas chromatography with mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A*, 966, 167-177
24. Mateo, J.J., Jimenez, M., Pastor, A., & Huerta, T. (2001). Yeast starter cultures affecting wine fermentation and volatiles. *Food Research International*, 34, 307-314
25. Mateos, J.A., Pérez-Nevado, F., & Ramírez Fernández, M. (2005). Influence of *Saccharomyces cerevisiae* yeast strains on the major volatile compounds of wine. *Enzym and Microbial Technology*, 40, 151-157
26. Meixner, G. (2007). *Charakterisierung der autochthonen Rotweinsorten Blaufränkisch und Zweigelt des Jahrganges 2004*. Diplomarbeit: Technische Universität Graz
27. McNair, H.M., & Miller, J.M. (2009). *Basic gas chromatography*. Hoboken, New Jersey: Wiley. ISBN 978-0-470-43954-8
28. Molin, A.M., Swiegers, J.H., Varela, C., Pretorius, I.S., & Agosin, E. (2007). Influence of wine fermentation temperature on the synthesis of yeast-derived volatile aroma compounds. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 77, 675-687
29. Niessen, M., & Thölking, S. (2007). *Sensorische Prüfverfahren: Anpassung für mittelständische Betriebe*. Hamburg: Behr's Verlag. ISBN 978-3-89947-400-8

30. Ortega-Heras, M., González-SanJosé, M.L., & Beltrán, S. (2001). Aroma composition of wine studied by different extraction methods. *Analytica Chimica Acta*, 458, 85-93
31. Parapouli, M., Hatziloukas, E., Drainas, C., & Perisynakis, A. (2010). The effect of Debina grapevine indigenous yeast strains of *Matschnikowia* and *Saccheromyces* on wine flavor. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 37, 85-93
32. Pawliszyn, J. (1997). *Solid Phase Microextraction: Theory and Practice*. Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto: Wiley-VCH. ISBN 0-471-19034-9
33. Poole, C.F., & Poole, S.K. (1994). *Chromatography today*. Amsterdam, London, New York, Tokyo: Elsevier. ISBN 0-444-89161-7
34. Pretorius, I.S. (2000). Tailoring wine yeast for the new millennium: novel approaches to the ancient art of winemaking. *Yeast* 2000, 16, 675-729
35. Prosen, H., & Zupančič-Kralj, L. (1999). Solid-phase microextraction. *Trends in analytical chemistry*, 18, 272-282
36. Regodón Mateos, J.A., Pérez-Navado, F., & Ramírez-Fernández, M. (2006). Influence of *Saccheromyces cerevisiae* yeast strain on the major volatile compounds of wine. *Enzyme and Microbial Technology*, 40, 151-157
37. Ribéreau-Gayon, P., Dubourdieu, D., Donèche, B., & Lonvaud, A. (2006). *Handbook of Enology Volume 1*. Chichester, West Sussex: John Wiley and Sons Ltd. ISBN 0-470-01034-7
38. Risticvic S., Vadoud, H.N., Vuckovic, D., & Pawliszyn J. (2009). Recent developments in solid-phase microextraction. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 393, 781-795
39. Romano, P., Fiore, C., Paraggio, M., Caruso, M., & Capece, A. (2003). Function of yeast species and strains in wine flavor. *International Journal of Food Microbiology*, 86, 169-180
40. Rood, D. (1999). *A Practical Guide to the Care, Maintenance and Troubleshooting of Capillary Gas Chromatographic Systems*. Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto: Wiley-VCH. ISBN 3-527-29750-2
41. Schneider, V. (2004). Aromaprofile durch Hefen. *Das Deutsche Weinmagazin*, 16, 20-22
42. Schneider, V. (2005). Fakten zur Spontangärung. *Die Winzer-Zeitung*, 8, 34-37
43. Schütz, M., & Gafner, J. (1993). Analysis of yeast diversity during spontaneous and induced alcoholic fermentations. *Journal of Applied Bacteriology*, 75, 551-558
44. Schwedt, G. (1994). *Chromatographische Trennmethode - Theoretische Grundlagen, Techniken und analytische Anwendung*. New York, Stuttgart: Georg Thieme Verlag. ISBN 3-13-576403-6
45. Siegmund, B. (1997). *Untersuchung und Optimierung der Aromaeigenschaften eines Convenience-Food Produktes*. Dissertation: Technische Universität Graz

