

Bestimmung des geografischen Ursprungs von Weinen mittels Multikomponentenanalyse und multivariater Statistik

vorgelegt von
Diplom-Lebensmittelchemikerin
Antje Klimmek

Von der Fakultät III - Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktorin der Naturwissenschaften
-Dr. rer. nat.-

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Herbert Kunzek
Berichter: Prof. Dr. rer. nat. Hans-Jürgen Stan
Berichter: Prof. Dr. rer. nat. Reiner Wittkowski

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 26.05.2003

Berlin 2003

D 83

Abstract

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Zuordnung von Weinproben in ihre Herkunftsländer. Die Konzentrationen der einzelnen Inhaltsstoffe im Wein variieren in Abhängigkeit von der geografischen Lage der Weinanbaugebiete. Deshalb werden eine Vielzahl von chemischen Komponenten analysiert, deren Beitrag zur Fragestellung der geografischen Herkunft untersucht wird. Die komplexen Muster der chemischen Parameter werden zur Klassifikation der Weine nach ihren Ländern mit den Verfahren der multivariaten Datenanalyse, speziell der Diskriminanzanalyse, interpretiert.

Für die Studien werden Handelsproben aus Osteuropa und Übersee eingesetzt, so dass insgesamt zwei Datensätze bestehend aus ca. 135 Weinen und 63 bzw. 66 Analysenparametern zur Verfügung stehen. Aus dem Bereich der Stabilisotopenanalytik werden Methoden zur ^{18}O – und ^{13}C – Bestimmung im Weinwasser bzw. im Ethanol entwickelt. Die Seltenen Erdmetalle werden als Vertreter der Spurenelemente im Wein analysiert.

Bei den Überseeweinen können anhand verschiedener Trennmodelle 97 – 99 % aller Proben ihren jeweiligen Herkunftsländer Argentinien, Australien, Chile, Kalifornien und Südafrika korrekt zugeordnet werden. Dabei wird der Ausgangsdatensatz zuerst auf 36 und in der zweiten Stufe auf 13 Parameter reduziert, die signifikant zur Trennung der Weine beitragen. Die Klassifikationsmodelle können mit unabhängigen Testweinen, deren Parameter nicht in die Aufstellung der Diskriminanzmodelle einfließen, mit Ergebnissen von 93 – 98 % bestätigt werden.

Die Klassifikationsresultate der Osteuropaweine sind mit Raten von 89 – 96 % in die Herkunftsländer Bulgarien, Rumänien, Ungarn, Moldawien und Mazedonien leicht vermindert gegenüber den Überseeweinen. Die erfolgreichsten Trennmodelle basieren auf 12 bzw. 15 Variablen. Im Unterschied zu dem vollständig analysierten Datensatz der Überseeweine, enthält der osteuropäische Datensatz einige Leerstellen, so dass die Eingangsinformation zur Berechnung der Trennmodelle niedriger ist. Dennoch ist eine Tendenz zur Klassifikation der Osteuropaweine klar zu erkennen.

Sowohl bei dem Datensatz der Überseeweine als auch bei dem der Osteuropaweine erweisen sich die Stabilisotopenverhältnisse des Deuteriums aus dem Ethanol bzw. des Sauerstoffs aus dem Weinwasser als die wichtigsten Trennfaktoren. Zusammen mit den Mineralstoffen und einigen Variablen, die in der Überwachung routinemäßig analysiert werden, bilden sie die erfolgreichsten Klassifikationsmodelle. Am Beispiel der Überseeweine zeigt sich die Variabilität der aufgestellten Trennmodelle, da die Isotopenverhältnisse des Deuteriums durch das Sauerstoffs ersetzt werden können.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin, BgVV, Fachgebiet Wein und andere Getränke. Am Zustandekommen dieser Arbeit waren viele Menschen direkt und indirekt beteiligt, wofür ich ihnen an dieser Stelle herzlich danken möchte.

Priv. Doz. Dr. rer. nat. Reiner Wittkowski vom Bundesinstitut für Risikobewertung danke ich besonders für die Aufnahme in das Fachgebiet, die Bereitstellung des Themas, das mir entgegengebrachte Interesse und Vertrauen sowie die großzügige Unterstützung in allen wissenschaftlichen und organisatorischen Fragen.

Prof. Dr. rer. nat. Hans-Jürgen Stan von der Technischen Universität Berlin danke ich herzlich für die Betreuung der Arbeit, seine stets vorhandene Diskussionsbereitschaft und die vielen wertvollen Anregungen.

Allen Kolleginnen und Kollegen aus dem Fachgebiet und dem gesamten Fachbereich 2 sei an dieser Stelle für die konstruktive und freundliche Arbeitsatmosphäre gedankt.

Im besonderen danke ich Frau Dr. Angelika Preiß-Weigert für ihre fachliche Diskussionsbereitschaft und für die Hilfestellung bei allen analytischen Fragen, speziell aus dem Bereich der Stabilisotopen. Frau Barbara Donbavand danke ich für die hervorragende Hilfe bei der Bewältigung der zahlreichen Analysen am ICP-MS und für ihre Kompetenz und Hilfsbereitschaft in allen praktischen Laborangelegenheiten sowie für die aufmunternden Gespräche, die für mich während dieser Zeit unersetzlich waren. Frau Barbara Brakowiecka-Sassy und Frau Barbara Strenger danke ich herzlich für die sorgfältige Durchführung der Weinanalysen und ihre vielseitige Hilfe und Unterstützung, die mir meine Aufgabe sehr erleichtert hat.

Frau Dr. Ute Römisch von der Technischen Universität Berlin danke ich für Ihre Kooperation, Diskussionsfreude und Geduld bei der Erläuterung der Verfahren der multivariaten Statistik.

Ein besonders herzliches Dankeschön geht an meine Eltern, die mich in allen Zeitabschnitten des Studiums immer tatkräftig unterstützt haben. Schließlich möchte ich mich bei meinem Mann Sven bedanken, der für mich auch in schwierigen Zeiten ein starker Rückhalt war und mir damit mehr geholfen hat, als er vermutet.

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der mathematischen Gleichungen	VII
Tabellenverzeichnis	IX
Abbildungsverzeichnis	XI
Abkürzungsverzeichnis	XIII
1 Einleitung	1
2 Allgemeiner Teil	3
2.1 Multikomponenten	3
2.1.1 Stabilisotope	3
2.1.1.1 Vorkommen in der Natur.....	3
2.1.1.2 Nomenklatur	5
2.1.1.3 Variationen in den natürlichen Kreisläufen.....	5
2.1.1.3.1 Stabilisotopenverhältnisse D/H und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	5
2.1.1.3.2 Stabilisotopenverhältnis $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	8
2.1.2 Anorganische Mineralstoffe	9
2.1.2.1 Natürliche und anthropogene Variationen in der Mineralstoffzusammensetzung.....	9
2.1.2.2 Hauptbestandteile	11
2.1.2.3 Spurenelemente	12
2.1.3 Organische Verbindungen	13
2.1.3.1 Allgemeine Parameter	13
2.1.3.2 Flüchtige Verbindungen	14
2.1.3.3 Anthocyane.....	15
2.1.3.4 Biogene Amine.....	16
2.2 Einführung in die Verfahren der multivariaten Datenanalyse	17
2.2.1 Unüberwachte Verfahren.....	17
2.2.2 Überwachte Verfahren.....	18
2.2.2.1 KNN-Methode	18
2.2.2.2 Lineare Diskriminanzanalyse	18
2.3 Herkunftsanalyse von Weinen	22
2.4 Problemstellung und Lösungsansätze	27
2.5 Grundlagen der analytischen Methoden	29
2.5.1 Massenspektrometrie zur Bestimmung der Stabilisotopenverhältnisse	29
2.5.1.1 Probenvorbereitung	29
2.5.1.1.1 Verbrennung der Proben in gasförmige Endprodukte.....	29
2.5.1.1.2 Weitere Verfahren zur Isotopenübertragung/Messgaserzeugung.....	30
2.5.1.2 Messung mittels Massenspektrometrie.....	31

2.5.2	ICP – MS	32
2.5.2.1	Aufbau des ICP-MS.....	33
2.5.2.2	Störung der Messung - Interferenzen	36
2.5.3	Grundlagen der Kernresonanzspektroskopie.....	36
2.5.3.1	Voraussetzungen für die NMR-Spektroskopie.....	36
2.5.3.2	Messprinzip der NMR-Spektroskopie	37
2.5.3.3	Auswertung in der NMR-Spektroskopie	38
2.5.3.4	D/H –Analyse von Ethanol.....	39
2.5.4	Weitere Analysenverfahren	40
3	Ergebnisse.....	42
3.1	Zusammenstellung der Datensätze	42
3.2	Bestimmung des $\delta^{18}\text{O}$ – Stabilisotopenverhältnisses im Wein.....	44
3.2.1	Messprinzip	45
3.2.2	Durchführung.....	46
3.2.2.1	Referenzstandards.....	46
3.2.2.2	Probenvorbereitung	46
3.2.2.3	Messung.....	47
3.2.3	Berechnung der $\delta^{18}\text{O}$ Stabilisotopenverhältnisse	49
3.2.4	Methodenvalidierung.....	49
3.2.4.1	Validierung mittels internationaler Standards	49
3.2.4.2	Validierung mit laboreigenen Standards	49
3.2.4.3	Validierung durch Methodenvergleich	50
3.2.4.4	Statistische Kennzahlen der Messung	51
3.2.5	Zusammenfassung der Bestimmung der $\delta^{18}\text{O}$ -Stabilisotope im Wein.....	51
3.3	Bestimmung des $\delta^{13}\text{C}$–Stabilisotopenverhältnisses im Ethanol des Weines	53
3.3.1	Messprinzip:	53
3.3.2	Durchführung.....	53
3.3.2.1	Referenzstandards.....	53
3.3.2.2	Probenvorbereitung	53
3.3.2.3	Messung.....	54
3.3.3	Berechnung.....	54
3.3.4	Methodenvalidierung.....	54
3.3.4.1	Validierung mittels internationaler Standards	54
3.3.4.2	Validierung mit laboreigenen Standards	55
3.3.4.3	Validierung durch Methodenvergleich	56
3.3.5	Statistische Kennzahlen.....	57
3.3.6	Zusammenfassung der $\delta^{13}\text{C}$ - Bestimmung im Ethanol	57
3.4	Bestimmung der Seltenen Erden im Wein mittels ICP-MS	58
3.4.1	Messprinzip	58

3.4.2	Durchführung.....	58
3.4.2.1	Vorbereitung der Kalibrierlösungen.....	58
3.4.2.2	Vorbereitung der Proben	59
3.4.2.3	Zu messende Isotope	59
3.4.2.4	Messung der spektralen Interferenzen.....	60
3.4.2.5	Standardaddition zur Methodvalidierung.....	60
3.4.2.6	Messanordnung.....	60
3.4.2.7	Messbedingungen.....	60
3.4.3	Auswertung.....	61
3.4.3.1	Ermittlung der Konzentrationen mittels externer Kalibriergerade und internen Standards	61
3.4.3.2	Bestimmung der Nachweis – und Bestimmungsgrenze.....	62
3.4.3.3	Messung der Überseeweine.....	62
3.4.4	Ergebnisse der spektralen Interferenzen.....	64
3.4.4.1	Einfluss der Interferenzen aus wäßrigen Standardlösungen.....	64
3.4.4.2	Einfluss der Interferenzen des Barium auf die Rückstandsmatrix.....	67
3.4.4.3	Methodvalidierung.....	68
3.4.4.3.1	Standardaddition in der Probe	68
3.4.4.4	Langzeitstabilität	69
3.4.4.5	Messungen der Osteuropaweine.....	70
3.4.4.6	Chondrite Muster der Überseeweine und Osteuropaweine	72
3.4.5	Zusammenfassung der ICP – MS Messung.....	74
3.5	Bewertung der Überseeweine	75
3.5.1	Deskriptiv statistische Auswertung der Messergebnisse.....	75
3.5.1.1	Stabilisotope	75
3.5.1.2	Anorganische Analysenparameter.....	76
3.5.1.3	Allgemeine und flüchtige Parameter	77
3.5.1.4	Anthocyane und biogene Amine	78
3.5.2	Ergebnisse der Korrelationsanalyse.....	79
3.5.2.1	Stabilisotopenverhältnisse	79
3.5.2.2	Anorganische Parameter.....	81
3.5.2.3	Weitere signifikante Korrelationen	82
3.5.3	Varianzanalyse.....	83
3.5.4	Klassifikation des vollständigen Datensatzes mittels Diskriminanzanalyse	85
3.5.4.1	Ergebnisse der Resubstitution des Gesamtdatensatzes.....	85
3.5.4.2	Test der Diskriminanzmodelle mit der „Leave one out“ Methode.....	88
3.5.4.3	Test des Diskriminanzmodelle mit der „Hold out“ Methode	90
3.5.4.3.1	Klassifikation der Lerndatensätze	92
3.5.4.3.2	Vergleich der signifikanten Parameter	93

3.5.4.4	Zusammenfassung der Ergebnisse der Klassifikation des vollständigen Datensatzes	94
3.5.5	Klassifikation des Datensatzes der 137 Weine unter Nichtberücksichtigung der Isotopenverhältnisse $(D/H)_I$ und $(D/H)_{II}$	95
3.5.5.1	Klassifikation mittels Resubstitution	95
3.5.5.2	Test der Diskriminanzmodelle mit der „Leave one out“ Methode	96
3.5.5.3	Test des Diskriminanzmodells mit der „Hold out“ Methode	97
3.5.5.4	Zusammenfassung der Ergebnisse der Klassifikation ohne die Isotopenverhältnisse $(D/H)_{I+II}$	98
3.5.6	Klassifikation der Rotweine	98
3.5.7	Klassifikation der Weißweine	100
3.5.8	Zusammenfassung der Fehlklassifikationen	101
3.5.9	Zusammenfassung der signifikanten Parameter	102
3.6	Bewertung der Osteuropaweine	104
3.6.1	Korrelation	104
3.6.1.1	Stabilisotopenverhältnisse	104
3.6.1.2	Anorganische Verbindungen	105
3.6.2	Ergebnisse der ersten Variablenreduktion	106
3.6.3	Klassifikation des vollständigen Datensatzes mittels Diskriminanzanalyse	108
3.6.4	Klassifikation der Osteuropaweine mittels Diskriminanzanalyse ohne die biogenen Amine und die Isotopenverhältnisse nach der Nachvergärung	111
3.6.5	Zusammenfassung der signifikanten Parameter der Osteuropaweine	112
4	Zusammenfassung und Diskussion	114
5	Experimenteller Teil	122
5.1	Stabilisotopen	122
5.1.1	Geräte:	122
5.1.2	Messparameter der $\delta^{18}O$ – Bestimmung mittels Gasbench	122
5.1.2.1	Chemikalien und Hilfsmittel	122
5.1.2.2	Methode	122
5.1.3	Vorschrift zur Herstellung der laborinternen Referenzsubstanzen Standard 4 und Standard 5 für die $\delta^{18}O$ - Messung (Wasserdestillation)	123
5.1.3.1	Geräte und Hilfsmittel	123
5.1.3.2	Durchführung	123
5.1.4	Mathematische Gleichungen zur Berechnung der Warn- und Kontrollgrenzen für die Qualitätsregelkarte nach Shewart (Funk et al. 1992)	124
5.1.5	Rechenweg zur Ermittlung des $\delta^{18}O$ -Verhältnisses im Wein	125
5.1.6	Messparameter der $\delta^{13}C$ -Bestimmung mittels Elementaranalysator	127
5.1.6.1	Chemikalien und Hilfsmittel	127
5.1.6.2	Methode	128
5.1.7	Rechenweg zur Ermittlung von $\delta^{13}C$ im Destillat	129

5.1.8	^2H -NMR im destillierten Ethanol des Weines.....	130
5.1.9	Destillation des Ethanols aus dem Wein	130
5.1.9.1	Geräte und Hilfsmittel	130
5.1.9.2	Durchführung:	130
5.2	Anorganische Mineralstoffe – Spurenelemente	131
5.2.1	Nomenklatur der Seltenen Erden.....	131
5.2.2	Geräte.....	131
5.2.3	Chemikalien und Hilfsmittel	131
5.2.4	Methode	131
5.2.5	Rechenbeispiele	132
5.2.5.1	Lineare Regression externer Standards mit internen Standardisierung.....	132
5.2.5.1.1	Berechnung der Rohdaten	132
5.2.5.1.2	Ermittlung der Kalibriergerade aus den Standards.....	132
5.2.5.1.3	Berechnung des Faktors des internen Standards	133
5.2.5.1.4	Ermittlung der Konzentration aus den Rohdaten und Korrektur mit internen Standards	134
5.2.5.1.5	Berechnung der Konzentration des ^{89}Y im Wein	134
5.2.5.2	Formeln zur Berechnung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze nach DIN 32645 der Leerwertmethode.....	135
5.2.5.3	Berechnung der Oxidkorrektur durch Bariumzusatz am Beispiel des Weines 105	136
5.2.5.3.1	Ermittlung des Bariumgehaltes der Messlösung aus der Kalibriergerade und dem internen Standard.....	136
5.2.5.3.2	Ermittlung der Signalintensität des Bariumoxids in der Rückstandslösung ohne Bariumzusatz	137
5.2.5.3.3	Ermittlung des Europiumgehaltes im Weinrückstand.....	137
5.2.5.3.4	Ermittlung der Europiumkonzentration des Weines 105 aus dem Oxidfaktor.....	138
5.2.6	Konzentrationen der Seltenen Erden im Chondrite.....	138
5.3	Anorganische Parameter - Hauptelemente	139
5.3.1	Na.....	139
5.3.2	K	139
5.3.3	Ca.....	139
5.3.4	Mg.....	139
5.3.5	Phosphat.....	139
5.3.6	Sulfat.....	139
5.3.7	Chlorid.....	139
5.3.8	Nitrat.....	140
5.4	Allgemeine Verbindungen	140
5.4.1	Alkohol	140
5.4.2	Invertzucker	140

5.4.3	Glucose und Fructose	140
5.4.4	Freie und Gesamt SO ₂	140
5.4.5	Gesamtsäure.....	140
5.4.6	pH	140
5.4.7	Flüchtige Säuren	141
5.4.8	Asche	141
5.4.9	Alkalität der Asche	141
5.4.10	D- und L- Milchsäure	141
5.4.11	D- und L- Äpfelsäure.....	141
5.4.12	Glycerin	141
5.4.13	1,2-Butandiol	141
5.4.14	Gluconsäure	142
5.4.15	Organische Säuren und Nitrat.....	142
5.5	Flüchtige Verbindungen.....	142
5.6	Anthocyane.....	142
5.7	Biogene Amine	143
5.8	Kenndaten des SPSS- Programms	143
6	Literaturverzeichnis	144
Anhang I – Datensatz der Überseeweine.....		1
Anhang II – Teil A Lerndatensatz der Osteuropaweine.....		51
Anhang II – Teil B Testdatensatz der Osteuropaweine		87

Verzeichnis der mathematischen Gleichungen

Gleichung 2-1.	Allgemeine Formel für die Berechnung des relativen Isotopenverhältnisses.....	5
Gleichung 2-2.	Allgemeine Diskriminanzfunktion	19
Gleichung 2-3.	Definition des Diskriminanzkriteriums	19
Gleichung 5-1.	Standardabweichung einer Mehrfachbestimmung s_i	124
Gleichung 5-2.	Standardabweichung innerhalb der Serien s_w	124
Gleichung 5-3.	Standardabweichung zwischen den Serien s_b	124
Gleichung 5-4.	Gesamtstandardabweichung s_t	124
Gleichung 5-5.	Mittelwert der Qualitätsregelkarte.....	124
Gleichung 5-6.	Obere Kontrollgrenze der Qualitätsregelkarte.....	124
Gleichung 5-7.	Obere Warngrenze der Qualitätsregelkarte	125
Gleichung 5-8.	Untere Warngrenze der Qualitätsregelkarte	125
Gleichung 5-9.	Untere Kontrollgrenze der Qualitätsregelkarte.....	125
Gleichung 5-10.	Allgemeine Gleichung zur Ermittlung des $\delta^{18}\text{O}$ – Stabilisotopenverhältnisses aus CO_2 bezogen auf VSMOW	125
Gleichung 5-11.	Umstellung der allgemeinen Gleichung zur $\delta^{18}\text{O}$ – Bestimmung unter Einbeziehung des Referenzgases CO_2	125
Gleichung 5-12.	Berechnung des Deltawertes $\delta_{\text{VSMOW}}^{\text{Ref}}$ bei der VSMOW – SLAP Kalibrierung.....	126
Gleichung 5-13.	Berechnung des Skalierungsfaktors F bei der VSMOW - SLAP Kalibrierung.....	126
Gleichung 5-14.	Ermittlung des Ergebnisses bei der VSMOW – SLAP Kalibrierung.....	126
Gleichung 5-15.	Berechnung der Probe bei Verwendung des laboreigenen Standards 4....	126
Gleichung 5-16.	Skalierungsfaktor bei Verwendung der Standards 4 und 5	127
Gleichung 5-17.	Berechnung des Standards 5 gegen Standard 4 zur Ermittlung des Skalierungsfaktors	127
Gleichung 5-18.	Berechnung der Proben gegen Standard 4 unter Berücksichtigung des Skalierungsfaktors	127
Gleichung 5-19.	Berechnung der Proben gegen VSMOW bei der Kalibrierung mittels laboreigener Standards	127
Gleichung 5-20.	Allgemeine Gleichung zur $\delta^{13}\text{C}$ -Bestimmung im Ethanol mittels CO_2 als Messgas	129
Gleichung 5-21.	Umstellung der allgemeinen Gleichung zur $\delta^{13}\text{C}$ – Bestimmung unter Einbeziehung des Referenzgases CO_2	129
Gleichung 5-22.	Berechnung des Deltawertes $\delta_{\text{PDB}}^{\text{Ref}}$	129

Gleichung 5-23.	Formel zur Berechnung des Faktors für das Isotop eines internen Standards	134
Gleichung 5-24.	Berechnung der Konzentration der Seltenen Erden im Wein aus dem Rückstand [a] mit den dazugehörigen Einheiten [b]	135
Gleichung 5-25.	Berechnung der Nachweisgrenze X_{NG} nach der Leerwertmethode.....	136
Gleichung 5-26.	Berechnung der Standardabweichung der Blindwerte	136
Gleichung 5-27.	Berechnung der Bestimmungsgrenze X_{BG}	136

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1.	Mittlere natürliche Häufigkeit der Isotope der Elemente H, C, N, O und S	4
Tabelle 2-2.	Flüchtige Verbindungen zur Herkunftsbestimmung von Wein nach Garcia-Jares et al. 1995	23
Tabelle 2-3.	Eigenschaften der Atomkerne der Elemente Wasserstoff und Kohlenstoff	37
Tabelle 3-1.	Analysenparameter der Überseeweine	42
Tabelle 3-2.	Aufteilung der Überseeweine in die einzelnen Herkunftsländer	43
Tabelle 3-3.	Aufteilung der osteuropäischen Weine in die einzelnen Herkunftsländer	44
Tabelle 3-4.	Vergleich der Messergebnisse der Gasbench mit denen des klassischen Schüttelbads	51
Tabelle 3-5.	Vergleich der $\delta^{13}\text{C}$ -Messergebnisse am Elementaranalysator	56
Tabelle 3-6.	Isotope, die mit dem ICP-MS analysiert werden	59
Tabelle 3-7.	Ergebnisse der Elemente der Seltenen Erden der Überseeweine	63
Tabelle 3-8.	Ergebnisse der spektralen Interferenzen in wäßrigen Einzelstandardlösungen	64
Tabelle 3-9.	Korrelationskoeffizienten r nach Pearson der Stabilisotopenverhältnisse – separate Betrachtung der Länder	80
Tabelle 3-10.	Erhöhte Korrelationen zwischen Analysenparametern der Überseeweine	82
Tabelle 3-11.	Ergebnisse der Varianzanalyse und Variablenreduktion der Überseeweine	83
Tabelle 3-12.	Ergebnisse der Resubstitution der 137 Weine basierend auf 36 (grau), 29 (grün) und 13 (rot) Parameter	86
Tabelle 3-13.	Signifikante Parameter des variablenreduzierten Datensatzes der Überseeweine	88
Tabelle 3-14.	Ergebnisse der Kreuzvalidierung der Standarddiskriminanzanalyse mit 36 (grau) bzw. 29 Parameter (grün) und der schrittweisen Diskriminanzanalyse (rot)	89
Tabelle 3-15.	Probennummern der Überseeweine der Testdatensätze A, B und C	90
Tabelle 3-16.	Klassifizierung der Testdatensätze A, B und C auf der Grundlage von 29 Variablen (Standard)	91
Tabelle 3-17.	Klassifizierung der Testdatensätze A, B und C ausgehend von 29 Variablen (schrittweise)	91
Tabelle 3-18.	Resubstitution der Lerndatensätze A, B und C (schrittweise)	93
Tabelle 3-19.	Signifikante Analysenparameter zur Klassifikation der Lerndatensätze A, B und C im Vergleich zum Gesamtdatensatz	94

Tabelle 3-20.	Ergebnisse der Kreuzvalidierung wenn $(D/H)_{I+II}$ durch $\delta^{18}O$ ersetzt werden	96
Tabelle 3-21.	Klassifikation der Testdatensätze A, B und C auf der Grundlage von 12 Variablen, wenn $(D/H)_{I+II}$ durch $\delta^{18}O$ ersetzt werden	97
Tabelle 3-22.	Probennummern der Rotweine der Testdatensätze A und B	99
Tabelle 3-23.	Zusammenfassung der 18 signifikanten Analysenparameter der vorgestellten Diskriminanzmodelle der Überseeweine	102
Tabelle 3-24.	Analysenparameter der Osteuropaweine zur Klassifikation mittels Diskriminanzanalyse	107
Tabelle 3-25.	Anzahl der vollständigen Daten der Osteuropaweine für die Diskriminanzanalyse	108
Tabelle 3-26.	Klassifikation der Osteuropaweine anhand von 15 Variablen – Resubstitution (rot), Kreuzvalidierung (grün), Testdatensatz (grau).....	110
Tabelle 3-27.	Klassifikation der Osteuropaweine anhand von 12 Variablen – Resubstitution (rot), Kreuzvalidierung (grün), Testdatensatz (grau).....	112
Tabelle 3-28.	Zusammenfassung der signifikanten Analysenparameter bei der Klassifikation der Osteuropaweine.....	113
Tabelle 5-1.	Mittelwert, Warn- und Kontrollgrenze der $\delta^{18}O$ und $\delta^{13}C$ Bestimmung.....	125
Tabelle 5-2.	Ordnungszahl, Symbol und Name der Elemente der Seltenen Erden.	131
Tabelle 5-3.	Berechnung der blindwertkorrigierten Signalintensität.....	132
Tabelle 5-4.	Berechnung der Mittelwerte der internen Standards zur Auswertung der Proben.....	133
Tabelle 5-5.	Ergebnisse der Berechnung des Faktors für den internen Standard	134
Tabelle 5-6.	Konzentration des ^{89}Y aus den Rohdaten und korrigiert mit internen Standards	134
Tabelle 5-7.	Ergebnis der Berechnung des Elements ^{89}Y am Beispiel des Weines 51	135
Tabelle 5-8.	Berechnung der Standardabweichung des Elements ^{89}Y des Weines 51	135
Tabelle 5-9.	Konzentration des Bariums in der Messlösung des Weines 105.....	136
Tabelle 5-10.	Anteil des Bariumoxids auf den Isotopen 151 und 153 im Wein 105.....	137
Tabelle 5-11	Europiumgehalt im Wein 105 aus der bariumgespikten Rückstandsmatrix	138
Tabelle 5-12.	Europiumgehalt im Wein 105 korrigiert mit dem Oxidfaktor.....	138
Tabelle 5-13.	Konzentrationen der Seltenen Erden im Chondrite [Dulski 1998].....	138

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1.	Variationen der natürlichen Stabilisotopenverhältnisse δD und $\delta^{18}O$ an ausgewählten Beispielen (C_3 = Pflanzen mit C_3 – Metabolismus, C_4 = Pflanzen mit C_4 – Metabolismus) nach Breas et al. 1994	8
Abbildung 2-2.	Variationen der natürlichen Stabilisotopenverhältnisse $\delta^{13}C$ an ausgewählten Beispielen nach Breas et al. 1994	9
Abbildung 3-1.	Reaktionen zur Übertragung des $^{18}O/^{16}O$ – Isotopenverhältnisses des Weines auf das Messgas CO_2 – a. Equilibrierung und b. Dissoziation	45
Abbildung 3-2.	Zeitlicher Verlauf der Equilibrierung eines Wassers bei 27 °C– der Deltawert wird auf das Referenzgas CO_2 bezogen.....	46
Abbildung 3-3.	Schematischer Aufbau der Gasbench [Firmeninformation FinniganMAT 1999].....	47
Abbildung 3-4.	Grafisches Messprotokoll bei der $\delta^{18}O$ -Bestimmung mittels Gasbench – a. Isotopenverhältnis 46/44 ($^{12}C^{16}O^{18}O^+ / ^{12}C^{16}O^{16}O^+$) und b. Ionenspur der Masse 44.....	48
Abbildung 3-5.	Auswertung der Gerätekontrollprobe der $\delta^{18}O$ - Messung mittels Qualitätsregelkarte nach Shewart.....	50
Abbildung 3-6.	Messergebnisse des Polyethylenstandards CH-7 der IAEA.....	55
Abbildung 3-7.	Auswertung der Gerätekontrollprobe der $\delta^{13}C$ Messung mittels Qualitätsregelkarte nach Shewart	56
Abbildung 3-8.	Kalibriergeraden der Isotope ^{147}Sm und ^{149}Sm einer zufällig ausgewählten Messsequenz – Konzentration der Signalintensität in counts per seconds (cps).....	61
Abbildung 3-9.	Verteilung der Seltenen Erden der Überseeweine (Mittelwert aller Proben).....	63
Abbildung 3-10.	Vergleich der Europiumgehalte, korrigiert mit dem Oxidfaktor und durch Bariumzusatz zu der Rückstandsmatrix am Beispiel des Weines 105.	67
Abbildung 3-11.	Ergebnisse der Standardaddition im Vergleich zur externen Kalibrierung am Beispiel des Überseeweines 116.	69
Abbildung 3-12.	Mittelwerte und Standardabweichung der Gerätekontrollprobe 45 der Überseeweine zur Langzeitstabilität des Systems.	69
Abbildung 3-13.	Vergleich der Konzentrationen der Seltenen Erden analysiert aus dem Wein und aus dessen Destillationsrückstand	71
Abbildung 3-14.	Mittelwerte und Standardabweichung der Gerätekontrollprobe 67 der Osteuropaweine zur Langzeitstabilität des Systems.....	71
Abbildung 3-15.	Chondrite – normalisiertes Verteilungsmuster der Seltenen Erden der Überseeweine, unterteilt nach Herkunftsländern.....	72
Abbildung 3-16.	Chondrite – normalisiertes Verteilungsmuster der Seltenen Erden der Osteuropaweine, unterteilt nach Herkunftsländern	73

Abbildung 3-17.	Box - Plots der Stabilisotopenverhältnisse des Ethanol ($(D/H)_I$, $(D/H)_{II}$ in ppm, des Weins $\delta^{18}O$ in ‰ und des Ethanol $\delta^{13}C$ in ‰ der Überseeweine	75
Abbildung 3-18.	Box - Plots der anorganischen Parameter Natrium, Kalium, Yttrium und Chlorid der Überseeweine	76
Abbildung 3-19.	Box - Plots der allgemeinen Parameter Alkohol und Gesamtsäure sowie der flüchtigen Verbindungen Ethylacetat und 1-Propanol der Überseeweine.....	77
Abbildung 3-20.	Box - Plots der biogenen Amine Ethanolamin und Histamin der Überseeweine.....	78
Abbildung 3-21.	Box - Plots der Anthocyane Delphinidin-3-glucosid und Petunidin-3-glucosid der Überseeweine.....	78
Abbildung 3-22.	Korrelation der Stabilisotopenverhältnisse Ethanol $(D/H)_I$ - $(D/H)_{II}$, Ethanol $(D/H)_I$ - Wein $\delta^{18}O$, Ethanol $(D/H)_I$ - Ethanol $\delta^{13}C$ und Ethanol $(D/H)_{II}$ - Wein $\delta^{18}O$ der Überseeweine	80
Abbildung 3-23.	Korrelation der Seltenen Erdmetalle Yttrium – Dysprosium, Yttrium – Praesodym, Praesodym – Cer, Praesodym - Neodym der Überseeweine.....	81
Abbildung 3-24.	Darstellung der Herkunft der Überseeweine im zweidimensionalen Diskriminanzraum auf der Basis von 36 Variablen (Standard).....	85
Abbildung 3-25.	Darstellung der Herkunft der Überseeweine im zweidimensionalen Diskriminanzraum auf der Basis von 13 Variablen (schrittweise).....	87
Abbildung 3-26.	Darstellung der Herkunft der Überseeweine im zweidimensionalen Diskriminanzraum bei der Klassifizierung der Testweine des Datensatzes B (schrittweise).....	92
Abbildung 3-27.	Darstellung der Herkunft der Überseeweine auf der Grundlage von 12 Variablen, wenn die Isotopenverhältnisse $(D/H)_{I+II}$ durch $\delta^{18}O$ ersetzt werden	96
Abbildung 3-28.	Darstellung der Herkunft der Rotweine im zweidimensionalen Diskriminanzraum am Beispiel des Testdatensatzes B (schrittweise)	99
Abbildung 3-29.	Darstellung der Herkunft der Weißweine im zweidimensionalen Diskriminanzraum (schrittweise)	101
Abbildung 3-30.	Korrelationen der Stabilisotopenverhältnisse – A Ethanol $(D/H)_I$ – A Ethanol $(D/H)_{II}$, A Ethanol $(D/H)_I$ – $\delta^{18}O$, A Ethanol $(D/H)_I$ – A Ethanol $\delta^{13}C$, A Ethanol $(D/H)_I$ – B Ethanol $(D/H)_I$	105
Abbildung 3-31.	Korrelationen der Seltenen Erdelemente Yttrium – Dysprosium und Yttrium - Praseodym der Osteuropaweine	106
Abbildung 3-32.	Darstellung der Herkunft der Osteuropaweine im zweidimensionalen Diskriminanzraum anhand von 15 Variablen.....	109
Abbildung 3-33.	Darstellung der Herkunft der Osteuropaweine im zweidimensionalen Diskriminanzraum, schrittweise Diskriminanzanalyse ohne biogene Amine und B Ethanol $(D/H)_{I+II}$ mit Testweinen.....	111
Abbildung 5-1.	Kalibriergerade 10 ppt – 1 ppb für das Isotop ^{89}Y des Weines 51	133

Abkürzungsverzeichnis

D/H	Stabilisotopenverhältnis des Deuteriums zu Wasserstoff allgemein
(D/H) _I	Stabilisotopenverhältnis des Deuteriums zu Wasserstoff in der Methylgruppe des Ethanols
(D/H) _{II}	Stabilisotopenverhältnis des Deuteriums zu Wasserstoff in der Methylengruppe des Ethanols
(D/H) _{III}	Stabilisotopenverhältnis des Deuteriums zu Wasserstoff in der Hydroxylgruppe des Ethanols
ac	acetyl
b	Optimale Wichtung bei der Diskriminanzanalyse
C ₃	Pflanzen mit C ₃ – Metabolismus (Calvinzyklus)
C ₄	Pflanzen mit C ₄ – Metabolismus (Hatch – Slack – Zyklus)
CAM	Crassulaceen Acid Metabolism – Pflanzen die sowohl über den C ₃ als auch über den C ₄ Weg metabolisieren
cu	cumaryl
d	Volumenmasse des Weines
<i>d</i>	Diskriminanzmerkmal
F	Skalierungsfaktor
F'	Entscheidungskriterium in der Varianzanalyse
F''	Faktor zur Berechnung der internen Standards bei der ICP-MS Analyse
FIT	Food analysis using Isotopic Techniques
g	glucosid
GISP	Greenland Ice Sheet Precipitation – Standard in der Stabilisotopenanalytik
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie
I	Kernspinquantenzahl
IAEA	Internationale Atomenergiebehörde
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)
IRMS	Massenspektrometrie für Isotopenverhältnisse (Isotope Ratio Mass Spectrometry)
J	Kopplungskonstante in der NMR
KNN	Methode der k nächsten Nachbarn
MO ⁺	Molekulation des Oxids
MOH ⁺	Molekulation des Hydroxids
n	Gruppenanzahl
NMR	Kernresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance)

p	Irrtumswahrscheinlichkeit in der Statistik
r	Korrelationskoeffizient nach Pearson
R	statistische Vergleichbarkeit
R ²	Bestimmtheitsmaß
Ref	Referenzstandard
s _b	Standardabweichung zwischen den Serien
s _i	Standardabweichung einer Mehrfachbestimmung
SLAP	Standard Light Antarctic Precipitation – Standard in der Stabilisotopenanalytik
s _t	Gesamtstandardabweichung
s _w	Standardabweichung innerhalb der Serien
VSMOW	Vienna Standard Mean Ocean Water – Standard in der Stabilisotopenanalytik
X _{BG}	Bestimmungsgrenze
X _{NG}	Nachweisgrenze
Γ	Diskriminanzkriterium
δ ¹³ C	relatives Stabilisotopenverhältnis des Kohlenstoffs ¹³ C/ ¹² C bezogen auf PDB
δ ¹⁸ O	relatives Stabilisotopenverhältnis des Sauerstoffs ¹⁸ O/ ¹⁶ O bezogen auf VSMOW
γ	gyromagnetisches Verhältnis

1 Einleitung

Wein ist ein Lebensmittel, dessen Qualitäts- und Genusswert in erster Linie von der Herkunft und damit verbunden von den Wachstumsbedingungen und dem Alter der Weinreben, der Rebsorte, dem Zeitpunkt und der Art der Weinlese sowie der Kellertechnik und den anschließenden Lagerbedingungen beeinflusst wird. Alle Angaben betreffend der geografischen Herkunft oder der Rebsorte werden vom Konsumenten mit bestimmten Erwartungen hinsichtlich der Qualität und der sensorischen Eigenschaften verbunden. Zum Schutz des Verbrauchers vor unerlaubten Manipulationen ist es ein Anliegen der Lebensmittelüberwachung herauszufinden, ob es sich bei dem vorliegenden Wein beispielsweise tatsächlich wie ausgelobt um einen französischen Bordeaux oder ein anderes Erzeugnis handelt.

Auf dem Weltmarkt für Wein nimmt die Europäische Union zur Zeit mit 45 % der Anbaufläche, 60 % der Erzeugung und des Verbrauchs sowie 70 % der Ausfuhren eine dominierende Stellung ein, jedoch verschärft sich mit zunehmender Globalisierung der Wettbewerb. Zwischen 1994 und 1996 haben sich die Einfuhren aus Drittländern mehr als verdoppelt; wobei Bulgarien, Ungarn und Rumänien neben den USA, Chile, Argentinien, Südafrika und Australien die bedeutendsten Einfuhrländer sind [Agenda 2000], so dass eine Möglichkeit zur Überprüfung der Herkunftsbezeichnungen immer wichtiger wird.

Die Angaben über die geografische Herkunft können sich auf das jeweilige Land und je nach nationaler Gesetzeslage auf das Anbaugebiet bzw. auf das Unteranbaugebiet beziehen.

Geschulte Weinverkoster sind in der Lage Weine verschiedener Anbaugebiete und Rebsorten anhand visueller und sensorischer Eigenschaften zu identifizieren [Vaamonde 1997]. Diese Methode erfordert viel Übung, ist nicht frei von Fehlurteilen und aufgrund des steigenden Angebots an Weinen nicht immer praktikierbar, so dass insgesamt objektivere Bewertungskriterien fehlen.

Im Wein können zur Zeit weit über 200 anorganische und organische Komponenten analysiert werden. Eine einzelne Verbindung existiert jedoch nicht, die Aufschluss über das Anbaugebiet gibt. Beispielsweise variieren die Konzentrationen der Mineralstoffe im Wein in Abhängigkeit von der geografischen Lage. Die Unterschiede in den Mineralstoffgehalten können Aussagen über die Herkunft zulassen, wenn die Parameter mit Mustererkennungsmethoden, die Verfahren der multivariaten Datenanalyse sind, ausgewertet werden [Siegmond und Bächmann 1977].

Anhand chemischer Analysenparameter kann die geografische Herkunft nur indirekt über die Mustererkennungsmethoden erfolgreich durchgeführt werden, wenn signifikante Unterschiede zwischen den Komponenten der betrachteten Herkunftskategorien existieren.

Die Weinrebe nimmt Wasser und Mineralstoffe zur Aufrechterhaltung ihrer Lebensfunktionen und zum Wachstum der Pflanze bzw. der Früchte auf. Klimatische Bedingungen insbesondere Niederschläge und Temperaturen sowie die geografische Lage beeinflussen die Aufnahme des Wassers und der Mineralstoffe, die für die Bildung der pflanzeigenen Verbindungen verantwortlich sind. Die geografische Lage wird von der Höhenlage, der Bodenzusammensetzung bzw. der Bodenbeschaffenheit beeinflusst. Die Aufnahme der Mineralstoffe hängt dabei weniger von der Bodenzusammensetzung sondern vielmehr von der Bodenverfügbarkeit dieser Elemente ab [Borszéli et al. 1983]. Die Synthese und die Einlagerung von Stoffen werden zusätzlich von der Pflanzenphysiologie und so von der Rebsorte beeinflusst [Würdig und Woller 1989].

Die Konzentration einer Verbindung im Wein, die aus den natürlichen Ressourcen aufgenommen wird, wird als Primärgehalt bezeichnet, im Gegensatz zum Sekundärgehalt, der aus den geogenen oder anthropogenen Kontaminationen resultiert [Bauer et al. 1994]. Geogene Verunreinigungen sind natürlich gegeben und werden beispielsweise durch Meeresnähe, Salzseen, Vulkane und Exhalationen verursacht.

Zu den anthropogenen Kontaminationen zählen alle Veränderungen der Inhaltstoffe, die aus dem Weinbau selbst, wie künstliche Bewässerung, Düngung und Pestizideinsatz und aus der Kellerwirtschaft insbesondere Zeitpunkt und Art der Weinlese, der Weinbereitung (Vinifikation) einschließlich des Einsatzes unerlaubter Zusatzstoffe, aus der Weinlagerung und aus dem Versand resultieren. Hinzu kommen Verunreinigungen aus nahen Industriestandorten, zum Beispiel Zementfabriken, Pigmentwerken oder Bergbauhalden [Bauer et al. 1994].

Für die regionale Mustererkennung werden chemische Analysenparameter gesucht, die eine Langzeitstabilität versprechen und bei denen die Variationen der Komponenten aus den Primärgehalten und den geogenen Kontaminationen überwiegen bzw. aus Prozessen resultieren, die ständig wiederholt werden, beispielsweise eine notwendige künstliche Bewässerung. Die komplexen Muster der chemischen Analysenparameter werden mit Verfahren der multivariaten Datenanalyse interpretiert.

Aus der Literatur sind zahlreiche Untersuchungen zu Fragestellungen der Herkunft von Weinen anhand von chemischen Verbindungen bekannt, bei denen Parameter aus dem Bereich der Stabilisotopenanalytik, der Mineralstoffe und der Routine, aber auch flüchtige Verbindungen und Farbstoffe signifikant zur Klassifikation beitragen.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Multikomponenten

Der Wein besteht aus einer Vielzahl chemischer Komponenten, die sich in verschiedene Substanzklassen zusammenfassen lassen. Neben dem Hauptbestandteil Wasser zählen die organischen Verbindungen, dazu gehören verschiedene Alkohole, Zucker, Säuren, Phenole, Ester und stickstoffhaltige Verbindungen, sowie die anorganischen Komponenten mit den Mineralstoffen zu den charakteristischen Inhaltsstoffen. Während von den Minorkomponenten die Konzentrationen als Parameter auf ihren Beitrag zur Herkunftsanalyse untersucht werden, interessieren von den Hauptkomponenten Wasser und Ethanol insbesondere die Stabilisotopenverhältnisse hinsichtlich dieser Fragestellung.

2.1.1 Stabilisotope

Isotop (griechisch) heißt am selben Ort und bezieht sich in der Chemie auf das Periodensystem. So sind Isotope Atomkerne mit gleicher Kernladungszahl, aber unterschiedlicher Neutronen- und Massenzahl. Dabei wird zwischen stabilen und nichtstabilen (radioaktiven) Isotopen unterschieden [Lexikon der Chemie 1999].

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit den stabilen und nicht mit den radioaktiven Isotopen, so dass sich die Bezeichnung „schweres Isotop“ in den nachfolgenden Ausführungen immer auf eine stabile Form bezieht.

2.1.1.1 Vorkommen in der Natur

Die Biomasse setzt sich hauptsächlich aus den Elementen Kohlenstoff C, Sauerstoff O, Wasserstoff H, Stickstoff N und Schwefel S zusammen. Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen aus zwei, Sauerstoff aus drei und Schwefel aus vier stabilen Isotopen, wobei eine Form mit größerer Häufigkeit vorkommt [Ehleringer 1993]. Die Tabelle 2-1 zeigt die mittleren natürlichen Häufigkeiten der Isotope dieser Elemente [Förstel 1994, Hollemann 1995, Hilkert 2001].

Aufgrund der höheren prozentualen Häufigkeit werden die Isotope $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ für Sauerstoff und $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ für Schwefel analysiert, alle weiteren Verhältnisse dieser Elemente werden in der Stabilisotopenanalytik vernachlässigt.

Die isotope Zusammensetzung der Elemente H, C, N, O und S in der Natur ist nicht konstant, sondern variiert aufgrund von Fraktionierungsvorgängen, die zu Abweichungen in der vierten Nachkommastelle der prozentualen Häufigkeit führen [Hilkert 2001]. In Tabelle 2-1 sind diese Stellen der schweren Isotope fett markiert. Alle Fraktionierungen von Isotopen resultieren

aus physikalischen und chemischen Prozessen, bei denen die schweren Isotope an- oder abgereichert werden [Hayes 1982]. Die Prozesse, die zu Fraktionierungen führen, werden im Kapitel 2.1.1.3 näher erläutert.

Tabelle 2-1. Mittlere natürliche Häufigkeit der Isotope der Elemente H, C, N, O und S

Element	Isotope	Natürliche Häufigkeit %
Wasserstoff	^1H	99,9855
	^2H (D)	0,0146 ¹
Kohlenstoff	^{12}C	98,89
	^{13}C	1,1114 ¹
Stickstoff	^{14}N	99,634
	^{15}N	0,3663 ¹
Sauerstoff	^{16}O	99,672
	^{17}O	0,038
	^{18}O	0,2000 ¹
Schwefel	^{32}S	95,02
	^{33}S	0,75
	^{34}S	4,2150 ¹
	^{36}S	0,02

¹ Variationen in der Natur werden in der vierten Kommastelle beobachtet

Neben der Isotopenfraktionierung der aufgeführten „leichten Elemente“ existieren auch Variationen bei den Isotopenverhältnisse sogenannter „schwerer“ Elemente. Von besonderem Interesse ist das Strontiumverhältnis $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$, das bereits als Indikator für die Herkunft von Weinen diskutiert wurde [Horn et al. 1992, Stroh et al. 1994]. Die relative Häufigkeit des ^{87}Sr - Isotops wird durch den radioaktiven β - Zerfall des natürlichen ^{87}Rb – Isotops charakterisiert, der von dem Konzentrationsverhältnis des Mutterisotops abhängt und damit in Abhängigkeit von den geochemischen Gegebenheiten in den Weinbauzonen variiert. Im Gegensatz zu den leichten Isotopen sind die relativen Massenunterschiede so gering, dass keine signifikanten Fraktionierungen in den natürlichen Kreisläufen stattfinden [Eschner 1994].

In der vorliegenden Arbeit werden die Isotopenverhältnisse D/H, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ und $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ im Wein charakterisiert, deren Nomenklatur und natürliche Variationen im folgenden gezeigt werden.

2.1.1.2 Nomenklatur

Die Stabilisotopenverhältnisse D/H, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ und $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ werden nicht als Absolutwerte, sondern als Abweichung von internationalen Standards in Form von Deltawerten δ (Einheit ‰) nach Gleichung 2-1 angegeben.

$$\delta (\text{‰}) = \left(\frac{\text{Isotopenverhältnis der Probe}}{\text{Isotopenverhältnis des Standards}} - 1 \right) * 1000$$

Gleichung 2-1. Allgemeine Formel für die Berechnung des relativen Isotopenverhältnisses

Der Deltawert δ gibt die Abweichung des Stabilisotopenverhältnisses der Probe von einem Referenzstandard an, die mit eintausend multipliziert wird.

Für die Stabilisotopenverhältnisse D/H und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ wird als Bezugspunkt Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW) akzeptiert, ein Wasser, das von der Internationalen Atomenergiebehörde (IAEA) verteilt wird. VSMOW wurde aus dem Pazifik in 5000 m Tiefe gewonnen und anschließend destilliert [Förstel 1994] und ist definitionsgemäß der Nullwert mit Absolutwerten für D/H = 0,0015576 und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 0,020052$ und [Bowen 1991].

Die Stabilisotopenverhältnisse des Kohlenstoffs werden auf PeeDee Belemnite (PDB) bezogen, ein fossiles Kalziumcarbonat aus North Carolina, das nicht mehr vorhanden ist und deshalb bei der Messung durch andere Standards ersetzt wird, deren Deltawerte gegen PDB bekannt sind [Winkler 1980]. Beispielsweise werden das Öl NBS 22 mit $\delta = 29,7 \text{ ‰}$ und die Polyethylenfolie CH-7 mit $\delta = 31,8 \text{ ‰}$ von der IAEA zur Verfügung gestellt.

2.1.1.3 Variationen in den natürlichen Kreisläufen

2.1.1.3.1 Stabilisotopenverhältnisse D/H und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$

Die Stabilisotopenverhältnisse D/H und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ der Weininhaltsstoffe werden von den Nährstoffen der Pflanze, dem Wasser und den Nährsalzen speziell den Hydrogencarbonationen, sowie von allen Prozessen dieser Verbindungen innerhalb der Pflanze und während der Fermentation charakterisiert.

Im Traubenmost spiegelt sich die Fraktionierung des Wassers im weltweiten Kreislauf und innerhalb der Pflanze bei den Transportprozessen und der Synthese der pflanzeigenen Inhaltsstoffe wider. Im Wein kommen die Fraktionierungen während der Fermentation hinzu. Die Grundlagen der Fraktionierung werden deshalb zusammen mit den Fraktionierungen im globalen Kreislauf und in der Weinrebe sowie bei der Weinbereitung nachfolgend näher erläutert.

Die Hydrogencarbonate werden mit Hilfe des Wassers über die Wurzel aufgenommen, deren Stabilisotopenverhältnisse des Sauerstoffs durch die Dissoziationsreaktionen mit dem vorhandenen Wasser beeinflusst werden.

Die physikalische Grundlage der Fraktionierung des Wassers bilden die verschiedenen Dampfdrücke der schweren und leichten Isotope. Die leichten Isotope ^1H und ^{16}O besitzen einen niedrigeren Dampfdruck und werden deshalb bei der Verdunstung gegenüber den schweren Isotopen in der gasförmigen Phase angereichert. Der Anteil an ^{18}O und D verringert sich in den daraus resultierenden Niederschlägen, ein Vorgang, der sich stetig wiederholt. Der Wasserdampf der Atmosphäre wird pro Jahr mehr als 30 mal durch Verdunstung und Niederschlag umgesetzt. [Förstel 1984, 1994]. Dabei werden beide Elemente nicht in gleicher Weise fraktioniert. Bei der Verdunstung werden für die Stabilisotopenverhältnisse des Wasserstoffs höhere Verschiebungen beobachtet als für die Isotopenverhältnisse des Sauerstoffs, beispielsweise konnten Deltawerte zwischen flüssiger und gasförmiger Phase für D/H von $\delta = 75$ ‰ und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ von $\delta = 8$ ‰ festgestellt werden [Bricout 1982]. Die Unterschiede werden durch die höhere Differenz zwischen den Dampfdrücken der Isotope D und H des Wasserstoffs gegenüber der geringeren Differenz zwischen den Dampfdrücken des Sauerstoffs verursacht. Diese physikalische Eigenschaft wird durch die größere Massendifferenz der Isotope des Wasserstoffs (Massenverhältnis 1:2) hervorgerufen [Bricout 1982].

Durch die Erdrotation wirkt die Zentrifugalkraft, welche die schweren Isotope nach außen treibt und so diese gegenüber den leichten Isotopen am Äquator anreichert. Der Äquator wiederum ist Ausgangspunkt der Luftmassenbewegung, von dem aus der Wasserdampf jeweils nach Norden und Süden zu den Polen hin transportiert wird. Folglich wird die größte Abreicherung an ^{18}O und D an den beiden Polen beobachtet [Förstel 1994].

Die Fraktionierung des Wassers findet bei allen Luftmassenbewegungen statt. Der Anteil der schweren Isotope verringert sich von der Küste ins Landesinnere (Kontinentaleffekt) und infolge der Erhebungen über dem Meeresniveau (Höheneffekt) [Bowen 1991]. Dabei korrelieren die Deltawerte δD und $\delta^{18}\text{O}$ der Niederschläge sehr hoch miteinander [Craig 1961].

Die Isotopenfraktionierung wird zusätzlich durch die Klimafaktoren Temperatur und Luftfeuchtigkeit sowie durch den Bodentyp beeinflusst und hängt so direkt mit den Wetterverhältnissen und geologischen Gegebenheiten zusammen. Wenn das Wasser bei höheren Temperaturen verdunstet, steigt auch die Anzahl der schweren Isotope in der gasförmigen Phase und der Fraktionierungseffekt wird kleiner [Bowen 1991]. Bei einer relativ hohen Luftfeuchtigkeit sinkt die Verdunstungsrate und damit verbunden der Fraktionierungseffekt. Die Luftfechtig-

keit ist wiederum abhängig von der Niederschlagsmenge. Der Bodentyp wird durch seine Wasseraufnahmefähigkeit charakterisiert.

Das Wasser und die Nährsalze bilden die Nahrungsgrundlage der Pflanzen zur Aufrechterhaltung ihrer Lebensfunktionen. Die Fraktionierung der Isotope in der Weinrebe setzt erst bei der Transpiration des Wassers in den Blättern und der Weintraube ein, d.h. D und ^{18}O werden innerhalb der Pflanze angereichert. Die Kugelform der Weintraube erweist sich unter diesen Gesichtspunkten als vorteilhaft, da sie die kleinstmögliche Oberfläche zur Verdunstung darstellt. Das große Wasservolumen der Beeren puffert zusätzlich diese Schwankungen ab. Für deutsche Weine wurden Anreicherungen für ^{18}O gegenüber dem Bodenwasser in der Größenordnung von $\delta = 7 \text{ ‰}$ beobachtet [Dunbar 1982, Förstel 1984]. Die Weintraube reagiert im Gegensatz zu den Blättern sehr langsam auf eine Änderung der Umweltbedingungen, so dass die Isotopenverhältnisse des Wassers in den Weinbeeren während eines Tages relativ stabil sind. Trotzdem treten Streuungen bedingt durch verschiedene Witterungsverläufe auf. Innerhalb eines Jahres resultieren diese aus den unterschiedlichen Leseterminen je nach Reifegrad der Trauben und der Rebsorte. Zusätzlich werden Streuungen zwischen den Jahrgängen beobachtet [Förstel 1986, 1994].

Bei der Biosynthese der zahlreichen Inhaltsstoffe der Weinrebe und der Weintraube können die vielfältigen kinetischen Isotopeneffekte, speziell die unterschiedlichen Reaktivitäten der C-D, N-D und O-D Bindungen gegenüber den H – Bindungen der Ausgangsstoffe, zu Fraktionierungen innerhalb der entstandenen organischen Verbindungen führen. In gleicher Weise kann dieser Effekt auf die zahlreichen Reaktionen während der Fermentation übertragen werden [Kalinowski 1988].

Das Stabilisotopenverhältnis D/H des Ethanol resultiert demzufolge aus den Reaktionen vom Ausgangsstoff Wasser über alle Prozesse der Biosynthese des Zuckers und der anschließenden alkoholischen Gärung.

Während der Fermentation wird eine geringe Anreicherung an Deuterium im Wasser des Weines beobachtet, der Einfluss auf ^{18}O ist dagegen sehr klein und wird deshalb vernachlässigt [Dunbar 1984, Rossmann 1989, Förstel 1984].

In der Abbildung 2-1 sind die Variationen der natürlichen D/H und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Stabilisotopenverhältnisse in Bezug auf VSMOW dargestellt. Die Bezeichnung C₃ bzw. C₄ kennzeichnet den Metabolismus der Pflanze und wird im nachfolgenden Kapitel näher erläutert. Die Weinrebe gehört zu den C₃ – Pflanzen.