46. Somers, T.C., & Evans, M.E. (1977). Spectral Evaluation of Young Red Wines: Anthocyanin Equilibria, Total Phenolics, Free and Molecular SO<sub>2</sub>, "Chemical Age". *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 28, 279-287
47. Sturm, J., Grossmann, M., & Schnell, S. (2006). Influence of grape treatment on the wine yeast populations isolated from spontaneous fermentations. *Journal of Applied Microbiology*, 101, 1241-1248
48. Swiegers, J.H., Bartowsky, E.J., Henschke, P.A., & Pretorius, I.S. (2005). Yeast and bacterial modulation of wine aroma and flavour. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 11, 139-173
49. van Ruth, S.M. (2001). Methods for gas chromatography-olfactometry: a review. *Biomolecular Engineering*, 17, 121-128
50. Verginer, M., Leitner, E., & Berg, G. (2010). Production of Volatile Metabolites by Grape-Associated Microorganisms. *Journal of Agriculture and food chemistry*, 58, 8344-8350
51. Zefferer, L. (2009). *Die Charakterisierung von Aromastoffen in Roséweinen aus der Blauen Wildbacherbe*. Diplomarbeit: Technische Universität Graz
52. Arnold Chemie. (2004). <http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/chrom/fid.gif>  
Zitat vom 22.08.2010
53. Chemgapedia. (2008). Kapillarsäulen in der Gaschromatographie.  
[http://www.chemgapedia.de/vsengine/media/vsc/de/ch/3/anc/croma/gc/stat\\_phase/kapillarsaeule/scotopti1m71gr0201.png](http://www.chemgapedia.de/vsengine/media/vsc/de/ch/3/anc/croma/gc/stat_phase/kapillarsaeule/scotopti1m71gr0201.png)  
[http://www.chemgapedia.de/vsengine/media/vsc/de/ch/3/anc/croma/gc/stat\\_phase/kapillarsaeule/plotopti1m71gr0201.png](http://www.chemgapedia.de/vsengine/media/vsc/de/ch/3/anc/croma/gc/stat_phase/kapillarsaeule/plotopti1m71gr0201.png)  
[http://www.chemgapedia.de/vsengine/media/vsc/de/ch/3/anc/croma/gc/stat\\_phase/kapillarsaeule/wcotopti1m71gr0201.png](http://www.chemgapedia.de/vsengine/media/vsc/de/ch/3/anc/croma/gc/stat_phase/kapillarsaeule/wcotopti1m71gr0201.png) Zitat vom 20.08.2010
54. Elchem: Ultraviolet und visible Absorption Spectroskopie (UV-Vis) <http://elchem.kaist.ac.kr/vt/chem-ed/spec/UV-Vis/graphics/UV-Vis1.gif> Zitat vom 30.08.2010
55. Flavournet. <http://flavournet.org/>
56. ICP-MS. (2000). <http://www.icp.ms.de/tech/img/quad.gif> Zitat vom 22.08.2010
57. Johner. (1998). <http://www.johner.de/weingut/verarbeitung/rotmostsenkung.jpg> Zitat vom 12.10.2010
58. Kovats. <http://kovats.org/>
59. Openchemist. (2010). <http://openchemist.eu/wiki/images/1/15/split-splitless-injector.jpg>  
Zitat vom 20.08.2010
60. Tripod: Gas Chromatography/Mass Spectrometry. (2010). <http://jr.striker.tripod.com/pchem/graphics/delta-rt.jpg> Zitat vom 22.08.2010
61. Universität für Bodenkultur. (2010). <http://ipp.boku.ac.at/pz/uebungen/qu-hplc.gif> Zitat vom 30.08.2010

62. Weingut Lisson. (2005). <http://idata.over-blog.com/0/18/83/weinbereitung/tresterhut.jpg>  
Zitat vom 12.10.2010
63. Wine Australia. (2002). <http://www.wineaustralia.com/germany/Portals/12/wceimages/10RedWineMakingProcess.jpg> Zitat vom 12.10.2010

## 12 Anhang

### 12.1 Prüfprotokoll der sensorischen Analyse

#### Triangeltest

#### Verkoster A

Name:	
Prüfer-Nr.:	
Prüfgut:	Wein (Blaufränkisch)
Datum:	

**Prüfanleitung:** Es sind Probensätze mit jeweils 3 Proben zu prüfen. 2 Proben sind identisch und eine ist abweichend.

**Prüfrage:** Welches ist die abweichende Probe?

<i>Probennr.</i>	<i>Nummer der abweichenden Probe</i>	<i>Worin besteht der Unterschied?</i>	<i>Auswertung Richtig/falsch</i>	
<b>Serie 1</b> 379 916 232				
<b>Serie 2</b> 593 854 635				
<b>Serie3</b> 129 711 448				
<b>Serie4</b> 966 287 372				
<b>Serie5</b> 252 137 665				