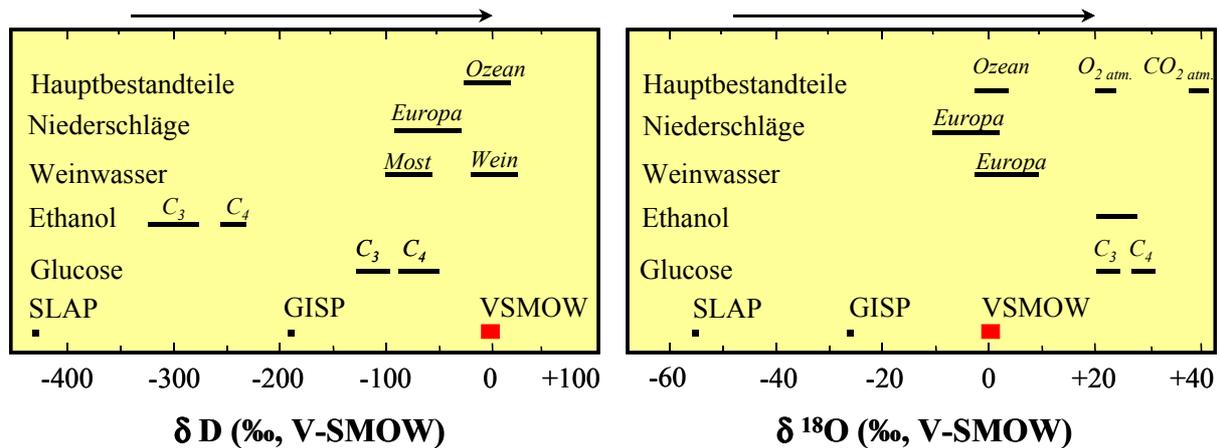


Abbildung 2-1. Variationen der natürlichen Stabilisotopenverhältnisse δD und $\delta^{18}O$ an ausgewählten Beispielen (C_3 = Pflanzen mit C_3 – Metabolismus, C_4 = Pflanzen mit C_4 – Metabolismus) nach Breas et al. 1994

Die Abkürzungen SLAP und GISP stehen für Standard Light Antarctic Precipitation bzw. Greenland Ice Sheet Precipitation. Diese Standardwässer werden gemeinsam mit VSMOW zur Kalibrierung der Messsysteme verwendet.

2.1.1.3.2 Stabilisotopenverhältnis $^{13}C/^{12}C$

Die Hauptquellen der Pflanzen für Kohlenstoff sind Kohlendioxid und Hydrogencarbonate, die aus der Atmosphäre bzw. mit dem Wasser aus dem Boden aufgenommen werden.

Organisch gebundener Kohlenstoff weist ein Defizit an ^{13}C gegenüber dem CO_2 der Luft auf. Die primäre CO_2 - Bindung in der Photosynthese verläuft mit einem kinetischen Isotopeneffekt, bei der $^{13}CO_2$ langsamer als $^{12}CO_2$ reagiert. Dieses ^{13}C - Defizit ist nicht für alle Pflanzen gleich, sondern abhängig vom Photosynthesetyp [Winkler 1980]. Es existieren insgesamt drei Gruppen, die C_3 -, die C_4 - und die CAM - Pflanzen (Crassulaceen Acid Metabolism). Bei den C_3 - Pflanzen, wie zum Beispiel Weizen, Zuckerrüben, Weinreben u. a. erfolgt die CO_2 - Fixierung über die 3 - Phosphoglycerinsäure, einer Verbindung mit drei C - Atomen, im Calvinzyklus. Im Gegensatz dazu wird bei den C_4 - Pflanzen (z. B. Mais und Zuckerrohr), das CO_2 über die Oxalessigsäure, einer Verbindung mit vier C - Atomen im Hatch - Slack Zyklus gebunden. Die CAM - Pflanzen (z. B. Ananas, Vanille) nutzen je nach Bedarf beide Wege aus [Lehninger et al. 1998].

Produkte aus C_3 - Pflanzen sind durch einen um ca. $\delta = 10 - 20$ ‰ niedrigeren ^{13}C - Gehalt gegenüber von Produkten aus C_4 - Pflanzen gekennzeichnet [Breas et al. 1994]. Dieser Effekt wird bei der Authentizität von Lebensmitteln beispielsweise für den Nachweis der Art des Zuckers sowie der Echtheitskontrolle von Whisky und Vanillin ausgenutzt [Martin et al. 1991, Parker et al. 1998, Dennis et al. 1998].

Zusätzlich existieren systematische Variationen innerhalb einer Pflanzenart. Bei Weintrauben konnten Abweichungen der ^{13}C – Gehalte beobachtet werden, die analog zum D und ^{18}O von dem Klima und damit von der Temperatur sowie der Rebsorte und der Bodenbeschaffenheit abhängen. In der Nähe von Industriestandorten verringert sich der Anteil an ^{13}C in der Atmosphäre aufgrund von Verbrennungen fossiler Rohstoffe, die insgesamt einen niedrigeren ^{13}C - Gehalt aufweisen [Boutton 1991].

Der Einfluss der Fermentation auf das $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ - Stabilisotopenverhältnis ist vernachlässigbar [Winkler 1980].

Die Abbildung 2-2 zeigt die Variationsbreite des ^{13}C Stabilisotopenverhältnisses am Beispiel von Glucose, Ethanol und den Hauptbestandteilen der Atmosphäre Kohlendioxid und der Hydrosphäre Hydrogencarbonat.

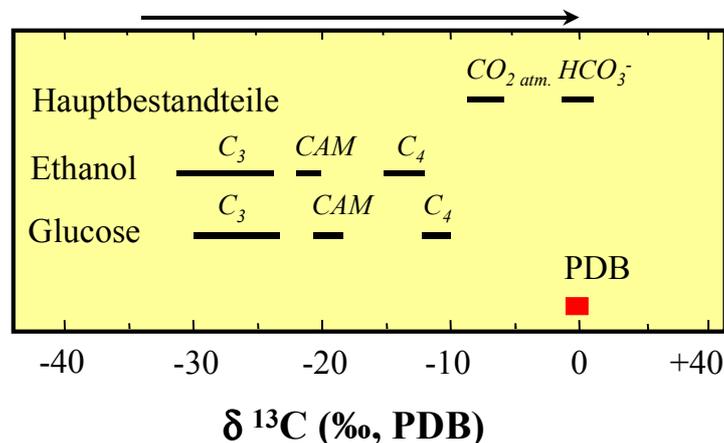


Abbildung 2-2. Variationen der natürlichen Stabilisotopenverhältnisse $\delta^{13}\text{C}$ an ausgewählten Beispielen nach Breas et al. 1994

2.1.2 Anorganische Mineralstoffe

2.1.2.1 Natürliche und anthropogene Variationen in der Mineralstoffzusammensetzung

Der primäre Anteil der Mineralstoffe, der zum Aufbau und zur Ernährung der Pflanzenteile dient, wird von der Weinrebe mit dem Wasser über die Wurzel aufgenommen und über die pflanzeigenen Leitungsbahnen in den Stamm, in die Blätter und in die Trauben transportiert und gelangt so in den Most sowie in den Wein.

In der Pflanze werden die Nährsalze direkt in lebenswichtige organische Moleküle beispielsweise Eiweiße oder Enzyme eingebaut oder sie wirken aufgrund ihrer elektrischen Ladung auf den Kolloidzustand wichtiger Plasmabestandteile.

Zwischen den Konzentrationen der Nährstoffe in der Pflanze und denen im Boden besteht kein direkter Zusammenhang, denn obwohl die Menge der aufgenommenen Haupt- und Spurenelemente mit der Bodenart und der Düngung variiert, ist nicht der Totalgehalt einer Verbindung, sondern der Anteil an gelösten Mineralsalzen im Bodenwasser, demzufolge die Bodenverfügbarkeit dieser Elemente, für den Mineralstoffgehalt einer Pflanze verantwortlich [Siegmund und Bächmann 1977].

Die Bodenfeuchtigkeit wiederum hängt in erster Linie von der Wasseraufnahme und der Speicherkapazität des Bodens und damit verbunden auch von der Niederschlagsmenge ab. Durch die Verdunstungsprozesse wird der Saftstrom der Pflanze und damit die Wasseraufnahme aus dem Boden geregelt. Weine trockener und heißer Jahrgänge enthalten weniger Mineralstoffe, da den Reben das zur Aufnahme der Mineralstoffe notwendige Wasser fehlt. Für eine optimale Nährstoffversorgung ist die Bewässerung von Weinreben in einigen Ländern erlaubt und in einigen wasserarmen Anbaugebieten sogar notwendig.

Sowohl das Gewicht der Einzelbeere als auch der Anteil der Bestandteile der Beere, dazu gehören das Fruchtfleisch, die Beerenhaut und die Anzahl der Kerne, variieren sehr stark in Abhängigkeit von dem Reifezustand der Beeren, der im wesentlichen von den klimatischen Verhältnissen geprägt wird und zusätzlich von der Rebsorte beeinflusst wird. Während der Anfangsphase der Beerenreife nimmt der Mineralstoffgehalt der Beere stark zu, bleibt aber in späteren Reifungsphasen konstant, obwohl sich die Einzelbestandteile verändern. So nimmt beispielsweise der Kaliumgehalt zu und kompensiert sich gleichzeitig mit einer Abnahme des Magnesiums- bzw. Kalziumgehaltes.

Die Größe der einzelnen Weinbeere bestimmt auch den Anteil des Fruchtfleisches der für die Mostgewinnung eingesetzt wird und variiert je nach Witterungseinflüssen und Rebsorte zwischen 50 – 85 %. Da die Mineralstoffe in den Beerenbestandteilen nicht gleichmäßig verteilt und in den Beerenhäuten und Kernen höhere Konzentrationen als im Fruchtfleisch enthalten sind, wird ihr Anteil von den Techniken der Weinbereitung insbesondere der Höhe und der Dauer des Pressdruckes bei der Mostgewinnung sowie von der Kontaktzeit des Mostes mit den gemahlenden Trauben, der Maische, beeinflusst. Rotweine enthalten mehr Mineralstoffe als Weißweine, da bei der Rotweinherstellung durch die längere Kontaktzeit, der Maischezeit, bzw. durch eine erhöhte Temperatur, die aus der Maischerhitzung resultiert, die Mineralstoffe aus der Beerenhaut besser herausgelöst werden können.

Während der alkoholischen Gärung tritt eine natürliche Abreicherung an Mineralstoffen durch die Hefen auf. Je nach nationaler Gesetzeslage und in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Mostes sind verschiedene Zusätze und Techniken der Weinbereitung für die Herstel-

lung eines qualitativ hochwertigen Weines notwendig. Dazu zählen beispielsweise die Säuerung bzw. Entsäuerung des Weines, Vorgänge die sich auf die Konzentrationen der Mineralstoffe Kalium und Kalzium und der einzelnen Säuren insbesondere der Weinsäure durch die Weinsteinfällung auswirken. Der Aschegehalt im Wein beträgt etwa 2-5 g/l [Würdig und Woller 1989].

Der Teil der Mineralstoffe, der sich aus der Behandlung der Trauben und des Mostes sowie aus den notwendigen önologischen Verfahren zusammensetzt, wird als sekundärer Anteil bezeichnet.

2.1.2.2 Hauptbestandteile

Die Mineralstoffe des Weines lassen sich entsprechend ihrer Zusammensetzung in Haupt- und Spurenelemente einteilen. Zu den wichtigsten und in der Menge überwiegenden Hauptbestandteilen zählen die Kationen Kalium, Magnesium, Kalzium und Natrium sowie die Anionen Carbonat, Phosphat, Sulfat und Chlorid.

Im Wein ist Kalium im Bereich von 660 - 1160 mg/l enthalten, aus überdüngten Böden werden nicht selten Gehalte von 1300 – 1500 mg/l gefunden [Würdig und Woller 1989]. Das Element Kalium bildet mit 40 – 60 % den Hauptbestandteil der Asche. Die Unterschiede zwischen der Kaliumkonzentration des Mostes und des Weines werden durch zwei gegenläufige Prozesse verursacht, erstens wird der Gehalt durch die Weinsteinfällung erniedrigt und zweitens durch die Zugabe von Kaliumcarbonat, Kaliumdisulfit und Kaliumhexacyanoferrat zur Stabilisierung des Weins erhöht.

Natrium ist nur in geringen Mengen zwischen 5 - 25 mg/l im Wein enthalten, in kalifornischen Weinen konnten jedoch Gehalte bis 140 mg/l analysiert werden. Höhere natürliche Natriumwerte werden zusammen mit erhöhten Chloridgehalten in küstennahen Regionen beobachtet, da sich das Kochsalz des Meerwassers auf den Blättern und Beeren der Rebe ablagert. Erhöhte Konzentrationen können auch auf einen unerlaubten Zusatz von Natriumchlorid zur Verbesserung der Farbe in Rotweinen oder zur Geschmacksabrundung hinweisen. Durch die Schönung mit Bentoniten kann der Natriumgehalt um 10 mg/l ansteigen [Würdig und Woller 1989].

Der natürliche Calciumgehalt variiert von 60 - 140 mg/l. Der primäre Anteil kann durch Entsäuerung mit Calciumcarbonat bis zu 400 mg/l erhöht werden und durch eine Schönung mit Bentonit nochmals um 40 mg/l ansteigen. Erhöhte Calciumgehalte werden in gegipsten Weinen (CaSO_4) gefunden. Da hohe Calciumgehalte zu Kristallausscheidungen führen, werden

diese mit Hilfe der Weinsäure als schwerlösliche Calciumtartrate gefällt [Würdig und Woller 1989].

Magnesium ist in der Regel zwischen 75 - 115 mg/l im Wein enthalten und verändert sich nur geringfügig während der Weinbereitung.

Phosphat kommt sowohl in organischer als auch in anorganischer Form vor, und die Gehalte können je nach Jahrgang und Qualität zwischen 30-900 mg/l schwanken [Würdig und Woller 1989]. Die Phosphorsäure bildet einen wichtigen Nährstoff für die Hefe, so nimmt der Gehalt während der Gärung ab [Jakob 1995]

Auch der Sulfatgehalt schwankt zwischen 30 - 2200 mg/l sehr stark, und erhöhte Konzentrationen weisen auf gegipste Weine hin. Höhere Gehalte werden in alten Weinen gefunden, die wiederholt geschwefelt wurden [Würdig und Woller 1989].

Der Chloridgehalt handelsüblicher Weine beträgt 20 - 90 mg/l. Höhere Gehalte lassen auf unerlaubte Zusätze von Ammoniumchlorid schließen bzw. wurden bereits im Zusammenhang mit Natrium diskutiert.

Normalerweise werden Nitratkonzentrationen zwischen 2 - 24 mg/l im Wein gefunden [Bergner 1993]. In kalifornischen Weinen wurden Gehalte bis 54 mg/l nachgewiesen. Eine geringe bis mittlere Stickstoffdüngung (100 kg/ha) beeinflusst nicht den Nitratgehalt der Moste bzw. Weine. Höhere Stickstoffgaben (bis 300 kg N/ha) führen dagegen zu einer Erhöhung der Nitratgehalte im Wein bzw. Most. Der Nitratgehalt unreifer Beeren ist vor allem bei stickstoffgedüngten Reben höher als der, reifer Beeren. Mit zunehmender Reife der Traubenbeeren nimmt der Nitratgehalt des Mostes ab. Der hohe Reifegrad erntefähiger Trauben führt nicht zu erhöhten Nitratwerten im Wein [Würdig und Woller 1989].

2.1.2.3 Spurenelemente

Als Spurenelemente werden alle Mineralstoffe, die in Konzentrationen unter 1 mg/l im Wein enthalten sind, zusammengefasst. Mit Hilfe moderner Analysetechniken (Atomabsorptions-, Atomemissionsspektroskopie, Plasmamassenspektrometrie) werden heute Nachweisgrenzen in wässrigen Systemen im unteren Nanogrammereich erreicht, so dass bei ausreichenden natürlichen Vorkommen im Wein eine Vielzahl der Elemente des Periodensystems unter der Kategorie Spurenelemente im Wein analysiert werden können.

Einige dieser Elemente, beispielsweise Kobalt, Kupfer und Molybdän, sind essentielle Nährstoffe und an vielen enzymatischen Reaktionen und Transferprozessen in der Weinrebe beteiligt.

Andere Spurenelemente sind aufgrund ihres natürlich geologischen Vorkommens im Boden oder durch anthropogene Einflüsse nachweisbar. Erhöhte Blei- und Cadmiumgehalte können durch Immissionen, Aerosole und Auspuffgase verursacht werden [Eschnauer 1993].

Die Elementgruppe der Seltenen Erden kommt in Konzentrationen im Ultraspurenbereich im Wein vor. In der Geochemie werden anhand der Verteilung und der Totalkonzentrationen der Seltenen Erden die unterschiedlichsten Gesteine charakterisiert. Zu den Elementen der Seltenen Erden gehören Scandium, Yttrium, Lanthan sowie die 14 im Periodensystem folgenden Elemente bis zum Lutetium. Die Gruppe vom Lanthan bis zum Lutetium wird auch als Lanthanoide oder in älteren Versionen als Lanthanide bezeichnet und sie besitzen ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften. Die Seltenen Erdelemente kommen in der Natur vergesellschaftet und in drei Mineralgruppierungen vor: die sogenannten „schweren Erden“ oder Ytter - Erden, in denen Yttrium als Hauptbestandteil und die Elemente Gadolinium – Lutetium dominieren, die „leichten Erden“ oder Cer - Erden in denen Lanthan – Gadolinium überwiegen und in komplexen Mineralien in denen beide Gruppen zu annähernd gleichen Teilen vorkommen [Reinhardt 1994].

2.1.3 Organische Verbindungen

2.1.3.1 Allgemeine Parameter

Im Traubenmost sind die Zucker Glucose und Fructose die organischen Hauptbestandteile, die in der Weinrebe durch die Photosynthese gebildet werden. In geringen Anteilen werden zusätzlich Saccharose, Mannose und Galaktose sowie einige Pentosen synthetisiert. Neben den Zuckern sind die organischen Säuren die wichtigsten Inhaltsstoffe eines Mostes. Hauptkomponenten der Säurefraktion eines gesunden Mostes sind die Äpfelsäure (Malat) und die Weinsäure (Tatrat) sowie die Galakturonsäure, welche in Konzentrationen um 1 g/l vorliegen. Weiterhin kommen Citronen-, Fumar- und Bernsteinsäure, die Säuren des Citratzyklus sind, im Most in Spuren vor.

Die Synthese der Zucker und der Säuren ist von den klimatischen Umweltbedingungen abhängig und in Regionen mit hohen Temperaturen werden bevorzugt süße und säurearme Moste erhalten. Während des Wachstums der Trauben nimmt der Säuregehalt zu und erreicht ein Maximum und nimmt während der Reifeperiode wieder ab, im Gegenteil zu den Zuckern, deren Akkumulation erst in der Reifphase einsetzt [Würdig und Woller 1989].

Die Zucker und die Säuren sind in der Weinbeere nicht gleichmäßig eingelagert. Der höchste Zuckergehalt befindet sich im Inneren der Beere und außerhalb der Region der Kerne, der höchste Säuregehalt in der innersten Region, so dass ähnlich wie bei den Mineralstoffen die

Art der Mostgewinnung den Zucker- und Säuregehalt beeinflusst, der Vorlauf ist am zuckerreichsten und der Pressmost enthält den höchsten Säureanteil. Zusätzlich werden Differenzen beider Stoffklassen in unterschiedlichen Rebsorten beobachtet.

Die Stoffumwandlung des Zuckers beginnt mit der alkoholischen Gärung, bei der als Hauptprodukt Ethanol entsteht. Die mengenmäßig wichtigsten Nebenprodukte sind Glycerin und Butandiol. Während der Fermentation setzt aufgrund des Wirkens von Mikroorganismen der biologische Säureabbau ein. Von praktischer Bedeutung ist die Umsetzung von Äpfelsäure zu CO₂ und Milchsäure durch Milchsäurebakterien und zu Essigsäure durch gleichnamige Bakterien. Der Säureabbau der organischen Säuren kann gezielt gefördert werden oder spontan ablaufen, und die Einstellung gegenüber dem bakteriellen Säureabbau ist in den einzelnen Ländern sehr verschieden und wird vom Säuregehalt der Traubenmoste und der Art der Weine bestimmt. Der Zusatz von schwefliger Säure hemmt das Bakterienwachstum und Ethanol wirkt ab 6 % vol unterdrückend, aber eine vollständige Verhinderung des Wachstums der Milchsäurebakterien anhand des natürlichen Ethanolgehalts im Wein ist nicht möglich. Zusätzlich ist ein niedriger pH – Wert für das Wachstum der Milchsäurebakterien ungünstig.

Bei Befall reifer Trauben mit dem Edelfäulepilz *Botrytis cinera* wird ein Teil der Fruchtsäuren und des Zuckers enzymatisch unter anderem zu Gluconsäure, Glucuronsäure und Schleimsäure umgesetzt. Gluconsäure wird in Konzentrationen von 10 - 300 mg/l auch in Mosten gesunder Beeren gefunden und ist demnach ein normaler Inhaltsstoff aller Traubenmoste. Gluconsäuregehalte ab 300 mg/l weisen auf mit *Botrytis* infizierte Trauben hin.

Weitere organische Nebenprodukte, die direkt durch die Fermentation bzw. gleichzeitig durch Mikroorganismen gebildet werden, werden in den folgenden Kapiteln erläutert.

2.1.3.2 Flüchtige Verbindungen

Zu den wichtigsten flüchtigen Nebenprodukten der alkoholischen Gärung gehört als direkte Vorstufe des Ethanols das Acetaldehyd, auch Ethanal genannt, mit Konzentrationen zwischen 7 und 156 mg im Wein [Würdig und Woller 1989]. Wird die Gärung unterbrochen, ist die Konzentration an Ethanal im Wein relativ hoch. Nebenprodukte, die aus Zwischenprodukten der Fermentation entstehen, sind die Gruppe der Ester, bei denen Ethanol als alkoholische und Essigsäure als Säurekomponente dominieren. Das Vorkommen größerer Mengen im Bereich von mehr als 60 mg/l Essigsäureethylester weist auf eine atypisch starke Beteiligung von wilden Hefen oder Essigbakterien hin. Die Bildung von Ethyl-, wie auch Acetatester steigt mit steigender Zuckerkonzentration des Mostes.

Neben dem Ethanol ist Methanol der wichtigste Alkohol im Wein und wird während des enzymatischen Abbaus des fruchteigenen Pektins beim Mahlen der Trauben und beim anschließenden Einwirken der Maische gebildet. Die natürlichen Methanolgehalte von Weinen liegen zwischen mindestens 20 und 230 mg/l [Würdig und Woller 1989].

Als höhere Alkohole werden Alkohole mit mehr als zwei C – Atomen bezeichnet. Im Wein liegen sie in Konzentrationen zwischen 150 und 700 mg/l vor und tragen aufgrund ihrer Geruchs- und Geschmackseigenschaften wesentlich zum Aroma des Weins bei.

Folgende Verbindungen sind die mengenmäßig wichtigsten Verbindungen dieser Stoffklasse und werden unter der Bezeichnung „Fuselöle“ zusammengefasst: 1-Propanol, 2-Methylpropanol-1, 1-Butanol sowie die Gärungsamylalkohole 2-Methylbutanol-1 und 3-Methylbutanol-1.

Die höheren Alkohole entstehen aus den Zuckern des Traubenmostes als Zwischenprodukte der alkoholischen Gärung und sie werden aus Pyruvat (Ketosäure) und Ethanal gebildet. Infolge der zentralen Stellung der Ketosäuren als Zwischenprodukte im Kohlenhydrat – und Eiweißstoffwechsel ist die Bildung höherer Alkohole vom Aminosäuregehalt des Gärsubstrates abhängig. Die Stickstoffversorgung des Weinbergbodens beeinflusst die Aminosäurekonzentration in den Trauben und damit den Gehalt an höheren Alkoholen [Würdig und Woller 1989].

2.1.3.3 Anthocyane

Die Anthocyane gehören zu der Gruppe der Polyphenole, die für die rote Farbgebung der Trauben verantwortlich sind. Die Anthocyane sind chemisch Glycoside, die durch die Hefen bei der Gärung enzymatisch zu Anthocyanidinen und dem Zuckerrest gespalten werden, ein Vorgang, der zu einem Farbverlust im Wein führt [Jakob 1995].

Die Entwicklung der Anthocyane in der Traube verläuft entgegengesetzt zu der der Zuckereinlagerung. Während niedrige Temperaturen den Gehalt an Polyphenolen erhöhen, begünstigen hohe Temperaturen die Zuckereinlagerung. Ausgeglichene Tages- und Nachttemperaturen (20 - 25 °C) fördern die Biosynthese im Gegensatz zu Tagestemperaturen um 35 °C, die die Polyphenolkonzentration in der Beere vermindern. Die einzelnen Rebsorten reagieren unterschiedlich stark auf die Temperaturschwankungen, so dass die Gehalte der einzelnen Anthocyane zwischen den Rebsorten variieren. Eine Änderung der Farbgebung wird durch eine Polymerisation der Anthocyane verursacht, die zu wechselnden Konzentrationen an monomer vorliegenden Anthocyanen im Wein führen.

2.1.3.4 Biogene Amine

Die biogenen Amine im Wein sind Produkte des bakteriellen Stoffwechsels (biologischer Säureabbau im Wein) und werden hauptsächlich durch die Decarboxylierung von Aminosäuren gebildet. Zu ihnen gehören Histamin, Tyramin, Ethanolamin, Putrescin, Cadaverin und 2-Phenylethylamin.

Als Hauptursache für migräneartigen Kopfschmerz, Blutdrucksenkung, Übelkeit und Sodbrennen wird Histamin angesehen. Histamin kommt in Weinen normalerweise bis zu 1 mg/l vor, in extremen Fällen bis 20 mg/l [Bergner 1993]. Die Bildung von Histamin kann durch *Pediococcus Cerevisae* (Milchsäurebildner) hervorgerufen werden [Jakob 1995] und Weine mit Histamingehalten > 5 mg/l gelten als mikrobiell verdorben und nicht mehr handelsüblich [Wittkowski 2000]. Bei Weinen mit Geschmacksdefekten wurden Putrescingehalte bis zu 48 mg/l gefunden [Würdig und Woller 1989].

Biogene Amine entfalten z. T. als Coenzym - Bausteine, Neurotransmitter oder „Geweshormone“ eine hohe biologische Aktivität und werden bei oraler Zufuhr nur wenig aufgenommen. Alkohol fördert jedoch die Resorption und hemmt andererseits die Aminoxidasen, die sie im Organismus unter oxidativer Desaminierung abbauen. Eine Verminderung des Gehaltes einiger biogenen Aminen (z. B. Histamin, Putrescin, Cadaverin) kann durch eine Behandlung des Weines mit Bentonit erfolgen, wobei die Wirkung von Wein zu Wein stark differieren kann.

Insgesamt spiegeln die biogenen Amine die hygienischen Faktoren bei der Weinbereitung wider.

2.2 Einführung in die Verfahren der multivariaten Datenanalyse

Zum besseren Verständnis der Literatur werden die am häufigsten angewandten Verfahren der multivariaten Datenanalyse kurz vorgestellt.

Die multivariate Datenanalyse beschäftigt sich, vereinfacht gesprochen, mit der Systematisierung von Merkmalsmustern. Die einzelnen Methoden lassen sich nach den unterschiedlichsten Betrachtungsweisen systematisieren, beispielsweise ist eine Einteilung nach „strukturentdeckenden“ und „strukturprüfenden“ Verfahren denkbar.

Das Ziel der „strukturentdeckenden“ bzw. unüberwachten Methoden liegt bei der Entdeckung von Zusammenhängen zwischen Variablen oder zwischen Objekten im Gegensatz zu den „strukturprüfenden“ bzw. überwachten Verfahren, deren Ziel die Überprüfung von Zusammenhängen zwischen Variablen ist. Die Variablen sind im vorliegenden Fall die chemischen Analysenparameter und die Objekte die einzelnen Weine.

2.2.1 Unüberwachte Verfahren

Methoden, die zur ersten Kategorie gehören, sind die Clusteranalyse, die Hauptkomponentenanalyse und die Faktorenanalyse. Bei der Clusteranalyse werden die Objekte eines Datensatzes so zu Klassen (Clustern) zusammengefasst, dass die Objekte in einer Gruppe möglichst ähnliche Variablenmuster aufweisen, während sich die Muster von Objekten verschiedener Klassen deutlich unterscheiden. Die Berechnung aller paarweisen Abstände einer standardisierten Datenmatrix kann nach verschiedenen Algorithmen auf der Grundlage des euklidischen Abstandmaßes bzw. von deren Quadraten erfolgen. Die Ergebnisse der Clusteranalyse werden grafisch in sogenannten Dendogrammen dargestellt.

Das Ziel der Faktorenanalyse besteht in der Zusammenfassung der Variablen, um so die Anzahl der Variablen entsprechend dem gewünschten Sachverhalt zu reduzieren. Es werden demzufolge die Variablen betrachtet im Gegensatz zu den Objekten, die bei der Clusteranalyse im Vordergrund stehen. Bei der Hauptkomponentenanalyse werden die ursprünglichen Originaldaten in ein neues, künstliches Koordinatensystem transformiert. Mathematisch sind die berechneten Hauptkomponenten optimale Linearkombinationen, d. h. eine gewichtete Summe der ursprünglich gemessenen Variablen. Der Vorteil dieser künstlichen Größen besteht darin, dass sie mehr Informationen übertragen als jede einzelne Ausgangsvariable. Grafisch können die Hauptkomponenten im zweidimensionalen Raum dargestellt werden. [Henrion und Henrion 1995, Thiel 1998, Backhaus et al. 2000].

2.2.2 Überwachte Verfahren

Zu den Methoden der „strukturprüfenden“ Verfahren gehören die Diskriminanzanalyse und die Methode der k nächsten Nachbarn (KNN). Die Klassen sind bei diesen Methoden von vornherein fixiert und werden im vorliegenden Fall durch die Herkunftsländer der Weine charakterisiert. Das Ziel der Untersuchungen besteht darin, neue Objekte unbekannter Herkunft, anhand ihres Musters mit denselben Variablen wie im ursprünglichen Datensatz einer Gruppe mit möglichst großer Sicherheit zuzuordnen. Prinzipiell lässt sich jede Methode der überwachten Klassifikation in zwei Phasen einteilen: in eine Lernphase, in der ausgehend von einem Variablenmuster einer Gruppe von Lernobjekten ein Klassifikationsmodell aufgestellt wird und eine Testphase, in der mit bekannten Objekten die Güte des Klassifikationsmodells überprüft wird.

2.2.2.1 KNN-Methode

Eine der einfachsten Klassifikationsregeln liefert die Methode der k nächsten Nachbarn, bei der ein Testobjekt derjenigen Klasse zugeordnet wird, deren Lernobjekte (im Sinne des euklidischen Abstandes) unter den k nächsten Nachbarn des Testobjekts die Mehrheit bilden. Dabei ist k die Anzahl der zu betrachtenden nächsten Nachbarn aus den Lernobjekten. Der Hauptvorteil der KNN – Methode besteht darin, dass keine Verteilungsannahmen beispielsweise eine Normalverteilung der Variablen vorausgesetzt werden, im Gegensatz zur Diskriminanzanalyse, bei der eine Normalverteilung notwendig ist [Henrion und Henrion 1995].

2.2.2.2 Lineare Diskriminanzanalyse

Da mit Hilfe der linearen Diskriminanzanalyse die Datensätze in der vorliegenden Arbeit ausgewertet werden, soll sie als eine der klassischen Techniken der multivariaten Verfahren an dieser Stelle etwas ausführlicher erläutert werden.

Bei der Diskriminanzanalyse wird angenommen, dass die Daten eine Stichprobe aus einer multivariaten Normalverteilung repräsentieren und die Varianz- und Kovarianzmatrizen der Variablen für die Gruppen homogen sind. In der Realität wirkt sich jedoch eine leichte Verletzung dieser Voraussetzungen selten auf das Klassifikationsergebnis aus [Thiel 1998].

Analog zur Hauptkomponentenanalyse werden in der Diskriminanzanalyse optimale Linearkombinationen (Wichtungen) der gemessenen Variablen x_1, \dots, x_p gesucht. Dabei ist im Gegensatz zur Maximierung der Varianz in der Hauptkomponentenanalyse das primäre Ziel die optimale Trennung einer gegebenen Menge von g Objektgruppen, die eine entscheidende Voraussetzung für eine spätere erfolgreiche Klassifikation von Testobjekten ist. Durch die

Bildung von Gewichten b_1, \dots, b_p entsteht eine neue künstliche Variable, das sogenannte Diskriminanzmerkmal d_1 nach Gleichung 2-2.

$$d_1 = b_{11}x_1 + \dots + b_{1p}x_p = \mathbf{b}_1^T \mathbf{x}$$

Gleichung 2-2. Allgemeine Diskriminanzfunktion

Die angefügte Vektorschreibweise bezieht sich auf die Zusammenfassungen $\mathbf{b}_1 = (b_{11}, \dots, b_{1p})^T$ bzw. $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_p)^T$. Die Gewichte \mathbf{b} sollen so optimiert werden, dass die gegebenen Gruppen nach Transformation der Daten gemäß Gleichung 2-2 maximal getrennt erscheinen.

Die Separation zwischen den Objektgruppen wird durch das Diskriminanzkriterium Γ beschrieben und kann aus dem Verhältnis der Streuung zwischen den Gruppen (Streuung der Gruppenmittelpunkte) und der Streuung innerhalb der Gruppen nach Gleichung 2-3 definiert werden.

$$\Gamma = \frac{\text{Streuung zwischen den Gruppen}}{\text{Streuung in den Gruppen}}$$

Gleichung 2-3. Definition des Diskriminanzkriteriums

Dabei wird das Diskriminanzkriterium um so größer, je höher die Streuung zwischen den Gruppen ist und je kleiner innerhalb der Gruppen. Der Maximalwert des Diskriminanzkriteriums $\text{Max}\{\Gamma\}$ wird als Eigenwert bezeichnet, da er sich mathematisch durch die Lösung eines Eigenwertproblems ergibt. Aus dem Eigenwert werden die optimalen Wichtungen \mathbf{b} berechnet, aus denen die Diskriminanzfunktionen d aus den ursprünglichen Variablen ermittelt werden. Aus jedem einzelnen Eigenwert wird eine Diskriminanzfunktion berechnet. Wenn mehr als zwei Gruppen existieren, wird die zweite Diskriminanzfunktion so ermittelt, dass sie einen maximalen Anteil derjenigen Streuung erklärt, die nach Extraktion der ersten Diskriminanzfunktion als Rest übrigbleibt. Jede weitere Diskriminanzfunktion wird so berechnet, dass sie jeweils den maximalen Anteil der Reststreuung erklärt. Die Anzahl der Diskriminanzfunktionen n ergibt sich aus der Anzahl der Objektgruppen g mit $n = g - 1$, da maximal $g - 1$ unabhängige Lösungen des Eigenwertproblems existieren. Die Wichtigkeit der ermittelten Diskriminanzfunktionen nimmt in der Regel sehr schnell ab. Aus diesem Grund begnügt man sich dennoch oft mit der grafischen Darstellung der ersten beiden Diskriminanzfunktionen.

Aus den Diskriminanzwerten der einzelnen Objekte ergeben sich die Gruppenmittelwerte (Centroide) der Objektgruppen. Bei der Klassifikation eines unbekanntes Objektes werden mit Hilfe der gemessenen Analysendaten die entsprechenden Diskriminanzfunktionen be-

rechnet. Die Zuordnung erfolgt dann zu derjenigen Gruppe, für die ein bestimmtes Abstandsmaß zwischen dem einzelnen Objekt und dem Gruppenmittelpunkt am geringsten ist. Ein geeignetes Distanzmaß ist der Mahalanobisabstand, welcher die Korrelation der Variablen untereinander berücksichtigt und zudem für höherdimensionale Räume angewendet werden kann.

Die Diskriminanzanalyse wird entweder als Standarddiskriminanzanalyse durchgeführt, bei der alle Variablen des Datensatzes zur Berechnung herangezogen werden oder alternativ als schrittweise Diskriminanzanalyse. Bei Anwendung der schrittweisen Diskriminanzanalyse werden nur die Variablen in die Diskriminanzfunktion aufgenommen, die signifikant zur Verbesserung der Trennkraft beitragen. Aus der Rangfolge, mit der die Variablen in die Diskriminanzfunktionen aufgenommen werden, lässt sich deren relative Wichtigkeit erkennen. Dieses Verfahren kann demzufolge die Anzahl der Variablen, die zur Klassifikation notwendig sind, reduzieren.

Nach der Aufstellung des Trennmodells, ist die Angabe einer glaubwürdigen Klassifikationsfehlerrate als Gütemaß für die in der Lernphase aufgestellte Zuordnungsregel ein unverzichtbarer Bestandteil des Klassifikationsprozesses. Hierbei entsteht das Problem, dass zur Erprobung des Erfolges der Zuordnungsregeln nur Objekte bekannter Herkunft, also keine echten Testobjekte herangezogen werden können. Andererseits werden im allgemeinen alle Objekte bekannter Herkunft als Lernobjekte definiert, um das aufzustellende Klassifikationsmodell mit möglichst viel Eingangsinformation zu versorgen. Als Konsequenz sind letztendlich zur Schätzung der Fehlerrate, die Lernobjekte im Sinne von Pseudo – Testobjekten zu benutzen.

Nachfolgend werden drei Möglichkeiten zur Validierung des Trennmodells vorgestellt.

Die einfachste Möglichkeit bietet die Resubstitution, bei der die Klassifikationsregeln auf den gesamten Datensatz angewendet werden. Da alle Testobjekte in diesem Fall an der Modellaufstellung beteiligt waren, kann die Fehlerschätzung mit dieser Methode zugunsten einer zu optimistischen Aussage verzerrt werden.

Dieses Defizit wird durch die „Leave – one – out“ Methode beseitigt, bei der jedes Lernobjekt der Reihe nach vom Datensatz entfernt wird. Mit diesem Objekt wird das Diskriminanzmodell überprüft, das aus den übrigen Objekten erstellt wurde. Da auch das isolierte Objekt zum ursprünglichen Lerndatensatz gehörte, ist die Herkunft bekannt und die Fehlentscheidungen können ausgezählt werden. Diese Methode wird auch als Kreuzvalidierung bezeichnet.

Die dritte Möglichkeit bietet die sogenannte „Hold – out“ Methode, bei der der Datensatz einfach in zwei Teile untergliedert wird. Während ein Teil zur Berechnung des Trennmodells dient, wird mit dem zweiten Teil die Fehlerrate geschätzt. Die „Hold – out“ Methode ist zwar einerseits stärker verzerrt, aber präziser (mit geringerer Streuung behaftet) als die „Leave – one - out“ Methode.

Die Anzahl der Variablen, mit denen die Diskriminanzanalyse durchgeführt wird, sollte nicht größer als die Anzahl der Objekte einer Gruppe sein, da sonst eine Anpassung des Diskriminanzmodells an die Objekte zu erwarten ist [Kaufmann 1994]. Unter diesen Umständen unterscheiden sich die Fehlerraten der Resubstitution wesentlich von der Klassifikation mittels unabhängiger Testobjekte. Dieses Kriterium setzt bei hinreichend großer Anzahl von Variablen eine Reduktion voraus, unter der Bedingung, dass möglichst keine Trennkraft verloren geht.

Weitere Details der kurz vorgestellten Verfahren sind der einschlägigen Fachliteratur zu entnehmen [Hartung 1995, Backhaus et al. 2000, Henrion und Henrion 1995].

2.3 Herkunftsanalyse von Weinen

Unterschiedliche wissenschaftliche Arbeiten befassten sich mit der Bestimmung der geographischen Herkunft bzw. der Rebsorte von Weinen basierend auf chemischen Analysenparametern.

Die ersten Arbeiten gehen auf Siegmund und Bächmann im Jahre 1977 zurück, die 70 Weine der vier deutschen Anbaugebiete Franken, Pfalz, Rheinhessen und Nahe und verschiedener Rebsorte hinsichtlich ihres Elementgehaltes mittels Neutronenaktivierungsanalyse bestimmten. Anhand der Clusteranalyse mit den 15 Elementen Na, Ca, K, Rb, Cs, Cr, Fe, Co, Zn, Sb, Sc, Ag, Eu, Hf und Ce können Weine gleicher Anbaugebiete aufgrund ihrer Ähnlichkeit im Elementmuster zusammengefasst und die Möglichkeit einer Lagezuordnung der Weine durch die Bestimmung des Elementmusters erläutert werden.

Im Jahre 1978 folgten die Arbeiten von Kwan und Kowalski, die die Mineralstoffe Na, K, Mg, Ca, Fe, Cu, Zn in Kombination mit verschiedenen Alkoholen, Estern und der Gesamtsäure sowie der Asche zur Herkunftsanalyse von 49 deutschen Weinen der Regionen Rhein und Mosel erfolgreich einsetzten.

Borszeki et al. 1983 können anhand der Mineralstoffzusammensetzung der 13 Elemente Fe, Mg, Cr, P, B, Mn, Pb, Ni, Al, Ag, Ti, Co und Zn ungarische Weine gleicher Rebsorte aus Transdanubien anhand der KNN – Methode nach ihren Anbaugebieten Sopron, Balatonfüred und Badaszony gut klassifizieren. Sie zeigten, dass die Elemente Al, B, Pb, Co, und Fe nicht signifikant für die Fragestellung sind, und die Klassifizierung der Weine mit den übrigen Parametern verbessert werden konnte.

Allein die Stabilisotopenverhältnisse D/H und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ des Mostes und des Alkoholdestillats sowie zusätzlich $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ des Ethanolts ermöglichten Martin et al. im Jahr 1988 eine erfolgreiche Klassifizierung von 50 französischen Weinen mittels Diskriminanzanalyse in ihre Anbaugebiete Elsass (Klassifikationsrate 100 %), Anjou (Klassifikationsrate 92 %) und Gironde (Klassifikationsrate 100 %), die sich jeweils um zwei Breitengrade unterscheiden. Bei den Untersuchungen zeigen sich rebsortenspezifische Abweichungen der Messwerte, die jedoch verglichen mit den Differenzen, hervorgerufen durch regionale Unterschiede vernachlässigbar sind.

Bei der alleinigen Betrachtung der Stabilisotopenverhältnisse D/H und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ sowie $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ von ca. 1500 italienischen Weinen und ihrer Destillate im Jahre 1997, konnten von Versini et al. nur 75% der Weine korrekt in ihre Herkunftsregionen klassifiziert werden.

Die Kombination der aufgeführten Stabilisotopenverhältnisse mit den Elementen K, Ba, Mn, Zn, Ca, Cu, Mg, Fe, Sr, Rb und Al führten zur erfolgreichen Klassifikation (98,8 %) mittels Diskriminanzanalyse von 165 französischen Weinen der Anbauggebiete Elsass, Burgund, Beaujolais und Loire Valley, obwohl diese Anbauggebiete teilweise geografisch sehr dicht beieinander liegen. Burgund und Beaujolais grenzen aneinander. Der Versuch, die Burgunder Weine nach ihren Untergebieten mit diesen Parametern zu klassifizieren, war weniger erfolgreich, jedoch ist ein Ansatz zur Trennung zu erkennen. [Day et al. 1995].

Moret et al. 1994 gelang eine Klassifikation mit einer Rate von 90 % von ca. 270 italienischen Weinen in ihre vier Unteranbauggebiete innerhalb der Region Venetien anhand von anorganischen und klassischen Routineparametern. Dabei erwiesen sich die flüchtigen Verbindungen 3-Hexen-1-ol und 1-Hexanol weiterhin Kalium, die Stickstoffverbindungen und der Gesamtphenolgehalt als signifikant im Trennmodell.

Latorre et al. 1994 bestimmten in 42 spanischen Weinen aus Galizien die Mineralstoffe Li, Rb, Na, K, Mn, Fe und Ca. Die Weine konnten mittels verschiedener Techniken in die Weinbauggebiete Rias Baixas und Ribeiro sowie Valdeorras zugeordnet werden, wobei allein mit Li und Rb eine nahezu korrekte Klassifizierung möglich war.

Weißweine des Anbauggebietes Rias-Baixas und der Nachbarregionen konnten auch anhand der flüchtigen Verbindungen, aufgeführt in der Tabelle 2-2, nach ihrer Herkunft mittels Cluster- und Hauptkomponentenanalyse zugeordnet werden. Mit der KNN – Methode konnten 86 % dieser Weine korrekt klassifiziert werden [Garcia–Jares et al. 1995].

Tabelle 2-2. Flüchtige Verbindungen zur Herkunftsbestimmung von Wein nach Garcia-Jares et al. 1995

Flüchtige Komponenten	Acetaldehyd	Ethylformat	Ethylacetat
	Methanol	3-Methylbutanal	Ethylisobutyrat
	Ethylbutyrat	Ethylisovalerat	Isobutanol
	Isoamylacetat	Ethyl-2-butenolat	Isoamylalkohol
	Ethylhexanoat	Hexylacetat	Hexanol
	Ethyl-oktanoat	Furfural	Essigsäure

Die Klassifizierung von über 500 Weinen aus der Region Rias Baixas einerseits durch anerkannte Weinverkoster und andererseits mit Hilfe chemischer Analysenparameter (Gesamtsäure, flüchtige Säure, Alkohol, pH, Gesamt- und freies Schwefeldioxid) führte zu vergleichbaren Ergebnissen, mit einer Übereinstimmungsrate von 94 % [Vaamonde et al. 1997].

Über 40 spanische Weine der Anbauggebiete Alta und Baja können anhand von 12 bzw. 16 allgemeinen Analysenparametern zu 80 % von Mulet et al. (1992) und Forcen et. al. (1992) korrekt klassifiziert werden. Werden die verschiedenen Rebsorten berücksichtigt, verbessert sich die Klassifikationsrate auf 83 % bzw. 95 %. Die Analyse von 16 flüchtigen Verbindungen von Weinen der gleichen Anbauggebiete führte ebenfalls zu erfolgreichen Ergebnissen und es wurden Klassifikationsraten von 90 % erreicht [Forcen et al. 1993].

Mit insgesamt 6 von 44 flüchtigen Verbindungen gelang es Shimoda et al. (1993) kalifornische Weine nach ihren Untergebieten zu unterscheiden. Die flüchtigen Komponenten werden von Ferreira et al. (1996) zur erfolgreichen Klassifikation von über 50 spanische Weine in ihre Anbauggebiete Galizien, Kastilien, Katalonien, Zentralspanien und Ebro eingesetzt.

Anhand der Anthocyane, der Flavon - Derivate und der Farbe können Weine des Anbauggebietes Ribera (Nachbarregion von Rias - Baixas) in ihre fünf Untergebieten mit einer Rate von 89 % klassifiziert werden [Gomez-Cordoves et al. 1995].

Greenough et al. (1997) bestimmten 33 Haupt- und Spurenelemente mittels ICP-MS in 27 kanadischen Weinen aus 13 Untergebieten der Region Okanagan Valley und erreichten eine Klassifikation von 95 % allein mit den Elementen Al, V, Co, Cu, As und Cd.

Baxter et al. (1997) führten eine Multielementanalyse mit 46 Komponenten, zu denen auch die Seltenen Erden gehörten, mittels ICP-MS von 55 spanischen und 57 englischen Weinen durch. Auf dieser Basis konnten die spanischen und die englischen Weißweine zu 100 % nach ihren Herkunftsländern klassifiziert werden. Bei der zusätzlichen Betrachtung der spanischen Rot- und Roséweine verschlechterte sich die Klassifikationsrate geringfügig auf 95 %. Die spanischen Weine konnten weiterhin nach ihren Anbaugebieten Somotano (22), Rioja (14) und Carinena (19) mit einer Rate von 94 % korrekt klassifiziert werden.

Danzer und Thiel erreichten allein mit den 15 Elementen B, V, Mn, Zn, Fe, Al, Cu, Sr, Ba, Rb, Na, P, Ca, Mg und K (ICP-OES) von ca. 160 deutschen Weißweinproben aus den Regionen Saale / Unstrut, Geisenheim, Freiburg / Blankenhornsberg, Freiburg / Durbach, Alzey, Nierstein / Oppenheim Klassifikationsraten von mehr als 92 % mit Ausnahme der Weine aus dem Gebiet Nierstein/Oppenheim (60 - 70 %). Wenn die Spurenelemente B, Si, Sr und V mit den flüchtigen Verbindungen Furfural, 3-Methyl-1-pentanol und 4-Methyl-1-pentanol kombiniert werden, verbessert sich die Klassifikationsrate für alle Anbaugebiete auf insgesamt 90 % [Danzer und Thiel 1996, Danzer und Thiel 1997, Thiel 1998, Danzer et al. 1999].

Haba et al. (1997) kombinierten die Anthocyane mit den Parametern Ethanol, Kalium und Natrium zur Unterscheidung zweier benachbarter Lagen in der Region Utiel-Requena (Valencia, Spanien) und erreichten mittels Diskriminanzanalyse für 31 Roséweine eine Klassifizierung von 93 % des Jahrgangs 1988. Die Studie wurde bis zum Jahr 1994 mit vergleichbaren Ergebnissen (91 % Klassifikation) fortgeführt.

Einen qualitativ neuartigen Ansatz lieferte Kaufmann in seinen Arbeiten aus den Jahren 1994-1997. Die Ergebnisse von Routineuntersuchungen zusammen mit den Konzentrationen der Elemente Pb und Cd führten zu erfolgreichen Klassifikationen, die mit ca. 6000 Weinen aus nahezu allen Weinbauregionen der Erde durchgeführt wurden. Der Autor zeigte, dass sich nicht nur Kontinente und Länder, sondern auch Regionen und deren Untergebiete unterscheiden lassen, und er lieferte damit erstmalig einen Beitrag zur globalen Betrachtungsweise der Herkunftsanalyse.

Pena-Neira et al. (2000) gelang eine Trennung der Weine nach ihren vier spanischen Anbaugebieten anhand der phenolischen Verbindungen, mit denen zusätzlich die Art der Weinlagerung (Flaschen- oder Eichholzfasslagerung) bestimmt werden konnte. Die phenolischen Verbindungen hängen demzufolge nicht nur von der Herkunft sondern auch von der Vinifikation ab.

Chemische Parameter der bereits vorgestellten Substanzklassen ermöglichen weitere erfolgreiche Klassifikationen, zum Beispiel von Weinen aus Ohio und Kalifornien anhand von Mineralstoffen und organischen Säuren [Li und Hardy 1999], von französischen Weinen mittels organischen Säuren und flüchtigen Verbindungen [Sivertsen et al. 1999], von spanischen Weinen anhand der flüchtigen Verbindungen [Huerta-Diaz-Reganon et al. 1997] sowie der

Mineralstoffe [Frias et al. 2001] und von slowenischen Weinen anhand ihrer Isotopenparameter [Ogrinc et al. 2001].

Neben der Herkunftsanalyse werden die Multikomponenten zusammen mit den multivariaten Verfahren auch zur Rebsortenklassifikation und zur Unterscheidung der Art des Weins (Rot- oder Weißwein) sowie zur Jahrgangsunterscheidung mit guten bis sehr guten Klassifikationsergebnissen eingesetzt [Thiel 1998, Danzer et al. 1997, Ferreira 1996, De la Calle Garcia et al., Rapp 1993, Seeber et. al. 1991, Perez-Magarino 1999]

Nach dem erfolgreichen Versuch der DNA- Extraktion aus Wein von Siret et al. 2000, stellt die Analyse von Abschnitten der DNA – Sequenz einen qualitativ neue Ansatz zur Rebsortenklassifikation dar, da die Rebsorten genetisch durch die Basenfolge programmiert sind.

Aus der zitierten Literatur wird ersichtlich, dass sich die bisher erfolgreichsten methodischen Ansätze zur Herkunftsunterscheidung in fünf Kategorien einteilen lassen: die Stabilisotopenverhältnisse, die Haupt- und Spurenelemente, die allgemeinen Parameter (Routinedaten) sowie die flüchtigen Verbindungen (Aromastoffe) und die Farbstoffe. Dabei ist weniger die Analyse einer Gruppe allein, sondern die Kombination verschiedener Kategorien von Analyseparametern erfolversprechend. In Abhängigkeit von den klimatischen und geologischen Einflüssen sowie der Distanz der betrachteten Herkunftsgebiete variieren die Art und die Anzahl der signifikanten Parameter, so dass insgesamt keine einheitlichen Muster, die wiederholt die geografischen Herkunft reflektieren, zu erkennen sind. Am Beispiel der in diesem Kapitel zitierten spanischen Weine (Latorre et al. 1994, Garcia-Jares et al. 1995, Vaamonde et al. 1997, Mulet et al 1992, Forcen et al. 1993, Shimoda et al. 1993, Ferreira et al. 1996, Gomez-Cordoves et al. 1995, Haba et al. 1997 und Pena-Neira et al. 2000) wird ersichtlich, dass verschiedene Substanzklassen erfolgreiche Ansätze zur Interpretation der Herkunft liefern.

2.4 Problemstellung und Lösungsansätze

Die Konsumenten verbinden beim Genuss von Wein bestimmte Qualitätsvorstellungen. Dabei rufen Angaben über das Anbaugebiet, der Rebsorte und des Jahrgangs bestimmte Erwartungen hinsichtlich des Geruchs und des Geschmacks hervor. Das Anliegen der Überwachung ist deshalb, die Herkunft von Weinen zu bestimmen, um den Verbraucher vor Verfälschungen durch Weinverschnitte oder Weine anderer Länder zu schützen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Versuch unternommen, Weine nach ihren geografischen Herkunftsländer anhand chemischer Analysenparameter einzuordnen. Dabei sollen die Fragen, ob im Muster der chemischen Verbindungen landestypische Unterschiede zwischen den betrachteten Länder existieren und ob diese Differenzen zu erfolgreichen Klassifikationen führen, beantwortet werden. Die Unterteilung der Weine in ihre Herkunftsländer erfolgt somit nach politischen Festlegungen und lässt geologische oder klimatische Kriterien unberücksichtigt.

Einzelparameter, mit deren Hilfe die geografische Herkunft identifiziert werden kann, existieren nicht, sodass als Ausgangspunkt für die Analyse landestypischer Unterschiede alle zur Verfügung stehenden Komponenten verschiedener Kategorien herangezogen werden. Aufgrund der Variationen der leichten Isotope im globalen Kreislauf soll der Beitrag der Isotopenverhältnisse des Wasserstoff/Deuteriums, des Sauerstoffs und des Kohlenstoffs zur Herkunftsanalyse untersucht werden. Die Methodenentwicklungen für die massenspektrometrische Analyse der Isotopenverhältnisse des Sauerstoffs im Wassers des Weines und des Kohlenstoffs im Ethanol des Weines sind deshalb Gegenstand dieser Arbeit. Für die Analyse des Verhältnisses Wasserstoff/Deuterium im Ethanol wird auf die Kernresonanzspektroskopie zurückgegriffen. Von den Mineralstoffen werden neben den Hauptkomponenten die Elemente der Seltenen Erden untersucht, um die Anzahl der Parameter zu erhöhen. Ein Bestandteil der Arbeit ist somit die Analyse der Seltenen Erden, für die eine Methode am ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry) entwickelt wird. Weiterhin fließen die allgemeinen, routinemäßig in der Überwachung analysierten Parameter, eine Auswahl der flüchtigen Verbindungen, eine Auswahl biogener Amine und bei den Rotweinen zusätzlich die Anthocyane in die Untersuchungen ein. Ausgehend einer Vielzahl chemischer Parameter, sollen die Variablen identifiziert werden, die zur Klassifikation der Weine beitragen.

Für die Auswertung der chemischen Komponenten hinsichtlich der Fragestellung der Herkunftsländer eignet sich am besten die Diskriminanzanalyse, da dieses multivariate Verfahren auf einer maximalen Separation vorgegebener Gruppen, im vorliegenden Fall die Herkunftsländer, beruht.

Als Beispieldatensätze werden Weine aus Osteuropa und Weine aus Übersee unabhängig vom Jahrgang und der Rebsorte verwendet. Die Weine werden direkt aus dem Handel bezogen, um die Anwendung der Verfahren der Mustererkennung an realen, dem Verbraucher zur Verfügung stehenden Weinen, zu untersuchen.

Die Weine werden nach dem Zufallsprinzip in unterschiedlichen deutschen Verkaufsstellen erworben. Das einzige Auswahlkriterium ist die Angabe des Herkunftslandes laut Etikett. Nicht berücksichtigt werden die einzelnen Anbaugebiete eines Landes und die Art des Weines (Rot- bzw. Weißwein).

Da die Massenspektrometrie für die Analytik der Stabilisotope des Sauerstoffs und Kohlenstoffs und der Spurenelemente sowie die Kernresonanzspektroskopie für die Stabilisotopen des Wasserstoff/Deuteriums angewendet werden, werden im folgenden Kapitel die Grundlagen dieser Verfahren kurz erläutert.

2.5 Grundlagen der analytischen Methoden

2.5.1 Massenspektrometrie zur Bestimmung der Stabilisotopenverhältnisse

Die $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ und $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ Stabilisotopenverhältnisse werden mittels IRMS (Isotope Ratio Mass Spectrometry) bestimmt. Da die relativen natürlichen Häufigkeiten und die natürlichen Variationen der betrachteten „schweren“ Stabilisotope, wie bereits beschrieben, sehr gering sind, ist eine präzise Analysentechnik notwendig. Die Messung der absoluten Isotopenverhältnisse erfordert eine Langzeitstabilität des Messsystems, die in der Praxis nicht realisierbar ist. Alternativ werden die gasförmigen Proben abwechselnd mit einem Standardgas in kurzen Abständen gemessen und dann die relativen Isotopenverhältnisse nach Gleichung 2-1. aus den absoluten Verhältnissen ermittelt. Diese Technik, die eine gasförmige Probe bzw. einen gasförmigen Standard voraussetzt, geht auf McKinney et al. aus dem Jahre 1950 zurück und entspricht im allgemeinen den heutigen Messsystemen. Mit Hilfe dieser präzisen und hoch reproduzierbaren Analysentechnik begannen die Arbeiten über die natürlichen Variationen der Isotope [Krüger und Reesman 1982, Ehleringer 1993].

2.5.1.1 Probenvorbereitung

Für die massenspektrometrische Stabilisotopenmessung müssen sich die Proben in einen messbaren gasförmigen Zustand überführen lassen. Dabei kann das Messgas aus organischen Proben durch Verbrennungsvorgänge erzeugt werden oder das Isotopenverhältnis der anorganischen oder organischen Probe wird durch weitere chemische Reaktionen freigesetzt bzw. auf das Messgas übertragen.

2.5.1.1.1 Verbrennung der Proben in gasförmige Endprodukte

Die organischen Proben können unter verschiedenen Bedingungen verbrannt werden.

Die einfachste Möglichkeit ist die Verbrennung der gesamten flüssigen oder festen Probe, bei der alle organischen Bestandteile unter Sauerstoffzufuhr in die dazugehörigen Produkte CO_2 , N_2 , NO_x , SO_2 , H_2O ... vollständig oxidiert werden. Bei der $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ –Bestimmung wird das entstehende Messgas CO_2 analysiert. Für das $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ – Stabilisotopenverhältnis wird N_2 gemessen, das sich aus den Verbrennungsprodukten N_2 und NO_x , welches nach der Oxidation vollständig zu N_2 reduziert wird, zusammensetzt. Apparativ findet die Verbrennung im Elementaranalysator statt, der hauptsächlich in der organischen Elementaranalyse zur Identifizierung der Summenformel C H N und S einer unbekanntenen Verbindung eingesetzt wird.

Die zweite Möglichkeit bietet die Verbrennung ohne Sauerstoffzufuhr, bei der der natürliche Sauerstoffgehalt der festen oder flüssigen organischen und teilweise sogar anorganischen Proben zur Oxidation genutzt wird. Diese unvollständige Verbrennung wird unter Kohlenstoffüberschuss durchgeführt, um Kohlenmonoxid als alleiniges sauerstoffhaltiges Reaktionsprodukt für die $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ bzw. Wasserstoff H_2 für die D/H – Bestimmung zu analysieren. Für die Verbrennung steht eine Pyrolyseeinheit zur Verfügung.

Wenn sich die organische Probe aus mehreren chemischen Komponenten zusammensetzt, und diese gaschromatographisch getrennt werden können, ist eine Verbrennung der Einzelkomponenten in die Messgase CO_2 , H_2 und CO analog zur vollständigen Oxidation bzw. unter Sauerstoffausschluss nach vorheriger Auftrennung des Stoffgemischs möglich [Brand 1996]. Dabei wird eine Basislinientrennung der chromatographischen Signale vorausgesetzt, da die Isotopenzusammensetzung innerhalb eines Signals variiert. Die schweren Isotope eluieren zeitlich vor den leichten Isotopen. In der Praxis werden diese Gaschromatographen zusätzlich mit einem Oxidations- und Reduktionsofen ausgestattet. Mit Hilfe dieser Technik kann die Authentizität von Aromastoffen beispielsweise synthetisches von natürlichem Vanillin, anhand des $\delta^{13}\text{C}$ – Verhältnisses [Hener 1998] sowie Benzaldehyd aus natürlichen Lebensmitteln von synthetisch hergestelltem unterschieden werden [Ruff 2000].

2.5.1.1.2 Weitere Verfahren zur Isotopenübertragung/Messgaserzeugung

Gasförmige Proben können, soweit es sich um die Messgase selbst handelt, direkt analysiert werden. Beispielsweise wird das $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ – Stabilisotopenverhältnis von Atemgas in der Medizin zur Identifizierung einer Infektion mit Heliobakter untersucht [Brand 1996, Schadewaldt et al. 1997, Savarino et al. 2000]

Weiterhin werden sogenannte Headspace – Verfahren eingesetzt, bei denen die Isotopenzusammensetzung der flüssigen Phase auf die gasförmige Phase durch Austauschreaktionen übertragen wird und die gasförmige Phase das Messgas beinhaltet. Dieses Verfahren wird beispielsweise bei der $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ – Bestimmung von Wasser selbst und wässrigen Proben angewendet, bei der die Austauschreaktion auf der Dissoziation von Kohlendioxid in Wasser zu Kohlensäure basiert und auch in der vorliegenden Arbeit angewendet wird.

Bei der Flüssig – Festphasenreaktion entsteht aus der chemischen Reaktion der flüssigen und festen Ausgangsstoffe ein gasförmiges Reaktionsprodukt, das Messgas. Der Transfer der Carbonationen in Kohlendioxid wird beispielsweise durch Phosphorsäure erreicht und kann zur Analyse des $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ – Stabilisotopenverhältnisses in carbonathaltigen Mineralien eingesetzt werden.

2.5.1.2 Messung mittels Massenspektrometrie

Die Massenspektrometer sind Instrumente, die Atome und Moleküle entsprechend ihrer Masse analysieren. Da Isotope Atome des gleichen Elements mit unterschiedlicher Masse sind, eignet sich die Massenspektrometrie ideal für die Bestimmung ihrer Häufigkeit.

Ein Massenspektrometer kann in vier Sektoren untergegliedert werden: das Einleitungssystem, die Ionenquelle, die Einheit zur Ionentrennung sowie die Einheit zum Ionennachweis. Das Massenspektrometer nach McKinney et al. wurde speziell für die Analyse der Stabilisotopenverhältnisse optimiert und das Messprinzip soll kurz vorgestellt werden.

Einlasssystem

Im Gegensatz zu den Massenspektrometern, die für die Strukturaufklärung in der organischen Chemie eingesetzt werden, besitzen die Stabilisotopenmassenspektrometer ein duales Einlasssystem, bei dem sowohl das Messgas der Probe als auch das Referenzgas alternativ in das Massenspektrometer eingeleitet werden. Die Einleitung der Proben stellt die eigentliche Schwierigkeit seit Beginn der Isotopenanalytik dar, da ausreichend Messgas in den Verbrennungseinheiten bzw. weiteren Probenvorbereitungssystemen erzeugt und in das Einlasssystem überführt werden muss. Im Zuge der Entwicklung der Messtechnik wurden die Massenspektrometer mit den Probenvorbereitungseinheiten durch sogenannte Interfacemodule gekoppelt, die die duale Einleitung in die Ionenquelle des Massenspektrometers übernahmen und eine einfache und kontinuierliche Messung der Stabilisotopenverhältnisse sowie kleinste Probenmengen erlauben. Dadurch findet die Stabilisotopenanalytik mittlerweile eine breite Anwendung in den Laboren der Chemie, Geologie und Medizin.

Ionenquelle

Die Probemoleküle werden unter Vakuum in der Ionenquelle durch Elektronenstoß ionisiert. Dabei werden die Moleküle mit Elektronen aus der Glühkatode beschossen, und dadurch wird jeweils ein Elektron aus den Probenmolekülen herausgeschlagen, so dass positiv geladene Ionen entstehen. Die Elektronenstoßionisation ist die am häufigsten verwendete Ionisierungsmethode in der Massenspektrometrie. Die positiven Molekülionen werden durch das Anlegen einer Beschleunigungsspannung in den Analysator überführt.

Ionentrennung

Die Ionen werden im Hochvakuum mit Hilfe eines robusten einfachfokussierenden Sektorfeldanalysators getrennt, der aus einem Elektromagneten besteht. Ionen verschiedener Massen werden auf unterschiedlichen Radien im Magnetfeld abgelenkt und können demzufolge dispersiv getrennt werden. Die Sektorfeldgeräte sind auch in der organischen Massenspektrometrie die am weitesten verbreiteten Analysatoren.

Ionennachweis

Die nach Masse aufgetrennten Ionenströme werden mit einem universellen Faraday - Auffänger registriert. Im Faraday – Kollektor wird die Ladung, welche die Ionen abgeben über einen Hochohmwiderstand zur Erde abgeleitet und der dabei am Widerstand entstehende Spannungsabfall nach entsprechender Verstärkung registriert.

Das Stabilisotopenmassenspektrometer besitzt nicht nur einen wie die klassischen Systeme, sondern mindestens zwei, in heutigen Geräten auch bis acht, Faraday – Auffänger, die eine parallele Aufzeichnung der zu messenden stabilen Molekülonen erlauben. Die Magnetfeldstärke wird auf die Massen des zu analysierenden ionisierten Gases, z. B. bei einem Dreifachkollektor auf die CO₂ - Massen 44 (¹²C¹⁶O₂), 45 (¹³C¹⁶O₂, ¹²C¹⁷O¹⁶O) und 46 (¹²C¹⁶O¹⁸O) eingestellt. Da die Ionenspur 45 sowohl durch das Molekül ¹³C¹⁶O₂ als auch durch das Molekül ¹²C¹⁷O¹⁶O produziert wird, ist für eine exakte ¹³C/¹²C – Bestimmung eine ¹⁷O Korrektur unbedingt erforderlich, die nach Vorgaben von Craig bzw. Santrock durchgeführt werden kann [Firmeninformation FinniganMAT 1993].

Die gleichzeitige Aufnahme aller interessierenden Ionenspuren ist eine wichtige Voraussetzung für ein stabiles Messsystem und die erfolgreiche Analyse der geringen Unterschiede in der natürlichen Stabilisotopenzusammensetzung. Während der Messung bleibt das Magnetfeld und die Beschleunigungsspannung konstant.

Die registrierten Messdaten werden heute meist computergestützt ausgewertet.

2.5.2 ICP – MS

Diese Technik der Massenspektrometrie benutzt als Ionenquelle ein induktiv gekoppeltes Plasma (engl. inductively coupled plasma), wobei die ersten Arbeiten auf Gray, Houk und Fassel in den 70er Jahren zurückgehen. Die Schwierigkeit bestand jedoch in der Kopplung des Plasmas mit dem Massenspektrometer, so dass die ersten Messgeräte erst vor ca. 14 Jahren kommerziell vertrieben wurden. Dabei wurden als Massenspektrometer zuerst nur Quadrupolgeräte und später auch Sektorfeldgeräte eingesetzt. Seitdem hat sich die ICP – MS

zu einer leistungsstarken Multielementmethode weiterentwickelt, mit der fast die gesamten Elemente des Periodensystems im Ultraspurenbereich analysiert werden können. Die Nachweisgrenzen liegen in Abhängigkeit vom Gerätetyp und von dem zu analysierenden Element bei 1 ppt und teilweise weniger [Greb 1992].

Während anfangs ausschließlich die Analyse von flüssigen bzw. mittels Aufschluss in Lösung gebrachten Proben möglich war, eröffnete die Laser – Applikation Mitte der 90er die direkte Analyse von festen Bestandteilen, beispielsweise zur Spurenelementanalyse von hochreinem Graphit [Pickhardt et al. 2001]. Für die Trennung bzw. Aufreinigung von Stoffgemischen kann das ICP-MS mit der HPLC gekoppelt werden und zur Spurenelementanalyse zum Beispiel zum Bindungsverhalten von Cadmium im Reis [Suzuki 1997] oder zur Einzelanteilbestimmung verschiedener selenhaltiger Aminosäuren in Nahrungsergänzungsmitteln [Sutton 2000] eingesetzt werden. Kopplungen der Kapillarelektrophorese mit dem ICP-MS wurden zur Platinbestimmung durchgeführt [Michalke und Schramel 1997]. Neben der Massenspektrometrie wird das ICP auch als Anregungsquelle in der Atomemissionsspektrometrie zur Elementanalytik eingesetzt.

2.5.2.1 Aufbau des ICP-MS

Da die Messungen der vorliegenden Arbeit an einem hochauflösenden doppel-fokussierenden Sektorfeldgerät stattfanden, soll dieser Gerätetyp kurz vorgestellt werden.

Analog zur organischen Massenspektrometrie kann das ICP-MS in vier Segmente unterteilt werden, dem Einlasssystem der Probe, der Ionenquelle, dem Interface zur Druckregulierung, der Einheit zur Massentrennung und der Einheit zum Ionennachweis. Zusätzlich ist ein Interface zur Druckregulierung zwischen der Ionenquelle, dem Plasma und der Einheit zur Ionentrennung notwendig.

Einlasssystem der Probe

Die flüssige bzw. gelöste Probe wird durch einen Zerstäuber in ein fein verteiltes Tröpfchen-aerosol überführt. Meist werden hierzu pneumatische Zerstäuber verwendet, wobei der konzentrische Meinhard – Zerstäuber am weitesten verbreitet ist. Alternativ werden je nach Art des Analysenproblems Cross-Flow-Zerstäuber oder mikrokonzentrische Zerstäuber verwendet. Unterstützt wird der Probeneintrag durch eine peristaltische Pumpe, die einen gleichmäßigen Aerosolgasfluss garantiert. Für die Erzeugung eines feinen Nebels mit einer kleinen Tröpfchengröße ($d < 10\mu\text{m}$) wird der Zerstäuber in der Regel mit einer Sprühkammer kombiniert. Dadurch werden größere Tröpfchen eliminiert, die Instabilitäten des Plasmas hervorru-

fen können. Störungen des Plasmas, die durch einen hohen Wasseranteil im Aerosol verursacht werden, können durch eine niedrige Temperierung der Sprühkammer, die zu einem verminderten Wassereintrag führt, minimiert werden.

Ionenerzeugung

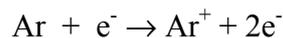
Als Plasma wird im allgemeinen ein Gas bezeichnet, dessen Atome oder Moleküle zu einem gewissen Teil in positive Ionen und negative Elektronen dissoziiert sind, wobei die Gesamtladung jedoch gleich Null ist.

Das ICP ist eine elektrodenlose Entladung in einem Gas, typischerweise Argon, zu deren Aufrechterhaltung Energie aus einem Hochfrequenzgenerator eingespeist wird. Die Ankopplung der Energie an das Gas erfolgt über eine wassergekühlte Induktionsspule, in der sich ein System aus drei konzentrischen Quarzröhren – die Torch befindet. In der äußeren und der mittleren Röhre strömt Argongas zum Schutz der Injektionskapillare vor dem heißen Plasma und in der innersten das Aerosolgas. In der Induktionsspule herrscht ein hochfrequentes elektromagnetisches Feld, in dem freie Elektronen beschleunigt werden [Tittes 1994].

Das Plasma wird durch einen Teslafunken gezündet. Dabei entstehen Argonionen und Elektronen.



Durch Kollisionen der geladenen Teilchen mit Argonatomen, die im Magnetfeld der Spule beschleunigt werden, wird das Plasma aufrechterhalten.



Die Probe wird als Aerosol ins Zentrum des Plasmas transportiert, wo sie verdampft, atomisiert und ionisiert wird. Die Ionisierung wird durch die freien Elektronen durch Elektronenstoß hervorgerufen. Die Ionisationstemperaturen betragen bis 8000 K [Greb 1992, Sargent und Webb 1993].

Interface

Die Ionen entstehen in einem Hochdruckplasma unter Atmosphärendruck. Dagegen müssen die Trennung und der Nachweis der Ionen im Hochvakuum bei 10^{-6} - 10^{-8} mbar erfolgen.

Dieser Übergang erfolgt stufenweise durch differentielles Evakuieren, wobei die erste Stufe als Interface bezeichnet wird. Durch den Unterdruck wird die ionisierte Probe in das Interface, das aus zwei Konen mit Bohrungen von ca. 1 mm besteht, transportiert und ins Linsensystem weitergeleitet [Gießmann und Greb 1994].

Ionentrennung

Vor der Ionentrennung wird der Ionenstrahl im Linsensystem fokussiert, der Form des Eintrittsspalt angepasst und beschleunigt. Der Analysator eines doppelfokussierenden Sektorfeldgerätes besteht aus zwei Komponenten: einem Magnetfeldsektor (Nier-Johnsen-Geometrie) und einem elektrostatischen Analysator. Das homogene Magnetfeld wirkt massendispersiv und richtungsfokussierend, so dass Ionen gleicher Massen von Ionen anderer Massen getrennt und auf einen Punkt vereinigt werden [Moens und Jakubowski 1998].

Das elektrostatische Feld (90°) wirkt geschwindigkeitsfokussierend, da schnellere Ionen im Vergleich zu langsamen weniger stark abgelenkt werden.

Die Anordnung des elektrischen und des Magnetfeldes ist in Abhängigkeit vom Gerätetyp unterschiedlich.

Durch den Einsatz eines doppelfokussierenden Sektorfeldgerätes können im Gegensatz zu Quadrupolmassenspektrometern überlagerte Nachbarionen hochauflösend getrennt und auch spektrale Interferenzen aufgelöst werden.

Ionennachweis

Als Detektor wird ein Sekundärelektronenvervielfacher, der auch allgemein in der Massenspektrometrie verwendet wird, eingesetzt. Die Ionen treffen auf eine Dynode und bewirken die Emission von Sekundärelektronen, die weiter verstärkt werden.

Das Auflösungsvermögen des doppelfokussierenden Sektorfeldgerätes, das die Trennung von zwei benachbarten Massensignalen charakterisiert, kann durch die Größe des Eintritts bzw. Austrittsspalt variiert werden und ist abhängig vom Gerätetyp.

Die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten der ICP-MS werden durch die gerätetechnische Ausstattung der Messgeräte ständig weiterentwickelt. Neuste ICP-MS Messgeräte können zusätzlich zum Sekundärelektronenvervielfacher mit einem mehrfachen Farraday - Kollektor ausgestattet werden, der die gleichzeitige Aufnahme mehrerer Isotope ermöglicht. Während mit dem Sekundärelektronenvervielfacher die Stabilisotopen der einzelnen Elemente nur nacheinander analysiert werden konnten, erlaubt die Integration eines Multicollektors im ICP-MS analog zur IRMS eine präzise Bestimmung der Stabilisotopenverhältnisse einer Vielzahl von Elementen [Firmeninformation Thermo Finnigan 2001 Element 2, Triton Neptune].

2.5.2.2 Störung der Messung - Interferenzen

Es werden zwei Arten von Interferenzen unterschieden, die zu Störungen der Messung führen: die nichtspektralen und die spektralen Interferenzen.

Nichtspektrale Interferenzen oder Matrixeffekte werden durch Elemente verursacht, die in der Probe in hoher Konzentration vorliegen und zu einer Änderung der Signalempfindlichkeit, meist einer Signalunterdrückung führen. Bekannt ist der Einfluss von organischen Lösungsmitteln, die eine Erniedrigung der Plasmatemperatur bewirken.

Spektrale Interferenzen entstehen durch Element- oder Molekülionen mit denselben nominalen Massen wie die zu analysierenden Ionen. Sie werden eingeteilt in isobare Interferenzen, bei denen das zu analysierende Isotop eines Elements durch ein Isotop eines zweiten Elements mit der gleichen Masse überlagert wird und in Interferenzen, die durch mehrfach geladene Ionen sowie durch Molekülionen, meist Oxidionen, verursacht werden.

Da jedes Element bis auf Indium mindestens ein von isobaren Interferenzen freies Isotop besitzt, besteht meistens die Möglichkeit, bei der Messung auf ein solches Isotop auszuweichen. Probleme bereiten dagegen spektrale Interferenzen durch Molekülionen. Vor allem Refraktärelemente verursachen spektrale Interferenzen durch Oxidionen, wofür einerseits die unvollständige Dissoziation im Plasma und andererseits Rekombinationsprozesse im Interfacebereich verantwortlich sind [Tittes 1994].

Der Vorteil der Sektorfeldgeräte gegenüber den Quadrupolmassenfiltern besteht darin, spektrale Interferenzen besser zu eliminieren und so die Nachweisgrenzen erheblich zu verbessern.

2.5.3 Grundlagen der Kernresonanzspektroskopie

Die NMR-Spektroskopie (nuclear magnetic resonance) oder Kernresonanzspektroskopie ist ein Teilgebiet der Spektroskopie, die auf radiofrequenz-induzierten Übergängen zwischen Energieniveaus beruht, die Atomkerne infolge ihres eignen magnetischen Moments einnehmen [Lexikon der Chemie 1999].

Obwohl mit der NMR-Spektroskopie in der vorliegenden Arbeit keine Methode optimiert, sondern eine etablierte Methode angewendet wurde, sollen dennoch die Voraussetzungen und das Messprinzip der NMR allgemein und speziell für die Bestimmung des D/H - Stabilisotopenverhältnisses im Ethanol des Weins kurz erläutert werden.

2.5.3.1 Voraussetzungen für die NMR-Spektroskopie

Zahlreiche Atomkerne besitzen einen Eigendrehimpuls (Kernspin), der sich aus den Drehimpulsen der Protonen und Neutronen zusammensetzt. Rotierende Ladungen erzeugen ein Mag-

netfeld und Atomkerne mit Eigendrehimpuls besitzen demzufolge ein magnetisches Moment. Über eine Proportionalitätskonstante γ sind Eigendrehimpuls und magnetisches Moment miteinander verknüpft. γ wird als gyromagnetisches Verhältnis bezeichnet und ist für jede Atomart eine charakteristische Größe.

In der Tabelle 2-3 sind die Eigenschaften der Wasserstoff- und Kohlenstoffkerne zusammengestellt.

Tabelle 2-3. Eigenschaften der Atomkerne der Elemente Wasserstoff und Kohlenstoff

Kern	Kernspinquantenzahl I	Gyromagnetisches Verhältnis $\gamma \cdot 10^{-8}$
^1H	1/2	2,674
^2D	1	0,410
^{12}C	0	0
^{13}C	1/2	0,672

I ist die Kernspinquantenzahl, die für die verschiedenen Atomkerne ganz- oder halbzahlige Werte zwischen 0 und 6 annehmen kann. Alle Kerne, die eine Kernspinquantenzahl $I = 0$, zum Beispiel ^{12}C , aufweisen, besitzen kein magnetisches Moment und können demzufolge mit der Kernresonanzspektroskopie nicht erfasst werden. Nur die Atomkerne haben ein magnetisches Moment, bei denen die Protonen- oder die Neutronenzahl oder beide ungerade sind und demzufolge die Spinquantenzahl $I \neq 0$ ist.

2.5.3.2 Messprinzip der NMR-Spektroskopie

Wird ein äußeres Magnetfeld B_0 um die Atomkerne mit magnetischen Momenten angelegt, so ergeben sich für einen Kern $(2I + 1)$ Orientierungsmöglichkeiten oder auch Energieniveaus m im Magnetfeld. Die Verteilung der Kerne auf diese Energieniveaus wird durch die Boltzmann-Verteilung bestimmt. Die Besetzungsunterschiede in den Energieniveaus sind äußerst gering, zum Beispiel bei ^1H -Kern kommen auf 1 000 000 Kerne in der antiparallelen energiereicheren Anordnung 1 000 003 Kerne in der energieärmeren parallelen Anordnung (Magnetfeld $B_0 = 1,4$ Tesla, Zimmertemperatur). Durch Zuführung von Energie können Kerne vom unteren auf das höhere Energieniveau angehoben werden. Dazu müssen eine Sendefrequenz ν und die Magnetfeldstärke B_0 so aufeinander abgestimmt sein, dass die Energie der eingestrahnten Quanten gleich der Differenz zwischen den Energieniveaus der Kernmagnete ist. Die Sendefrequenz, bei der der Energieaustausch für einen bestimmten Atomkern stattfindet, wird als

Resonanzfrequenz bezeichnet und wird durch sein gyromagnetisches Verhältnis γ charakterisiert.

Für Übergänge zwischen den Spinniveaus gilt die Auswahlregel $\Delta m = \pm 1$. Solche Übergänge werden experimentell durch Anlegen eines zusätzlichen Magnetfeldes B_1 erreicht. Die gewöhnlich in der NMR Spektroskopie verwendeten Feldstärken von 1,4 – 9,4 Tesla entsprechen beim ^1H -Kern Resonanzfrequenzen von 60 – 400 MHz, was etwa der Strahlung aus dem Radiowellenbereich entspricht.

Bei erfüllter Resonanzbedingung würde durch die Absorption der Besetzungsunterschied der beiden Energieniveaus bald aufgehoben, das System wäre gesättigt, wenn nicht in ausreichendem Umfang der rückläufige Prozess, die Relaxation, stattfände.

Experimentell wird die Energieabsorption unter Resonanzbedingungen gemessen, die im NMR-Spektrum gegen die eingestrahlte Frequenz aufgetragen ist.

Die Resonanzbedingung kann durch Variation der Frequenz des eingestrahlten elektromagnetischen Wechselfeldes bei konstantem Magnetfeld oder durch Variation des Magnetfeldes bei konstanter Frequenz erreicht werden. Die dritte Möglichkeit liefert die Puls - Fourier - Transform - Technik.

2.5.3.3 Auswertung in der NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren werden in der organischen Chemie anhand der Anzahl der Signalgruppen, der chemischen Verschiebung, der Signalhöhe, der Multiplizität und der Kopplungskonstanten ausgewertet und zur Strukturaufklärung verwendet.

Die chemische Verschiebung resultiert aus der Tatsache, dass für Atome der gleichen Art geringfügig unterschiedliche Resonanzfrequenzen gefunden werden. Ursache ist die Abschirmung der Kerne durch ihre Elektronenhülle. Die exakten Resonanzfrequenzen schwanken also um ν_0 im ppm-Bereich (parts per million). Die Signale der Probe werden auf eine Referenzsubstanz bezogen und gehen als chemische Verschiebung in die Ordinate ein

Die Signalintensität gibt Aufschluss über die Anzahl der Atome in einer Atomgruppe.

Als Multiplizität wird die Aufspaltung der Signale infolge der Wechselwirkung benachbarter Kerne bezeichnet. Der Abstand benachbarter Einzellinien in einem Multiplett wird durch die Kopplungskonstante J angegeben. [Lexikon der Chemie 1999, Fahl 1996, Hesse et al. 2002, Fribolin 1988]

2.5.3.4 D/H –Analyse von Ethanol

Die ^2H -NMR Spektroskopie dient zur Bestimmung der Stabilisotopenverhältnisse D/H im destillierten Ethanol des Weines, ein Verfahren, das von Martin et al. Anfang der 80er Jahre [Martin 1981] entwickelt wurde.

Im Ethanol existieren nach Abbildung 2-3 chemisch verschiedene Positionen, in denen Wasserstoff durch Deuterium ersetzt sein kann.

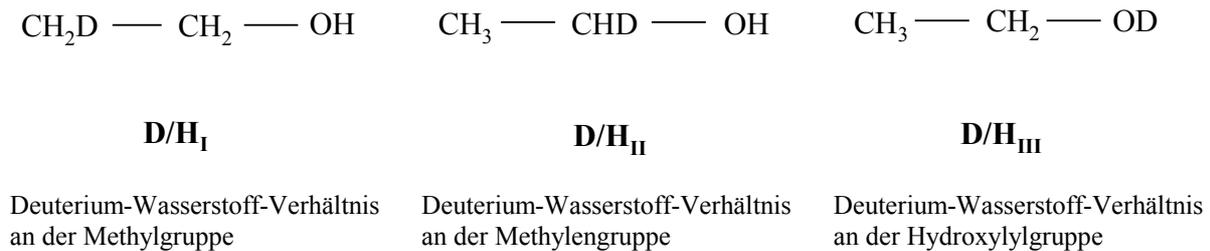


Abbildung 2-3. Mögliche deuterierte Positionen im Ethanolmolekül

Im ^2H -NMR Spektrum erscheinen drei Signale für Ethanol, die Signale der Methyl- und Methylengruppe werden quantitativ ausgewertet, das Signal der Hydroxylgruppe ist aufgrund der Überlagerung mit Wasser bei niedrigem pH – Wert ohne Bedeutung. Die Signalhöhe der Methyl- und Methylengruppe ist proportional zum Gehalt an Deuterium im Molekül.

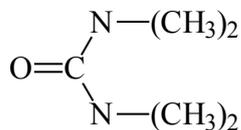


Abbildung 2-4. Formel von Tetramethylharnstoff

Mit Hilfe des internen Standards Tetramethylharnstoff, Abbildung 2-4, werden die Stabilisotopenverhältnisse nach Gleichung 2-4 ermittelt.

$$(\text{D}/\text{H})_i^{\text{Pr}} = \frac{p^{\text{Std}}}{p^{\text{Pr}}} * \frac{M^{\text{Pr}}}{M^{\text{Std}}} * \frac{m^{\text{Std}}}{m^{\text{Pr}}} * \frac{\text{Sig}^{\text{Std}}}{\text{Sig}^{\text{Pr}}} * \frac{R^{\text{Std}}}{A_i^{\text{Pr}}} * (\text{D}/\text{H})_i^{\text{Std}}$$

p^{Std}	Anzahl der H-Positionen an Position i im Standardmolekül
p^{Pr}	Anzahl der H-Positionen an Position i im Probenmolekül
M^{Pr}	Molmasse Probe
M^{Std}	Molmasse Standard

m^{Pr}	Einwaage Probe
m^{Std}	Einwaage Standard
Sig^{Pr}	Signalfläche/-höhe Probe
Sig^{Std}	Signalfläche/-höhe Standard
R^{Std}	Reinheitsgrad des Standards in Massenanteilen
Al^{Pr}	Alkoholgehalt der Probe in Massenanteilen
$(\text{D}/\text{H})^{\text{Std}_i}$	(D/H)-Verhältnis des Standards in Position i (bekannt)

Gleichung 2-4. Definition für die Berechnung von D/H_i – Werten

Das Ergebnis wird nicht wie allgemein in der Stabilisotopenanalytik üblich als δ -Wert angegeben, sondern direkt als Stabilisotopenverhältnis D/H multipliziert mit 10^6 (parts per million).

Aufgrund der geringen Häufigkeit von Deuterium ist die ^2H -NMR Messung kein konventionelles Anwendungsgebiet der Kernresonanzspektroskopie, wie zum Beispiel die ^1H -NMR oder ^{13}C -NMR. Das gyromagnetische Verhältnis ist laut Tabelle 2-3 ca. 6,5 mal kleiner als für Protonen (^1H). Die Messempfindlichkeit ist zusätzlich zum geringen Auftreten deutlich reduziert, so dass für die Messung selektiv auf Deuterium abgestimmte Probenköpfe notwendig sind.

Für die Messung des Deuteriumspektrums wird die Puls-Fourier-Transform-Technik verwendet, bei der durch einen Impuls alle Kerne gleichzeitig angeregt werden. Der Abfall der induzierten Magnetisierung (free induction decay) wird gegen die Zeit gemessen und anschließend über die Fourier-Transformation in ein Spektrum überführt. Demzufolge wird nicht die Energieabsorption, sondern die Energieemission gemessen. Es wird ein Pulswinkel von 90° -Grad gewählt. Die Protonen werden durch Anlegen eines zusätzlichen Magnetfeldes entkoppelt, so dass für jedes chemisch verschiedene, monodeuterierte Molekül nur ein Signal erhalten wird. Das Magnetfeld B_0 wird auf der Resonanzfrequenz von ^{19}F (Hexafluorbenzol) stabilisiert und homogen gehalten [Fauhl 1996].

Der Vorteil der ^2H -NMR-Spektroskopie gegenüber der IRMS besteht in der spezifischen Analyse der Methyl- und der Methylengruppe im Ethanol. Mittels IRMS wird nur die Summe aller Deuteriummoleküle erfasst.

2.5.4 Weitere Analysenverfahren

Für die Analyse weiterer chemischer Parameter werden validierte Verfahren eingesetzt. Dazu zählen beispielsweise die Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie für die Analyse der anor-

ganischen Mineralstoffe, die HPLC für die Bestimmung der organischen Säuren, Anthocyane und biogenen Amine sowie die Gaschromatographie zur Identifizierung und Quantifizierung der flüchtigen Komponenten. Eine detaillierte Aufstellung der eingesetzten Methoden ist im Experimentellen Teil in den Kapiteln 5.3 und 5.4 zu finden.

3 Ergebnisse

3.1 Zusammenstellung der Datensätze

Von allen 137 Überseeweinen steht ein Datensatz von 66 Analysenparametern zur Verfügung. Bei den Rotweinen erhöht sich aufgrund der Anthocyane die Anzahl der Variablen auf 75. Die Parameter sind in Tabelle 3-1 sortiert nach ihren Substanzklassen, zusammengefasst.

Tabelle 3-1. Analysenparameter der Überseeweine

Kategorie	Parameter	Parameter	Parameter	Parameter
Stabilisotope	D/H _I Ethanol	D/H _{II} Ethanol	$\delta^{13}\text{C}_{\text{Ethanol}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{Wein}}$
Haupt- und Spurenelemente	K	Na	Ca	Mg
	Seltene Erden (15) ¹			
Allgemeine Parameter	Alkohol	Gesamtextrakt	Invertzucker	Glucose
	Fructose	Freie SO ₂	Gesamt SO ₂	Gesamtsäure
	flüchtige Säure	L-Lactat	D-Lactat	L-Äpfelsäure
	pH	Asche	Alkalität	Phosphat
	Sulfat	Chlorid	Glycerin	Butandiol
	Weinsäure	Citronensäure	Shikimisäure	Bernsteinsäure
	Nitrat	Gluconsäure		
Flüchtige Verbindungen	Acetaldehyd	Ethylacetat	Methanol	2-Methylpropanol-1
	1-Propanol	1-Butanol	2-Methylbutanol-1	3-Methylbutanol-1
Anthocyane	Malvidin-3-g ²	Peonidin-3-g ²	Peonidin-3-ac-g ²	Malvidin-3-ac-g ^{2,3}
	Delphinidin-3-g ²	Cyanidin-3-g ²	Malvidin-3-cu-g ^{2,4}	Peonidin-3-cu-g ^{2,4}
	Petunidin-3-g ²			
Biogene Amine	Ethanolamin	Histamin	Methylamin	Ethylamin
	Tyramin	Putrescin	2-Phenylethylamin	Isopentylamin
	Cadaverin			

¹ Die Elemente der Seltenen Erden sind im Experimentellen Teil im Kapitel 5.2.1 zu finden

² g - bedeutet glucosid

³ ac – bedeutet acetyl

⁴ cu – bedeutet cumaryl

Bei den Anthocyanen werden mit g die Glucoside, mit ac die Acetyl- bzw. mit cu die Cumarylverbindungen abgekürzt. Die Elemente der Seltenen Erden werden im Zusammenhang mit der Methodenentwicklung mittels ICP - MS vorgestellt und sind mit Namen und Symbol im Experimentellen Teil im Kapitel 5.2.1 zu finden.

Der Datensatz der Osteuropaweine besteht aus 63 chemischen Parametern. Die analysierten Verbindungen sind fast identisch mit denen der Überseeweine. Die Differenz ergibt sich aus den Parametern Shikimi- und Bernsteinsäure, Nitrat und Acetaldehyd, deren Analysenwerte nur von den Überseeweinen zur Verfügung standen. Die flüchtigen Verbindungen 2-Methylbutanol-1 und 3-Methylbutanol-1 werden unter dem Parameter Isoamylalkohol zusammengefasst. Der Grund für das Fehlen des Lanthans im Datensatz der Osteuropaweine wird im Zusammenhang mit der Analytik der Seltenen Erden erläutert. Zusätzlich werden die Parameter (D/H)_I und (D/H)_{II} nach der Nachvergärung in den Datensatz der Osteuropaweine aufgenommen.

Die Analytik der Stabilisotopenverhältnisse $\delta^{13}\text{C}$ im Ethanol des Weines und $\delta^{18}\text{O}$ im Weinwasser mittels IRMS sind neben der Analytik der Seltenen Erden mittels ICP-MS weiterhin Bestandteile der Arbeit. Alle weiteren Ergebnisse wurden vom Fachgebiet Wein und andere Getränke des BgVV zur Verfügung gestellt. Die angewandten chemischen Methoden werden in der Routine eingesetzt und sind im Experimentellen Teil in den Kapiteln 5.3 - 5.7 aufgeführt.

Die Aufteilung der Überseeweine in die Herkunftsländer Argentinien, Australien, Kalifornien, Chile und Südafrika werden in der Tabelle 3-2 zusammengefasst. Obwohl Kalifornien kein eigenes Land im politischen Sinne, sondern ein Bundesstaat der USA ist, wird die Nomenklatur Herkunftsland auch auf Kalifornien der Einfachheit wegen angewandt.

Tabelle 3-2. Aufteilung der Überseeweine in die einzelnen Herkunftsländer

Land	Anzahl der Datensätze			
	Summe	Rotweine	Weißweine	Rose
Argentinien	28	21	6	1
Australien	28	18	10	
Kalifornien	26	17	9	
Chile	28	18	10	
Südafrika	28	14	14	

Die Anzahl der Rotweine überwiegt in allen betrachteten Ländern, mit Ausnahme von Südafrika, hier ist eine Gleichverteilung von Rot- und Weißweinen zu beobachten.

Der vollständige Datensatz der Überseeweine mit allen Analyseergebnissen sowie der Herkunftsbezeichnungen der Länder und, wenn angegeben der Anbaugebiete, der Art des Weines und des Jahrganges ist im Anhang I zusammengestellt.

Die Überseeweine stammen überwiegend aus den Jahren 1995 – 1999 und vereinzelt aus den Jahren 1991, 1992 und 1994, so dass der Einfluss des Jahrganges vernachlässigt werden kann. Die Anbauggebiete eines Landes sind gesetzlich festgelegt und wurden der Verordnung (EWG) Nr. 3201/90 und von Australien dem Abkommen der Europäischen Union und Australien über den Handel mit Wein entnommen. Die Zuordnung erfolgt anhand der Etikettierung. Nicht alle Weine konnten einem bestimmten Anbauggebiet zugeordnet werden. Mischweine unterschiedlicher Regionen sind teilweise zugelassen. Die argentinischen Weine entstammen vollständig dem größten Anbauggebiet des Landes, Mendoza. Die australischen Weine sind nach den Anbaugebieten New South Wales und South Australia klassifizierbar. Die Bezeichnung South Eastern Australia ist eine allgemeine geografische Angabe für australische Weine, die keinen Hinweis auf ein spezifisches Anbaugebiet liefert. Die überwiegende Anzahl der chilenischen Weine stammt aus den Anbaugebieten Maule, Rapel und Maipo Valley und die der südafrikanischen Weine hauptsächlich aus Paarl, Robertson und Western Cape. Die Auswahl der Weine repräsentiert nicht alle Anbaugebiete eines Landes, sondern stellt lediglich eine Auswahl der in Deutschland kommerziell erhältlichen Weine dar.

Die Aufteilung der 144 osteuropäischen Weine auf die Länder Bulgarien, Rumänien, Ungarn, Mazedonien und Moldawien spiegelt die Tabelle 3-3 wider.

Tabelle 3-3. Aufteilung der osteuropäischen Weine in die einzelnen Herkunftsländer

Land	Anzahl der Datensätze			
	Summe	Rotweine	Weißweine	Rose
Bulgarien	37	28	9	
Rumänien	26	6	18	2
Ungarn	33	6	26	1
Mazedonien	27	21	2	5
Moldawien	10	8	2	

Die detaillierte Liste der osteuropäischen Weine mit dem Anbaugebiet, der Art des Weines und dem Jahrgang ist zusammen mit den Ergebnissen der chemischen Analysen dem Anhang II zu entnehmen. Der Datensatz der Osteuropaweine enthält im Gegensatz zu dem der Überseeweine zahlreiche Leerstellen. Es wurden zwar alle zur Verfügung stehenden Daten gesammelt, aber nicht alle Parameter konnten analysiert werden, da teilweise nicht genügend Probematerial zur Verfügung vorhanden war. Die Klassifikation der Osteuropaweine wurde zeitlich vor den Überseeweinen durchgeführt und gilt als Test für die Möglichkeit einer Herkunftsunterscheidung.

3.2 Bestimmung des $\delta^{18}\text{O}$ – Stabilisotopenverhältnisses im Wein

Diese Methode wurde in Anlehnung an die Methode entwickelt, die Bestandteil der Verordnung EWG Nr. 822/97 und im Anhang des Amtsblattes der Europäischen Gemeinschaften zu finden ist. Es wird das Stabilisotopenverhältnis im Wasser des Weines analysiert. Im Gegensatz zu dem dort beschriebenen Schüttelbad wurde in der vorliegenden Arbeit eine Gasbench als Einleitungs- und Equilibrierungssystem für das Massenspektrometer eingesetzt. Da die Gasbench ein neues Einleitungssystem ist, wird der Aufbau und die Funktion im Zusammenhang mit der Durchführung der Messung nachfolgend kurz beschrieben.

3.2.1 Messprinzip

Sowohl der Gasbench als auch dem Schüttelbad liegt das Headspace - Prinzip zugrunde. Da dieses Verfahren auf einer Gleichgewichtseinstellung basiert, wird kein vollständiger Übergang der Stabilisotopenverhältnisse erreicht. Die Quantifizierung erfolgt über zwei Standards, deren Deltawerte bekannt sind. Dabei wird ein Standard gegen den zweiten kalibriert und mit dem theoretischen Wert verglichen. Mit Hilfe des ermittelten Skalierungsfaktors kann der Equilibrierungsfaktor vernachlässigt werden.

Für die Messung werden die Weine direkt mit Kohlendioxid überschichtet. Dem Austausch des ^{18}O – Isotopenmusters des Wassers des Weines auf das Kohlendioxid der gasförmigen Phase liegt als Phasenübergangsreaktion die Dissoziation des Kohlendioxids im Wasser zugrunde. Die Equilibrierungsreaktion und die Dissoziation werden in der Abbildung 3-1 dargestellt.

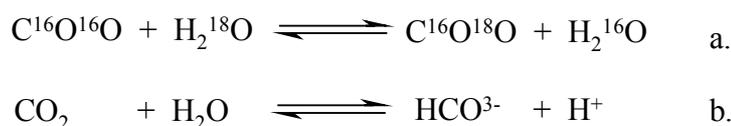


Abbildung 3-1. Reaktionen zur Übertragung des $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ – Isotopenverhältnisses des Weines auf das Messgas CO_2 – a. Equilibrierung und b. Dissoziation

Die Austauschreaktion der Isotope findet zwischen den Wassermolekülen des Weines und dem Kohlendioxid statt, da die Sauerstoffatome des Ethanol nicht durch die Dissoziation übertragen werden. Alle weiteren Weininhaltsstoffe sind aufgrund ihrer im Verhältnis zum Wasser geringen Konzentration vernachlässigbar.

3.2.2 Durchführung

3.2.2.1 Referenzstandards

Als Referenzmaterialien werden die Standards VSMOW, SLAP und GISP der IAEA eingesetzt. Da nur begrenzte Mengen dieser Wässer zur Verfügung stehen, werden alternativ laboreigene Standardwässer, Standard 4 „schweres Wasser“ und Standard 5 „leichtes Wasser“, zur Kalibrierung der laufenden Messung eingesetzt. Die δ -Werte werden zuvor gegen VSMOW bestimmt und liegen im natürlichen Bereich der Weine. Die Herstellung der Laborstandards durch Destillation wird im Kapitel 5.1.3 im Experimentellen Teil beschrieben.

3.2.2.2 Probenvorbereitung

Für die Messung des Stabilisotopenverhältnisses ist eine bestimmte CO_2 -Konzentration in der Gasphase erforderlich, um ein auswertbares Signal zu erzeugen. Als optimal erweist sich eine Konzentration von 1,5 % CO_2 . Die Röhren für die Proben und die Standards werden deshalb bei einem Fluss von ca. 400 ml/min mit einem Gemisch von 1,5 % CO_2 in He ca. 30 s gespült und mit einem Schraubdeckel mit Septum verschlossen. Anschließend wird ein Volumen von 0,5 ml der Weinprobe bzw. des Standardwassers (Standard 4, Standard 5) mittels Einwegspritze durch das Septum in das Röhren überführt. Die Proben werden in dem Thermoblock der Gasbench bei einer konstanten Temperatur von 27 °C equilibriert. Der Verlauf der Gleichgewichtseinstellung ist in der Abbildung 3-2 zu sehen.

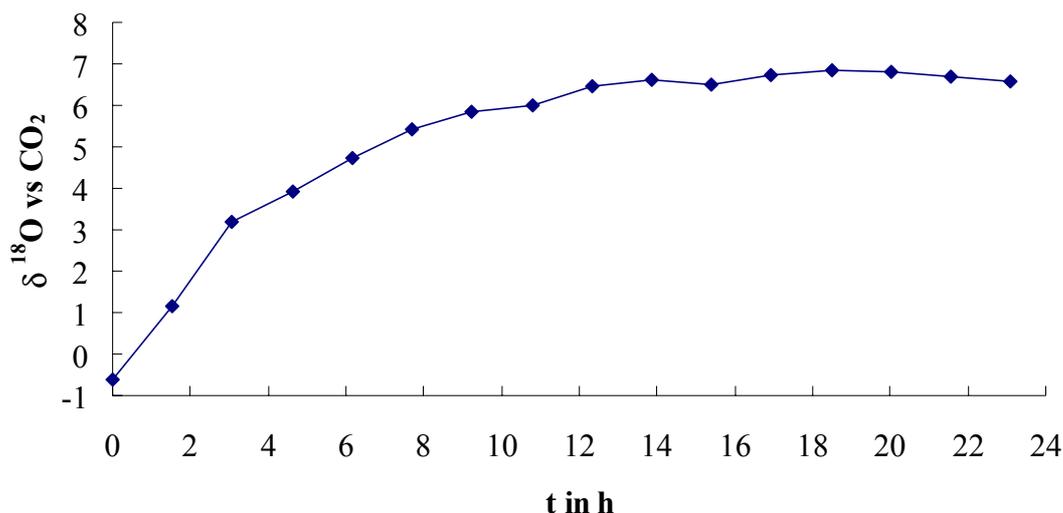


Abbildung 3-2. Zeitlicher Verlauf der Equilibrierung eines Wassers bei 27 °C– der Deltawert wird auf das Referenzgas CO_2 bezogen.

Nach 18 h ist das Gleichgewicht zwischen dem ^{18}O -Gehalt der Gasphase und des Wassers bei einer Temperatur von 27 °C erreicht. Die Equilibrierung ist infolgedessen unter diesen Bedingungen bei einer Mindestdauer von 18 h durchzuführen.

Die Anordnung der Proben erfolgt nach dem Zufallsprinzip und so, dass der erste und mindestens jeder zehnte Messplatz im Thermoblock mit einem Standard belegt ist. Bei jeder Messsequenz wird eine Mindestzahl von je vier Standardwässern Standard 4 und Standard 5 mitgeführt.

Junge Weine besitzen einen natürlichen Kohlendioxidgehalt, der für die Messung ausreichend sein kann. Die Proberöhrchen dieser Weine werden mit reinem Helium gespült.

Die Probenvorbereitung für die Messung der internationalen Standards ist analog zu den laboreigenen Standardwässern. Jeder internationale Standard wird mindestens sechsfach bestimmt.

3.2.2.3 Messung

Für die Messung stand ein Massenspektrometer für Stabilisotopen zur Verfügung, das mit einer Gasbench gekoppelt war. Der schematische Aufbau der Gasbench ist in der Abbildung 3-3 dargestellt.

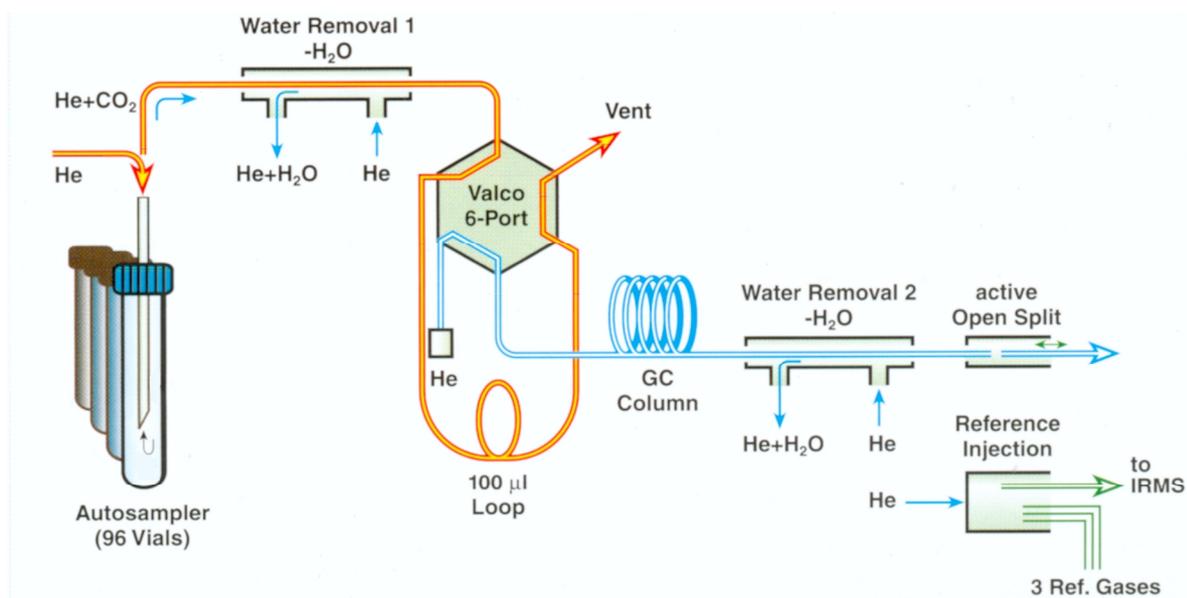


Abbildung 3-3. Schematischer Aufbau der Gasbench [Firmeninformation FinniganMAT 1999]

Das in der Gasphase enthaltene Messgas CO_2 wird durch einen Überdruck, der durch die kontinuierliche Zufuhr von Helium in das Proberöhrchen erreicht wird, über eine Transferkapillare in die Probenschleife überführt. Die Probenschleife wird bei der Stellung „Load“ des Valco - Ventils gefüllt. Diese Stellung ist in der Abbildung 3-3 zu sehen. Durch das Umschalten des

Ventils auf „Inject“ wird das Messgas aus der Probenschleife auf die GC-Säule (Abtrennung von Begleitsubstanzen) injiziert und über ein Open Split System in die Ionenquelle des Massenspektrometers geleitet. Ein wiederholtes Umschalten des Ventils zwischen „Load“ und „Inject“ bewirkt eine Mehrfachinjektion aus einem Röhrchen. Wassermoleküle, die das Messgas begleiten werden über zwei separate Wasserfallen abgetrennt. Alternativ zum Open Split System wird das Referenzgas CO₂ in das Massenspektrometer eingeleitet.

Die Parameter der Messung sind im Experimentellen Teil unter Punkt 5.1.1 und 5.1.2 beschrieben. Die Methode wurde so optimiert, das die Messung im linearen Bereich der Ionenquelle, der in der Regel zwischen 2 – 7 V liegt, stattfindet.

Ein typisches Messprotokoll ist in der Abbildung 3-4 zu sehen.

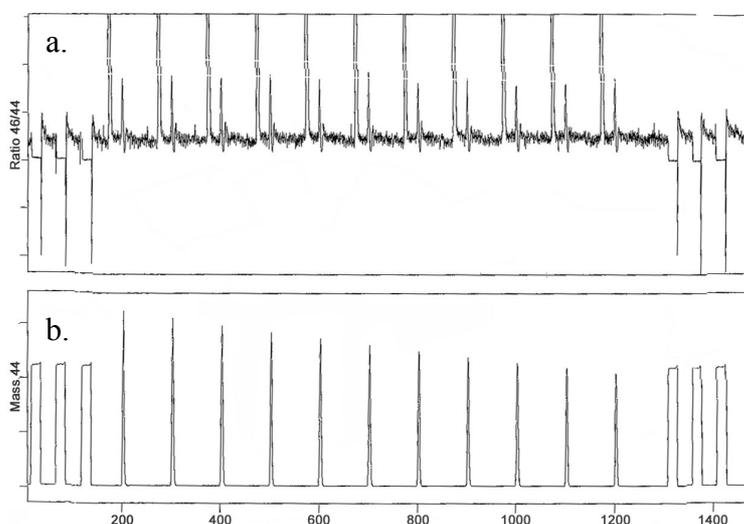


Abbildung 3-4. Grafisches Messprotokoll bei der $\delta^{18}\text{O}$ -Bestimmung mittels Gasbench – a. Isotopenverhältnis 46/44 ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+ / ^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$) und b. Ionenspur der Masse 44.

Die ersten bzw. letzten drei Signale werden durch das Referenzgas CO₂ hervorgerufen, die übrigen von dem Messgas CO₂ des Röhrchens. In der oberen Hälfte ist das Verhältnis der Ionenspuren 46/44 ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+ / ^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$) dargestellt, in der unteren Hälfte die Ionenspur der Masse 44. Im Ergebnisprotokoll der Messung wird das Isotopenverhältnis der Probe immer bezogen auf das des Referenzgases angegeben. Dabei wird ein Signal des Referenzgases pro Messröhrchen Null gesetzt, alle weiteren Referenzgassignale dienen zur Überprüfung der Stabilität des Messsystems. Die kontinuierliche Zufuhr von Helium verursacht eine Verringerung der Konzentration des Messgases im Röhrchen. Dadurch nimmt die Amplitude der Probe im Messprotokoll ab.

3.2.3 Berechnung der $\delta^{18}\text{O}$ Stabilisotopenverhältnisse

Alle Berechnungen leiten sich aus der allgemeinen mathematischen Gleichung, dargestellt in der Gleichung 2-1, ab. Da jedoch die Proben nicht direkt gegen den Standard VSMOW, sondern gegen ein CO_2 -Referenzgas gemessen werden und für die Kalibrierung laboreigene Standards eingesetzt werden, soll der Rechenweg des Deltawertes der Probe bezogen auf VSMOW ($\delta_{\text{VSMOW}}^{\text{Probe}}$) im Experimentellen Teil im Kapitel 5.1.5 beschrieben werden.

Das Ergebnis wie folgt angegeben:

$$\delta^{18}\text{O} [\text{‰}] = \text{_____}, \text{VSMOW}$$

3.2.4 Methodenvalidierung

3.2.4.1 Validierung mittels internationaler Standards

Die Methode wird durch die Messung der internationalen Standards VSMOW, SLAP und GISP validiert, die von der IAEA mit bekanntem Wert herausgegeben werden. Die Standards VSMOW und SLAP dienen, wie bereits erläutert, zur Kalibrierung des Systems und mittels GISP wird das Messsystem überprüft. Der theoretische Wert für GISP liegt bei $\delta^{18}\text{O} = -24,8 \text{‰} \pm 0,05$.

Der Messwert lag für GISP bei $\delta^{18}\text{O} = -24,78 \text{‰}$ bei der Kalibrierung des Messsystems.

3.2.4.2 Validierung mit laboreigenen Standards

Analog zum internationalen Standard GISP wird ein Wasser zur Überprüfung der Kalibrierung bei jeder Sequenz als Gerätekontrollprobe eingesetzt. Dabei handelt es sich um deionisiertes Leitungswasser, das aus einem großen Reservoir stammend in kleinen Einheiten aufbewahrt wird. Zur besseren visuellen Auswertung werden die Ergebnisse in einer Qualitätsregelkarte nach Shewart [Funk et al. 1992] in der Abbildung 3-5 dargestellt.

Der Sollwert der Messung, blau markiert, darf sich nur innerhalb bestimmter Grenzen um den Mittelwert, schwarz dargestellt, bewegen. Während bei der Warngrenze, grün gekennzeichnet, eine zweimalige wiederholte Überschreitung toleriert wird, wird bei der Überschreitung der Kontrollgrenze eine sofortige Überprüfung des Messsystems verlangt. Die Warngrenzen werden aus der Differenz der zweifachen Gesamtstandardabweichung vom Mittelwert berechnet und die Kontrollgrenzen aus der dreifachen Standardabweichung.

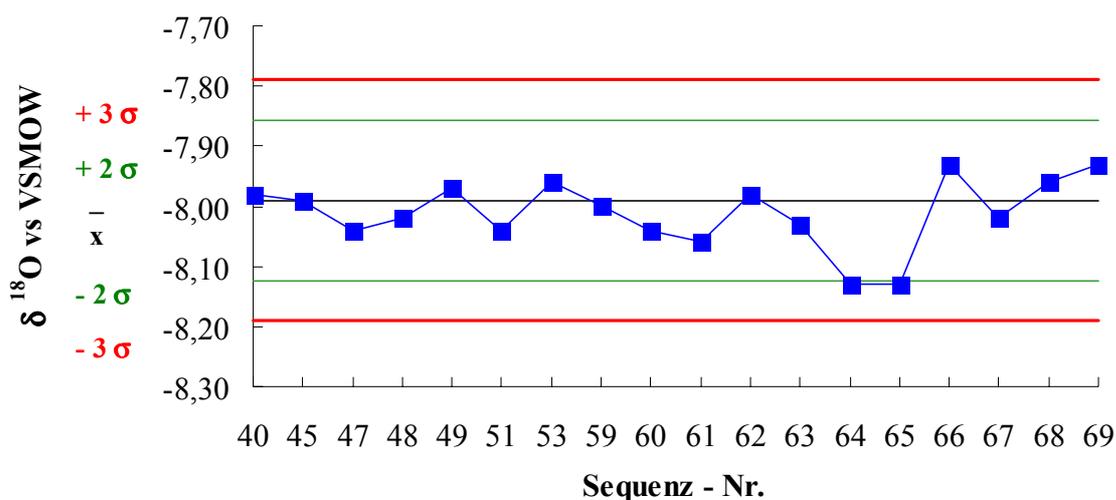


Abbildung 3-5. Auswertung der Gerätekontrollprobe der $\delta^{18}\text{O}$ - Messung mittels Qualitätsregelkarte nach Shewart.

Die Standardabweichung s_t setzt sich aus den Standardabweichungen innerhalb einer Sequenz s_w und zwischen den Sequenzen s_b zusammen und entspricht statistisch dem F-Test. Die mathematischen Formeln und die exakten Kenndaten der dargestellten Regelkarte sind im Experimentellen Teil unter Punkt 5.1.4 aufgeführt. In der Vorperiode wurde die Gerätekontrollprobe zur Aufstellung der Kenndaten in acht Sequenzen gegen Standard 4 und 5 vermessen. Die Einzelergebnisse der Kenndaten werden nicht mit der blau markierten Kurve erfasst.

Die Messwerte der Gerätekontrollprobe aller Sequenzen, die in der Qualitätsregelkarte aufgeführt sind, liegen innerhalb der vorgeschriebenen Grenzen. Das zweimalig wiederholte Überschreiten der Warngrenze wird toleriert, so dass insgesamt die Langzeitstabilität des Messsystems gezeigt werden kann.

3.2.4.3 Validierung durch Methodenvergleich

Die Richtigkeit der Messergebnisse kann nur durch einen Vergleich der Werte mit anderen Laboratorien erfolgen. Aus diesem Grund wurde eine Auswahl der Ergebnisse der gemessenen Weine und Moste mit den Resultaten klassischer Schüttelbadanlagen verglichen. Einige Beispiele sind in der Tabelle 3-4 stellvertretend für alle durchgeführten Analysen dargestellt.

Die Weine 1-3 sind Datenbankweine der EU des Jahrganges 1998, deren Werte von Dr. Rossmann zur Verfügung gestellt wurden. Der Wein 4, ein Datenbankwein des Jahrganges 1997, wurde im Labor des Forschungszentrums Jülich gemessen. Die Mostproben wurden unter der Leitung von Dr. Christoph im Landesuntersuchungsamt Würzburg analysiert.

Tabelle 3-4. Vergleich der Messergebnisse der Gasbench mit denen des klassischen Schüttelbads

Probe – Nr.	$\delta^{18}\text{O}$ Schüttelbad ‰	$\delta^{18}\text{O}$ Gasbench ‰
Wein 1	-3,89 ¹	-3,92
Wein 2	-4,79 ¹	-4,84
Wein 3	-5,15 ¹	-4,89
Wein 4	0,00 ²	0,03
Most 1	-0,47 ³	-0,30
Most 2	-2,01 ³	-2,01

¹ Referenzwerte des Landesuntersuchungsamtes Würzburg [Rossmann 1999]

² Referenzwert des Forschungszentrums Jülich [Förstel 1998]

³ Referenzwerte des Landesuntersuchungsamtes Würzburg, [Christoph 1999]

Unter Berücksichtigung der Vergleichbarkeit $R = 0,5 \text{ ‰}$ aus der VO (EG) Nr. 822/97 stimmen die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der mittels Gasbench analysierten Weine und Moste sehr gut mit den Ergebnissen der klassischen Schüttelbadanlagen überein.

3.2.4.4 Statistische Kennzahlen der Messung

Die Standardabweichung der 10 – 16 Messwerte eines Proberöhrchens, das einen Standard oder eine Weinprobe beinhaltet, liegt in der Regel zwischen 0,05 – 0,15 ‰. Die Standardabweichung s_i von drei verschiedenen Röhrchen, die aus den jeweiligen Mittelwerten berechnet wird, liegt im gleichen Bereich mit $s_i = 0,05 - 0,15 \text{ ‰}$. Werden beide Standardabweichungen einer Probe direkt verglichen, ist die Standardabweichung, die aus den Mittelwerten berechnet wird, in der Regel etwas kleiner.

3.2.5 Zusammenfassung der Bestimmung der $\delta^{18}\text{O}$ -Stabilisotope im Wein

Der Methodenvergleich der Gasbench mit dem klassischen Schüttelbad wurde erfolgreich im Rahmen der zulässigen Wiederholbarkeit durchgeführt. Mit Hilfe internationaler und laboreigener Standards wurde die beschriebene Methode validiert und die Zuverlässigkeit des Messsystems konnte über die Langzeitstabilität gezeigt werden. Der Vorteil der Gasbench gegenüber dem klassischen Schüttelbad besteht darin, dass aus einem Messröhrchen mehrere Signale des Messgases erhalten werden, die die Präzision einer Messung erhöhen. Zusätzlich stehen insgesamt 96 Messplätze im Thermoblock der Gasbench gegenüber den 24 Plätzen im Schüttelbad zur Verfügung. Die Probenaufarbeitung ist sehr einfach und schnell.

Insgesamt wurden mit dieser Methode die $\delta^{18}\text{O}$ -Stabilisotopenverhältnisse aller Überseeweine und der Testproben der Osteuropaweine analysiert und die Ergebnisse sind in den Datensätzen Überseeweine und Osteuropaweine zusammen mit allen weiteren Analyseergebnissen dem Anhang I und II zu entnehmen.

3.3 Bestimmung des $\delta^{13}\text{C}$ -Stabilisotopenverhältnisses im Ethanol des Weines

Diese Methode basiert auf den Erkenntnissen von Winkler und Schmidt [1980] und ist die klassische Methode zur $\delta^{13}\text{C}$ -Analyse im Ethanol.

3.3.1 Messprinzip:

Bei der Bestimmung des $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ – Stabilisotopenverhältnisses im Ethanol wird die Probe unter Sauerstoffzufuhr total im Elementaranalysator verbrannt und das entstandene CO_2 als Messgas im Massenspektrometer analysiert. Im Gegensatz zum Headspace – Verfahren ist für die Kalibrierung nur ein Standard notwendig, da die Stabilisotopen des Ethanols vollständig auf die Reaktionsprodukte CO_2 und H_2O übertragen werden. Der Ethanol wird zuvor vom Wein vollständig abgetrennt. Die Destillation wird im Experimentellen Teil im Kapitel 5.1.9 beschrieben.

3.3.2 Durchführung

3.3.2.1 Referenzstandards

Als Referenzmaterialien werden die Standards NBS 22 und die Polyethylenfolie CH-7 der IAEA verwendet. Analog zur $\delta^{18}\text{O}$ – Bestimmung werden diese Standards durch einen labor-eigenen Standard, ein Öl, in der Routinemessung ersetzt.

3.3.2.2 Probenvorbereitung

Die Probe ($2\mu\text{l}$) wird kurz vor der Analyse in eine Zinnkapsel eingefüllt, verschlossen und anschließend in den Autosampler des Elementaranalysators überführt. Die Probenvorbereitung des Ethanols unmittelbar vor der Analyse ist notwendig, da die Zinnkapseln nicht absolut dicht verschließbar sind und andernfalls durch die Verdunstung der flüchtigen Proben Fraktionierungseffekte auftreten. Diese Effekte können bei einer kurzfristigen Probenvorbereitung nicht beobachtet werden bzw. sie werden von den natürlichen Schwankungen der Messung überlagert.

Die nichtflüchtigen Standards können längerfristig vorbereitet werden. Optimal für die Messung erweist sich bei den Standardölen ein Volumen von $0,7\mu\text{l}$ und bei der Polyethylenfolie eine Einwaage von ca. $700\mu\text{g}$.

3.3.2.3 Messung

Die Gerätekonfiguration und die Methode sind im Experimentellen Teil unter Punkt 5.1.6 aufgeführt.

Der laboreigene Standard wird zunächst gegen die internationalen Standards NBS 22 und Polyethylen kalibriert. Dabei werden nach den vier Blindproben zu Beginn der Messsequenz am Anfang und am Ende die Standards NBS 22 bzw. die Polyethylenfolie gemessen. Der laboreigene Arbeitsstandard sollte insgesamt mindestens zehnfach, und die internationalen Standards mindestens sechsfach bestimmt werden.

Bei den Messsequenzen der Proben wird nach den Blindproben der laboreigene Arbeitsstandard zu Beginn und am Ende dieser Sequenz gemessen. Zusätzlich wird nach jeder fünften Probe die Messung dieses Arbeitsstandards wiederholt.

An einer beliebigen Stelle in der Sequenz wird die Gerätekontrollprobe analysiert. Die Standards werden mindestens dreifach und die Proben zweifach hintereinander gemessen. Wenn die Standardabweichung der beiden Proben größer als 0,5 ‰ ist, wird eine dritte Messung durchgeführt.

Im Gegensatz zum Headspace - Verfahren der Gasbench wird bei der Verbrennung der Probe im Elementaranalysator nur ein Messsignal der Probe erhalten. Als Referenzgas wird ebenfalls CO₂ eingesetzt.

3.3.3 Berechnung

Im Vergleich zur $\delta^{18}\text{O}$ – Bestimmung vereinfacht sich die Rechnung wesentlich, da der Skalierungsfaktor entfällt. Die Berechnung der $\delta^{13}\text{C}$ – Verhältnisse im Ethanol leitet sich aus der allgemeinen Gleichung 2-1 her. Der Rechenweg wird im Experimentellen Teil im Kapitel 5.1.7 gezeigt.

Das Ergebnis wird wie folgt angegeben:

$$\delta^{13}\text{C} [\text{‰}] \text{ _____, PDB.}$$

3.3.4 Methodenvalidierung

3.3.4.1 Validierung mittels internationaler Standards

Diese Methode wurde durch die Messung der internationalen Standards NBS 22 und Polyethylen der IAEA validiert. Während einer der beiden Standards als Standard zur Berechnung der Skala gegen PDB eingesetzt wird, wird der $\delta^{13}\text{C}$ – Wert des jeweils anderen Standards aus diesem ermittelt und das Ergebnis mit dem vorgegebenen Analysenwert der IAEA verglichen.

Der theoretische Wert für NBS 22 wird mit $\delta^{13}\text{C} = -29,7 \pm 0,2 \text{ ‰}$ und für Polyethylen CH-7 mit $\delta^{13}\text{C} = -31,8 \pm 0,2 \text{ ‰}$ von der IAEA angegeben. Die Ergebnisse der Messung lagen sowohl für den Standard NBS 22 als auch für den Standard Polyethylen innerhalb der vorgegebenen Schranken und die ermittelten Werte des Polyethylens, blau markiert, sind beispielhaft in der Abbildung 3-6 zu sehen. Der theoretische Wert ist schwarz und die zulässigen Grenzen rot gekennzeichnet.

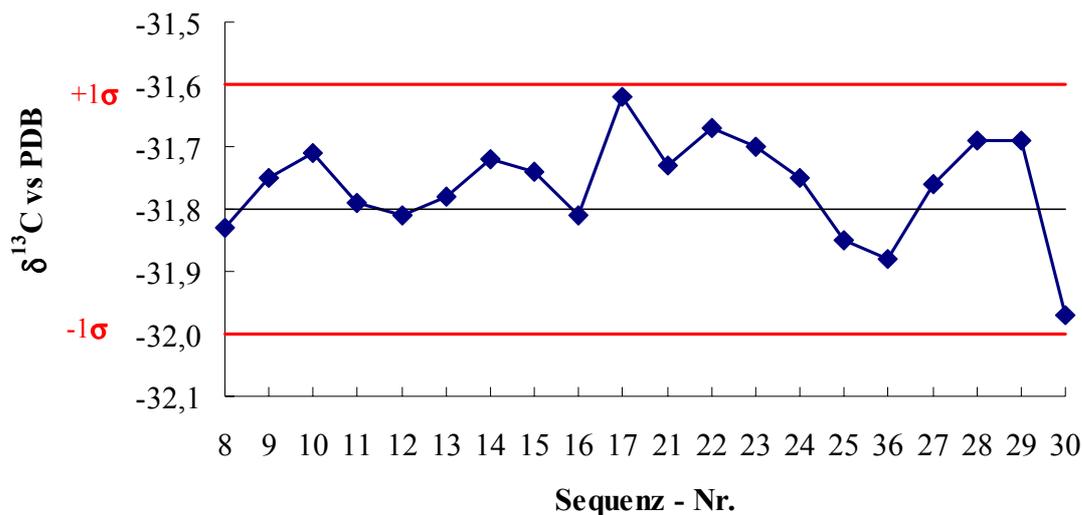


Abbildung 3-6. Messergebnisse des Polyethylenstandards CH-7 der IAEA

Die Methode konnte demzufolge mit Hilfe der internationalen Standards NBS 22 und Polyethylen CH-7 erfolgreich validiert werden.

3.3.4.2 Validierung mit laboreigenen Standards

Als Gerätekontrollprobe wird ein Weindestillat eingesetzt, das zuvor in kleinen Portionen abgefüllt wurde, um den Verdunstungseffekt bei der Probennahme zu minimieren. Die Qualitätsregelkarte des Kontrollethanolts wurde nach den gleichen Kriterien wie bei der $\delta^{18}\text{O}$ – Bestimmung erstellt und ist in der Abbildung 3-7 dargestellt. Im Unterschied zur $\delta^{18}\text{O}$ -Regelkarte werden die Kenndaten aus 15 Sequenzen mit jeweils drei Messwerten berechnet. Die Anzahl der Kenndaten wird erhöht, da aus einer Probe jeweils nur ein Messsignal erhalten wird.

Analog zur Kontrollprobe der Gasbench sind die Eingreifgrenzen rot und die Warngrenzen grün sowie der Verlauf der Messwerte der Kontrollprobe blau gekennzeichnet. Die Analyseergebnisse der Gerätekontrollprobe liegen innerhalb der vorgegebenen Grenzen und zeigen damit die Langzeitstabilität des Messsystems.

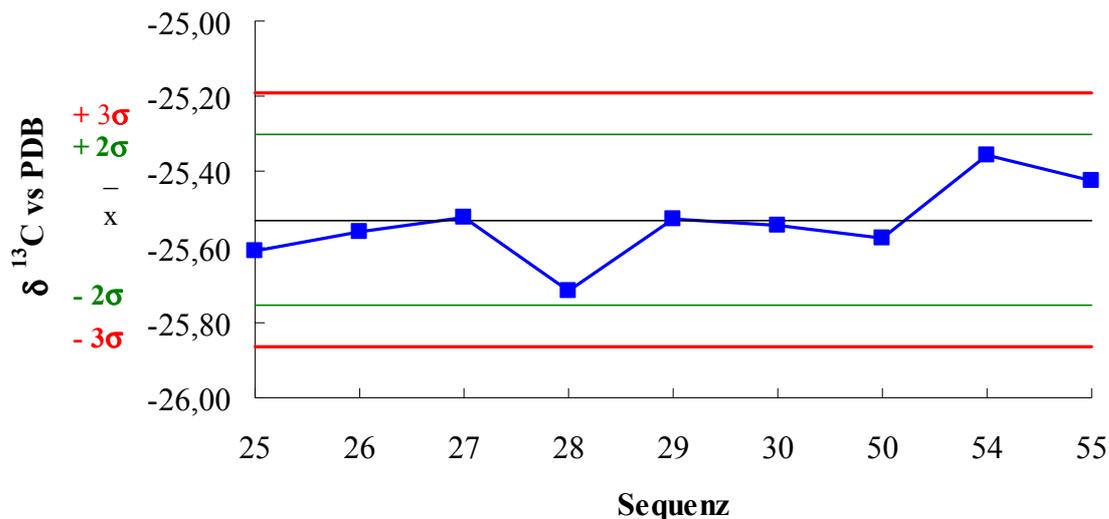


Abbildung 3-7. Auswertung der Gerätekontrollprobe der $\delta^{13}\text{C}$ Messung mittels Qualitätsregelkarte nach Shewart

Das Destillat wird als Gerätekontrollprobe nur bei den Sequenzen gemessen, die auf der hier vorgestellten Methode basieren. Da die Messungen teilweise zeitlich versetzt durchgeführt wurden, verläuft die Nummerierung der Sequenzen nicht aufeinanderfolgend.

3.3.4.3 Validierung durch Methodenvergleich

Die beschriebene Methode wurde mit Destillaten, deren Deltawerte bekannt waren, überprüft. Zur Verfügung standen fünf Destillate, die im Rahmen des EU - Projektes „Food analysis using Isotopic Techniques“ (FIT) analysiert wurden. Die Referenzwerte der Destillate setzen sich aus dem Mittelwert der ca. zehn Teilnehmer des jeweiligen Ringversuchs zusammen [Jamin 1996-1998]. Zusammen mit den eigenen Messergebnissen sind diese Mittelwerte sowie der Maximal- und Minimalwert in der Tabelle 3-5 aufgeführt.

Tabelle 3-5. Vergleich der $\delta^{13}\text{C}$ -Messergebnisse am Elementaranalysator.

Probe	$\delta^{13}\text{C}$ eigene Werte in ‰	$\delta^{13}\text{C}$ Referenz in ‰	Maximum	Minimum
Destillat 1	-25,05	-25,25 ¹	-25,0	-25,5
Destillat 2	-26,21	-26,38 ¹	-25,9	-26,5
Destillat 3	-25,30	-25,36 ¹	-25,1	-25,8
Destillat 4	-26,99	-27,05 ¹	-26,7	-27,3
Destillat 5	-17,86	-17,87 ¹	-17,3	-18,2

¹ Referenzwerte des EU – Forschungsprojektes FIT [Jamin 1997-1999]

Im Gegensatz zur $\delta^{18}\text{O}$ – Bestimmung im Wein existiert zur Zeit für die $\delta^{13}\text{C}$ - Analyse im Ethanol keine Angabe über die Vergleichbarkeit R. Wird die Differenz zwischen Maximal- und Minimalwert des Ringversuchs ($\Delta = 0,5 - 0,6 \text{ ‰}$) berücksichtigt, so kann als grober Richtwert ein Wert von $0,5 \text{ ‰}$ für die Beurteilung der Ergebnisse zugrunde gelegt werden. Dieser Wert entspricht auch der Vergleichbarkeit R der $\delta^{18}\text{O}$ -Bestimmung nach der VO (EWG) 822/97. Unter dieser Annahme stimmen die eigenen Ergebnisse sehr gut mit den Referenzwerten überein.

3.3.5 Statistische Kennzahlen

Die Standardabweichung s_i einer Dreifachbestimmung innerhalb einer Sequenz weist im allgemeinen einen Bereich von $s_i = 0,05 - 0,2 \text{ ‰}$ sowohl für die Proben als auch für die Standards auf, in vereinzelt Fällen werden auch Werte bis $0,3 \text{ ‰}$ erhalten.

3.3.6 Zusammenfassung der $\delta^{13}\text{C}$ - Bestimmung im Ethanol

Diese Methode konnte sowohl durch die Messung internationaler Standards als auch durch den Vergleich der eigenen Messwerte mit Referenzwerten validiert werden. Zusätzlich wurde die Langzeitstabilität des vorgestellten Messsystems gezeigt.

Der Nachteil dieser Methode besteht in der kurzfristigen Probenvorbereitung der stark flüchtigen Destillate, die eine vollständige Automatisierung der Probenmessung verhindert. Alternativ zur Messung mittels Elementaranalysator wird in der Literatur die Messung des $\delta^{13}\text{C}$ – Stabilisotopenverhältnis im Ethanol mittels GC – Combustion – IRMS beschrieben [Hener 1998]. Diese Methode basiert auf einem Headspace – Verfahren, bei dem der Ethanol der Gasphase des Probengläschens gaschromatographisch von Begleitsubstanzen getrennt und anschließend zu Kohlendioxid oxidiert und analysiert wird.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden mit Hilfe der beschriebenen $\delta^{13}\text{C}$ - Methode alle Destillate der Überseeweine und die zehn Kontrollweine der Osteuropaweine analysiert. Die Resultate der $\delta^{13}\text{C}$ – Bestimmung sind im Anhang II und II im Datensatz der Übersee- bzw. der Osteuropaweine zusammen mit allen weiteren Analyseergebnissen zu finden.

3.4 Bestimmung der Seltenen Erden im Wein mittels ICP-MS

Die hier vorgestellte Methode zur Bestimmung der Seltenen Erden im Wein mittels ICP-MS am Beispiel der Überseeweine wurde aufbauend auf den Erkenntnissen von Augagneur et al. 1996 und Baxter et al. 1997 sowie den eigenen Erfahrungen bei der Messung der Osteuropaweine entwickelt. Die Unterschiede der Überseeweine zu der Messung der Osteuropaweine werden im gleichnamigen Kapitel 3.4.4.5 erläutert.

Die Namen der analysierten Elemente der Seltenen Erden mit den dazugehörigen Protonenzahlen und Symbolen sind im Experimentellen Teil unter Punkt 5.2.1 aufgeführt. Das Element Promethium mit der Protonenzahl 61 fehlt in der Tabelle, da es nicht stabil, sondern radioaktiv ist.

3.4.1 Messprinzip

Die einzelnen Elemente der Seltenen Erden werden bei einer Messung gleichzeitig analysiert. Da Ethanol die Temperatur des Argonplasmas erniedrigt, wird nicht der Wein selbst, sondern vorzugsweise der Destillationsrückstand analysiert. Die Quantifizierung erfolgt durch externe Kalibrierung wässriger Standardlösungen und mit Hilfe interner Standardisierung.

3.4.2 Durchführung

3.4.2.1 Vorbereitung der Kalibrierlösungen

Für die Kalibrierung wurde ein Multielementstandard der Seltenen Erden verwendet, der alle Elemente zu gleichen Anteilen enthält. Da die Konzentrationen der einzelnen Seltenenerd-elemente im Wein unterschiedlich sind, und die Gesamtkonzentrationen zum Teil stark variieren, werden Standards über einen Messbereich von 10 ppt – 5 ppb analysiert. Gemessen werden die Konzentrationen 10 ppt, 50 ppt, 100 ppt, 500 ppt, 1 ppb, 3 ppb und 5 ppb. Die Standards werden mit konzentrierter Salpetersäure angesäuert, so dass zweiprozentige Lösungen entstehen. In Abhängigkeit von der Konzentration eines Elementes in der Probe kann die Kalibriergerade angepasst werden. Als interne Standards werden die Elemente Rutenium (Ru), Indium (In) und Rhenium (Re) in Konzentrationen von 1 ppb eingesetzt. Die Elemente In und Ru befinden sich im Periodensystem vor und Re nach den Lanthaniden, so dass der Massenbereich der Seltenen Erden von den internen Standards eingeschlossen ist. Als Blindwerte werden wässrige, zweiprozentig salpetersaure Lösungen verwendet.

3.4.2.2 Vorbereitung der Proben

Die Herstellung der Rückstände erfolgt im Zusammenhang mit der Destillation des Ethanol in Vorbereitung zur NMR bzw. zur $\delta^{13}\text{C}$ -Analyse, so dass die Probenvorbereitung keinen zusätzlichen Arbeitsaufwand darstellt. Die Destillation ist im Experimentellen Teil unter Punkt 5.1.9 beschrieben. Vom Rückstand werden 4 ml eingewogen und mit 4 ml einer vierprozentigen salpetersauren Lösung, die 2 ppb Ru, In und Re enthält, verdünnt, so dass insgesamt zweiprozentige Lösungen entstehen, die 1 ppb von jedem internen Standard enthalten.

3.4.2.3 Zu messende Isotope

Da die Elemente der Seltenen Erden im Wein im Ultrapurenbereich vorkommen, werden die Isotope analysiert, die eine hohe relative Häufigkeit aufweisen und möglichst frei von isobaren und Molekülioneninterferenzen sind. Bei den Elementen, die sich aus mehreren Isotopen zusammensetzen, werden vorzugsweise auch zwei bis drei Isotope analysiert, um Störungen zu bemerken bzw. um die Präzision der Messung zu erhöhen. Die Isotope ^{139}La und ^{175}Lu kommen mit einer Häufigkeit von 99,91% bzw. 97,4 % vor und können demzufolge nur anhand dieser Isotope bestimmt werden. Die Elemente Y, Pr, Tb, Ho und Tm sind monoisotop und deshalb nur anhand eines Isotops analysierbar.

In der Tabelle 3-6 sind die gemessenen Isotope der Elementgruppe der Seltenen Erden und der internen Standards sowie des Bariums zusammengefasst.

Tabelle 3-6. Isotope, die mit dem ICP-MS analysiert werden.

	Isotope
Seltene Erden	^{89}Y ^{139}La ^{140}Ce ^{141}Pr ^{143}Nd ^{145}Nd ^{146}Nd ^{147}Sm ^{149}Sm ^{151}Eu ^{153}Eu ^{157}Gd ^{158}Gd ^{160}Gd ^{159}Tb ^{161}Dy ^{162}Dy ^{163}Dy ^{165}Ho ^{166}Er ^{167}Er ^{168}Er ^{169}Tm ^{172}Yb ^{173}Yb ^{174}Yb ^{175}Lu
Barium	^{134}Ba ^{135}Ba ^{136}Ba ^{137}Ba
Interne Standards	^{102}Ru ^{115}In ^{185}Re ^{187}Re

Im Argonplasma werden Störungen der Messung durch Barium verursacht, die von der Bariumkonzentration in den Probe abhängen und im Zusammenhang mit den spektralen Interferenzen eingehend untersucht werden.

3.4.2.4 Messung der spektralen Interferenzen

Die spektralen Interferenzen auf den Isotopen der Seltenen Erden werden durch Barium und die Elemente der Seltenen Erden selbst verursacht. Dabei werden hauptsächlich die dazugehörigen Oxide, aber auch Hydroxide im Argonplasma gebildet. Der Einfluss der spektralen Interferenzen auf die Messung wird durch die Analyse von wässrigen Einzelstandards der Elemente Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu Gd und Tb in den Konzentrationen von 1 ppb, 10 ppb und 1000 ppb und Ba zusätzlich von 500 ppb untersucht. Die Lösungen sind zweiprozentig salpetersauer.

Der Einfluss der spektralen Interferenzen, verursacht durch Barium, wird außerdem im Weinrückstand untersucht, indem der Rückstand von zwei ausgesuchten Beispielen mit Barium gespikt wird. Der Rückstand wird wie unter 3.4.2.2 beschrieben vorbereitet. Die zugesetzte vierprozentige salpetersaure Lösung enthält neben den internen Standards zusätzlich Barium, so dass insgesamt je Probe fünf verdünnte Rückstandslösungen mit 0 ppb, 1ppb, 10 ppb, 100 ppb und 300 ppb hinzugefügtem Barium entstehen.

3.4.2.5 Standardaddition zur Methodvalidierung

Zwei ausgewählte Weinrückstände werden mit dem Multielementstandard der Seltenen Erden gespikt, um die Auswertung der externen Kalibrierung mit Hilfe interner Standards zu überprüfen. Der Multielementstandard wird so zugegeben, dass die verdünnten Rückstandslösungen 25 ppt, 50 ppt, 100 ppt, 200 ppt, 300 ppt, 500 ppt, 1 ppb und 1,5 ppb enthalten. Die internen Standards Ru, In, und Re liegen in Konzentrationen von 1 ppb vor, und die Lösungen sind zweiprozentig salpetersauer. Der große Messbereich von 25 ppt – 1,5 ppb ist aufgrund der unterschiedlichen Häufigkeiten der Seltenen Erden im Wein für eine auswertbare Extrapolation notwendig.

3.4.2.6 Messanordnung

In der Messsequenz werden zuerst die Standards und anschließend ca. 15 – 18 Weine analysiert. Die Sequenz beginnt mit der Messung zweier Blindwerte und die zweifache Messung der Blindwerte wird jeweils nach vier Standards oder Rückstandsproben wiederholt. Die beiden Gerätekontrollproben werden an zufälligen Positionen der Proben analysiert.

3.4.2.7 Messbedingungen

Für die Messung stand ein hochauflösendes doppelfokussierendes Sektorfeldgerät zur Verfügung. Das Einleitungssystem bestand aus einem Meinhardzerstäuber, der mit einer Doppel-

wandsprühkammer gekoppelt war. Die detaillierten Messparameter sind im Experimentellen Teil in den Kapiteln 5.2.2 - 5.2.4 aufgelistet.

Die Parameter werden auf das Signal ^{115}In optimiert, wobei die Leistung von 1360 W nicht verändert wird, da die Weinrückstände einen hohen Matrixeffekt aufweisen. Der Gasstrom des Sample Gases reagiert sehr empfindlich und muss deshalb für die Rückstandsmatrix nach der Messung der Standards in der Regel optimiert werden, um auswertbare Signale zu erhalten. Nach der Einstellung des Sample Gases auf einen Rückstand ($\Delta = 0,01 - 0,03$ l/min) kann die Messung im allgemeinen automatisiert verlaufen. Die Wiederholung einzelner stark matrixbelasteter Weine kann jedoch mit dem vorgestellten Eintragungssystem nicht verhindert werden.

3.4.3 Auswertung

3.4.3.1 Ermittlung der Konzentrationen mittels externer Kalibriergerade und internen Standards

Die Aufstellung der Kalibriergeraden erfolgt anhand der linearen Regression der Form $y = mx + n$. In der Regel wird die Kalibriergerade im Bereich 10 ppt – 1 ppb erstellt. Für die Elemente Y, La, Ce und Nd ist für einige Rückstände aufgrund der höheren Gehalte eine Kalibriergerade bis 5 ppb erforderlich. Am Beispiel des Samariums werden in der Abbildung 3-8 die Kalibriergeraden einer zufällig ausgewählten Messsequenz gezeigt. Die Einheit des Messsignals ist counts per seconds (cps).

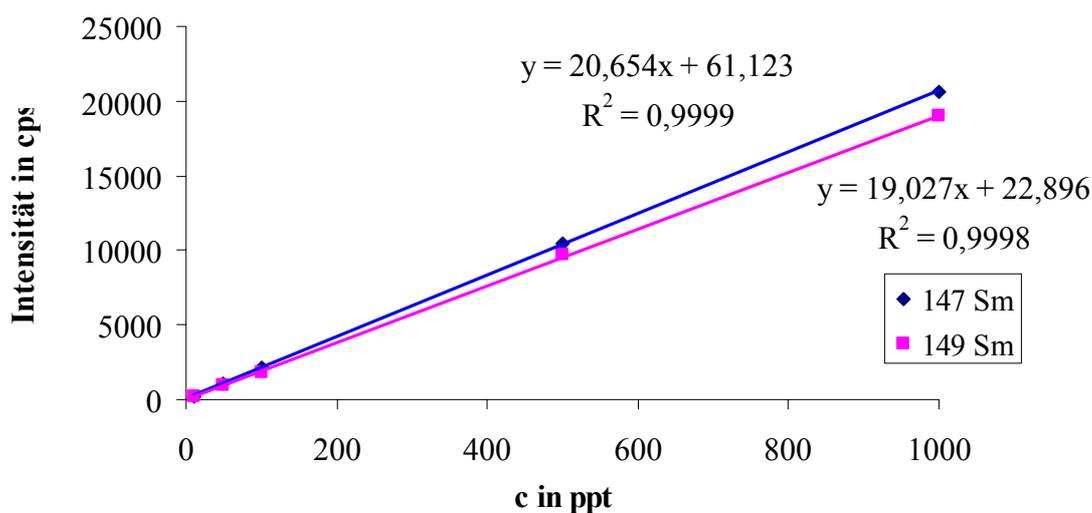


Abbildung 3-8. Kalibriergeraden der Isotope ^{147}Sm und ^{149}Sm einer zufällig ausgewählten Messsequenz – Konzentration der Signalintensität in counts per seconds (cps).

Die Kalibriergeraden des Beispiels sowie alle weiteren Kalibriergeraden, die zur Auswertung der Weinrückstände verwendet wurden, weisen eine hohe Linearität mit Bestimmtheitsmaßen $R^2 \geq 0,999$ auf, so dass die Linearität des Messsystems gegeben ist.

Für die Berechnung werden sowohl die Messsignale der Standards als auch die Proben vom Blindwert korrigiert und die Auswertung erfolgt mit Hilfe der internen Standards. Ein Rechenbeispiel für das Element Yttrium wird im Experimentellen Teil unter Punkt 5.2.5.1 stellvertretend für alle Elemente ausführlich erläutert.

3.4.3.2 Bestimmung der Nachweis – und Bestimmungsgrenze

Die Nachweisgrenze wird nach DIN 32645 bei jeder Messequenz neu berechnet. Zur Schnellschätzung wird die Leerwertmethode verwendet, bei der die Nachweis- und Bestimmungsgrenze aus der Standardabweichung der gemessenen Blindwerte berechnet werden. Die Nachweisgrenze setzt sich aus der dreifachen Standardabweichung der Blindwerte und die Bestimmungsgrenze aus der neunfachen zusammen. Die Formeln zur Berechnung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze sind im Experimentellen Teil unter Punkt 5.2.5.2 aufgeführt. Die Nachweisgrenzen für alle Elemente bewegen sich bei den durchgeführten Messungen im Bereich zwischen 0,2 – 1,5 ppt, die der Bestimmungsgrenze zwischen 0,5 - 4,6 ppt. Die Ergebnisse der Rohdaten werden mit denen der ermittelten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen verglichen, so dass sich nach der Gleichung 5-24 zur Berechnung der Konzentration im Wein ca. um Faktor zwei höhere Nachweis- und Bestimmungsgrenze ergeben.

3.4.3.3 Messung der Überseeweine

Der Datensatz der 137 Überseeweine wird mit der vorgestellten Methode analysiert und die vollständigen Ergebnisse sind im Datensatz der Überseeweine im Anhang I zu finden. Die nachfolgende Tabelle 3-7 zeigt den Mittelwert, das Maximum und das Minimum der erhaltenen Konzentrationen der Seltenen Erden, um die Größenordnung und die Schwankungsbreite dieser Elemente im Wein zu demonstrieren.

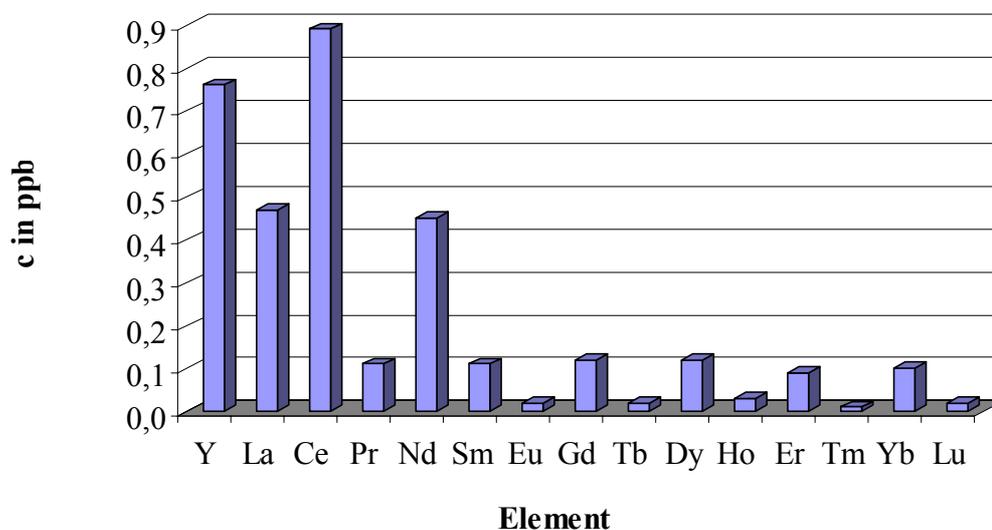
Die Seltenen Erden liegen im Spuren – und Ultraspurenbereich ($10^{-6} - 10^{-9}$ g/l) vor. Für einige Weinrückstände wurden bei den Elementen Eu, Tb, Ho, Tm und Lu Analysenwerte unterhalb der Nachweisgrenze ermittelt, so dass die Nachweisgrenzen in der Tabelle 3-7 angegeben werden.

Tabelle 3-7. Ergebnisse der Elemente der Seltenen Erden der Überseeweine

Element	Mittelwert ppb	Minimum ppb	Maximum ppb	Standardabweichung s_{n-1} ppb
Y	0,76	0,07	3,23	0,61
La	0,47	0,09	2,04	0,34
Ce	0,89	0,09	4,62	0,74
Pr	0,11	0,01	0,44	0,08
Nd	0,45	0,04	1,81	0,36
Sm	0,11	0,01	0,43	0,09
Eu	0,02	0,0002 ¹	0,10	0,02
Gd	0,12	0,01	0,48	0,10
Tb	0,02	0,001 ¹	0,08	0,02
Dy	0,12	0,01	0,54	0,10
Ho	0,03	0,001 ¹	0,12	0,02
Er	0,09	0,01	0,38	0,07
Tm	0,01	0,001 ¹	0,06	0,01
Yb	0,10	0,01	0,42	0,07
Lu	0,02	0,002 ¹	0,09	0,01

¹ Angabe der Nachweisgrenze, da in einigen Weinen Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze analysiert wurden

Zur Veranschaulichung der Verteilung der Seltenen Erden werden die Mittelwerte graphisch im Balkendiagramm in der Abbildung 3-9 dargestellt.

**Abbildung 3-9.** Verteilung der Seltenen Erden der Überseeweine (Mittelwert aller Proben)

Die Verteilung der Seltenen Erden in den Überseewinen bestätigt die Oddo – Harkinsche Regel. Nach dieser Regel kommen die Elemente mit den geraden Protonenzahlen häufiger gegenüber den benachbarten Elementen mit ungeraden Protonenzahlen vor, wobei jedoch die Seltenen Erden mit niedrigen Protonenzahlen dominieren [Reinhardt 1994].

3.4.4 Ergebnisse der spektralen Interferenzen

3.4.4.1 Einfluss der Interferenzen aus wäßrigen Standardlösungen

In den Konzentrationen 1 und 10 ppb werden sowohl die Signalintensitäten der Isotope des Elements als auch die Isotope der dazugehörigen Oxide und Hydroxide gemessen. Bei den Konzentrationen 500 ppb und 1000 ppb werden ausschließlich die Isotope der Molekülonen, der Oxide und Hydroxide, analysiert, da die Signale der reinen Analyten außerhalb des Messbereichs des Detektors liegen. Die Ergebnisse der spektralen Interferenzen der wäßrigen Einzelstandards werden in Tabelle 3-8 als Oxid- bzw. Hydroxidraten in Prozent angegeben.

In dieser Tabelle werden zusätzlich die prozentuale mittlere natürliche Häufigkeit des interferierenden Isotops (Anteil) und die Elemente dargestellt, die durch die Überlagerungen beeinflusst werden können. In dieser Spalte werden nur die in der Tabelle 3-6 aufgeführten, zur Messung eingesetzten Isotope berücksichtigt.

Tabelle 3-8. Ergebnisse der spektralen Interferenzen in wäßrigen Einzelstandardlösungen

Element Symbol	Isotop	Anteil %	MO ⁺ /MOH ⁺ Isotop	Oxidrate %	Interferenzen Element
Ba	135 / 134	6,59 / 2,42	151	0,09	Eu
	137 / 136	11,23 / 7,85	153	0,11	Eu
La	139	99,91	155	0,68	
			156	0,05	
Ce	140	88,48	156	0,78	
			157	0,04	Gd
			158	0,76	Gd
Pr	141	100,00	159	0,05	Tb
			157	0,74	Gd
			158	0,03	Gd

Element			MO ⁺ /MOH ⁺	Oxidrate	Interferenzen
Symbol	Isotop	Anteil %	Isotop	%	Element
Nd	143	12,18	159	0,72	Tb
	144	23,80	160	0,68	Gd
	145	8,30	161	0,73	Dy
	146	17,19	162	0,68	Dy
			163	0,02	Dy
	148		165	0,02	Ho
	150		166	0,63	Er
			167	0,02	Er
Sm	144	3,10	160	0,23	Gd
			161	0,03	Dy
	147	15,00	163	0,20	Dy
	149	13,80	165	0,22	Ho
	150		166	0,22	Er
			167	0,02	Er
			168	0,23	Er
	152	26,7	169	0,02	Tm
Eu	151	47,8	167	0,04	Er
			168	0,01	Er
	153	52,2	169	0,05	Er
Gd	152		168	0,66	Er
	156	20,47	172	0,45	Yb
	157	15,65	173	0,45	Yb
	158	24,84	174	0,45	Yb
Tb	159	100,0	175	0,41	Lu

Die Oxidrate wird aus den blindwertkorrigierten Signalintensitäten der Lösungen der Konzentrationen 10 und 1000 ppb berechnet. Dabei wird das Verhältnis des Isotops des Moleküls zu dem Isotop des dazugehörigen Elements berechnet. Da die Signalintensität des Elements bei 1000 ppb für den Detektor zu hoch ist, wird der Wert anhand der Kalibriergerade, die aus den Konzentrationen 1 ppb und 10 ppb ermittelt wird, geschätzt und zur Rechnung eingesetzt.

Im Plasma werden bevorzugt die Oxide gegenüber den Hydroxiden der Elemente gebildet, so dass die Einfluss der Hydroxide mit Bildungsraten von 0,01 – 0,05 % vernachlässigt werden kann.

Beide Isotope des Europiums, in der Tabelle rot markiert, werden durch die Oxide des Bariums mit durchschnittlichen Raten von 0,09 bzw. 0,11 % interferiert. In deutschen Weinen wurden Konzentrationen von Barium im Bereich von 40 – 200 ppb gefunden [Thiel 1998] und auch die Signalintensitäten der Überseeweine weisen auf Bariumgehalte in dieser Größenordnung hin. Eine Korrektur der spektralen Interferenzen der Isotope 151 und 153 ist für die Berechnung der Konzentration des Elements Europium infolgedessen notwendig.

Die spektralen Interferenzen, die durch die Seltenen Erden selbst verursacht werden, unterscheiden sich vom Blindwert erst ab Konzentrationen größer als 1 ppb. Einzige Ausnahme bilden die Interferenzen der Isotope ^{139}La (^{155}LaO), ^{140}Ce (^{156}CeO) und ^{141}Pr (^{157}PrO) deren Signalintensitäten schon bei Konzentrationen von 1 ppb linear in die Regressionskurve eingehen. Diese Isotope sind mit einem prozentualen Anteil 99,9 % für Lanthan, 88,5 % für Cer und 100,0 % für Praseodym die dominierenden Isotope, so dass die Signalintensität im Vergleich zu prozentual geringeren Isotopen wesentlich höher ist. Die Isotope 155 und 156 werden nicht in der Messung analysiert, so dass die Interferenzen der Oxide der Isotope 139 und 140 zu vernachlässigen sind. Die Analyse des Isotops ^{157}Gd wird durch ^{141}Pr gestört, jedoch werden zusätzlich die Isotope ^{158}Gd und ^{160}Gd zum Vergleich gemessen. Unter Berücksichtigung der niedrigen Konzentrationen des Pr im Wein mit einem Mittelwert von 0,11 ppb sowie einem Maximalwert von 0,44 ppb ist auch diese Interferenz zu vernachlässigen. Der Mittelwert bezieht sich nicht auf die Rohdaten, sondern auf den Gehalt im Wein. Die Konzentration der Rohdaten ist dadurch geringer und der Einfluss der Interferenzen wird so nochmals minimiert. In den analysierten Weinen wurden keine Unterschiede zwischen den Isotopen des Gadoliniums festgestellt.

Bei allen weiteren Isotopen sind, aufgrund der geringen Konzentrationen, keine Einflüsse der spektralen Interferenzen zu erwarten.

In Übereinstimmung mit den eigenen Ergebnissen beobachteten Longerich et al. 1987 bei den Elementen La, Ce, Pr und Nd die höchste Bildung von Oxiden innerhalb der Gruppe der Lanthanide sowie bei Europium die niedrigste Bildungsrate und auch die Reihenfolge $\text{Gd} > \text{Tb} > \text{Sm}$ stimmt mit den eigenen Messungen überein. Longerich et al. (1987) führen die verschiedenen Bildungsraten auf die unterschiedlichen Bindungsenergien der einzelnen Metalloxide zurück.

3.4.4.2 Einfluss der Interferenzen des Barium auf die Rückstandsmatrix

Da in den wässrigen Lösungen eine deutliche Bildung des Bariumoxids beobachtet wird, soll die Korrektur der Oxide mit dem ermittelten Faktor der wässrigen Standardlösungen mit der Oxidbildung aus der Rückstandsmatrix des Weines verglichen werden.

Der Bariumgehalt der Rückstandslösung wird quantitativ über ein externe Kalibriergerade aus der Lösung ohne Bariumzusatz ermittelt. Aus den gespikten Rückstandslösungen wird der Anstieg der interferierten Isotope 151 und 153 ermittelt, der zur Berechnung der Signalintensität des Bariumoxids auf den Isotopen 151 und 153 in der ungespikten Rückstandslösung dient. Der Rechenweg ist an dem Wein 105 im Experimentellen Teil unter 5.2.5.3 beispielhaft erläutert. Das Ergebnis der Rückstandsmatrix wird mit dem Resultat verglichen, das aus der Berechnung mit dem Faktor zur Oxidkorrektur erhalten wird. Für den Überseewein 105 sind die oxidkorrigierten Europiumgehalte in der Abbildung 3-10 graphisch dargestellt.

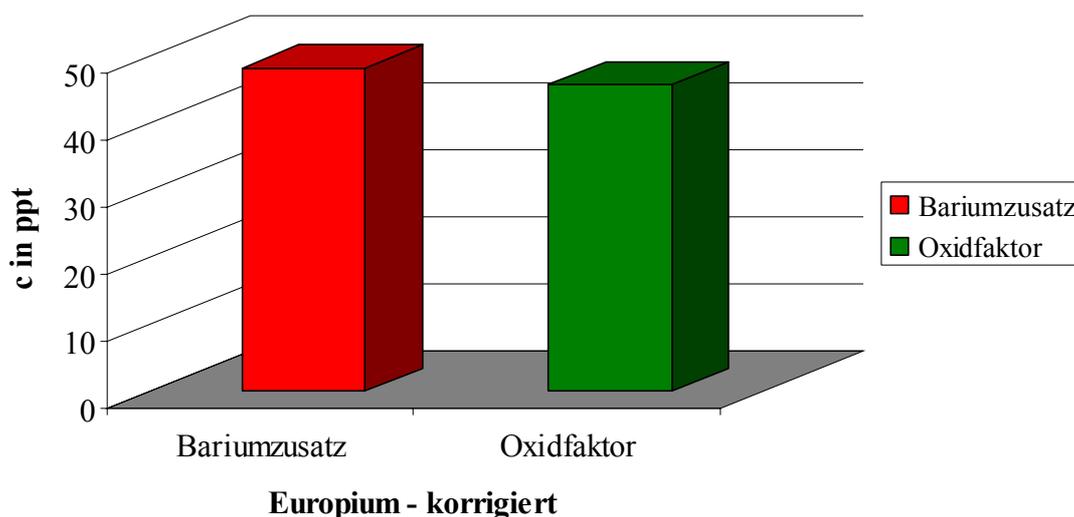


Abbildung 3-10. Vergleich der Europiumgehalte, korrigiert mit dem Oxidfaktor und durch Bariumzusatz zu der Rückstandsmatrix am Beispiel des Weines 105.

Die Abbildung 3-10 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse mit Europiumgehalten von 48 ppt mittels Oxidfaktor und 46 ppt erhalten aus der bariumgespikten Rückstandsmatrix.

Das zweite Beispiel, der Überseewein Nr. 54, führt zu vergleichbaren Ergebnissen, so dass die Korrektur der Signalintensitäten mittels Oxidfaktor gerechtfertigt und der Einfluss der Matrix auf die Bildung der Oxide vernachlässigbar ist. Für den gesamten Datensatz der Überseeweine werden die spektralen Interferenzen, die durch das Bariumoxid auf den Isotopen des Europiums 151 und 153 verursacht werden, durch die Faktoren 0,09 (Isotop 151) und 0,11 Isotop 153) aus der Tabelle 3-8 korrigiert. Für den Wein 105 ist der Rechenweg für den korrigierten

Europiumgehalt im Experimentellen Teil unter Punkt 5.2.5.3.4 dargestellt und ist beispielhaft für den vollständigen Datensatz der Überseeweine.

Die Ergebnisse für die Oxidfaktoren für die Isotope 151 und 153 konnten durch eine Wiederholung der Messung bestätigt werden, so dass die Faktoren nicht bei jeder Messsequenz neu bestimmt werden müssen. Eine Voraussetzung für dieses Vorgehen sind jedoch konstante Bedingungen des Argonplasmas, insbesondere die Leistung des Hochfrequenzgenerators darf nicht verändert werden. Bei Änderungen der Plasmabedingungen sowie zeitlich versetzten Messungen sollte die Bestimmung der Oxidfaktoren wiederholt werden.

3.4.4.3 Methodvalidierung

3.4.4.3.1 Standardaddition in der Probe

Die Auswertung der externen Kalibriergerade und den internen Standards soll anhand der Standardaddition an zwei zufällig ausgesuchten Beispielen, den Überseeweinen 116 und 131, überprüft werden. Die Konzentration der Rohdaten wird aus dem Anstieg der linearen Kalibriergeraden m und dem Schnittpunkt n der y – Achse bei $x = 0$ berechnet. Anschließend wird, wie bei der linearen Regression im Experimentellen Teil (Kapitel 5.2.5.1.5) nach Gleichung 5-24 beschrieben, der Gehalt im Wein ermittelt. Da der Matrixeffekt zu einer kontinuierlichen Abnahme des Messsignals der internen Standards führte, wurden die Signalintensitäten der Seltenen Erden in Abhängigkeit von den internen Standards skaliert und dann ausgewertet. Die Kalibriergeraden der mengenmäßig am häufigsten vorkommenden Elemente Y, La und Ce werden mit den fünf Standards 200 – 1500 ppt berechnet, die der Elemente Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er und Yb mit den Standards 25 – 300 ppt und die der am geringsten vorkommenden Elemente Tb, Ho, Tm und Lu mit den Standards 25 – 100 ppt. Die Ergebnisse der Standardaddition am Beispiel des Überseeweines 116 werden in der Abbildung 3-11 als Balkendiagramm graphisch dargestellt und mit den Werten der externen Kalibrierung mit interner Standardisierung verglichen.

Die Ergebnisse beider Methoden stimmen sehr gut mit Standardabweichungen weniger als 4 % für die meisten Elemente überein. Nur die Standardabweichungen für die Elemente Europium, Terbium, Holmium, Thulium und Lutetium erreichen Werte zwischen 5 – 10 %. Die erhöhten Schwankungsbreiten resultieren in erster Linie aus dem geringeren natürlichen Vorkommen dieser Elemente im Wein und aus der Tatsache, dass mit Ausnahme des Europiums nur ein Isotop für die Messung zur Verfügung stand. Die Analyse des zweiten Überseeweines 131 bestätigt die Ergebnisse des vorgestellten Beispiels und wird deshalb nicht weiter erläutert.

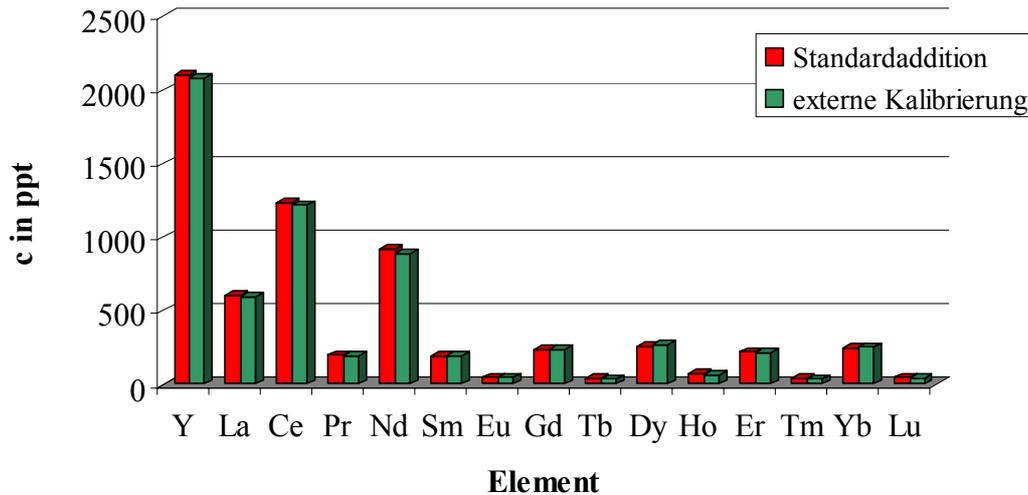


Abbildung 3-11. Ergebnisse der Standardaddition im Vergleich zur externen Kalibrierung am Beispiel des Überseewines 116.

Die Auswertung der externen Kalibrierung mit interner Standardisierung konnte anhand der Standardaddition erfolgreich überprüft werden.

3.4.4.4 Langzeitstabilität

Analog zu den Stabilisotopenmessungen werden die Messungen der Seltenen Erden mit Gerätekontrollproben, den Überseewinen 45 und 104, überprüft. Die Ergebnisse des Weines 45, die Mittelwerte und die dazugehörigen Standardabweichungen der gemessenen Sequenzen, sind in Form eines Balkendiagramms in der Abbildung 3-12 graphisch dargestellt.

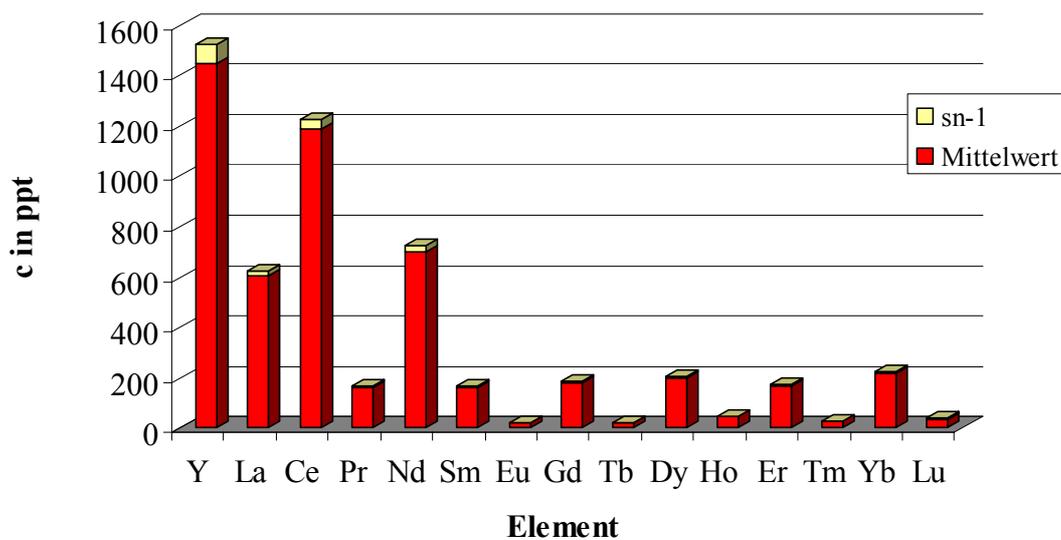


Abbildung 3-12. Mittelwerte und Standardabweichung der Gerätekontrollprobe 45 der Überseewine zur Langzeitstabilität des Systems.

Die Ergebnisse der fünf Messsequenzen des Weines 45 stimmen sehr gut überein. Die Standardabweichungen betragen für die Elemente Eu, Tb, Tm und Lu 6 – 7 %, für alle weiteren Elemente der Seltenen Erden 3 – 5 %. Die Gerätekontrollprobe 104 führt mit Standardabweichungen für die Elemente Tb und Tm von 8 % und für alle weiteren Elemente von 2- 5 % zu vergleichbaren Ergebnissen, so dass insgesamt die Stabilität des Messsystems gegeben ist.

Die Standardabweichungen der einzelnen Isotope innerhalb einer Messsequenz schwanken in Abhängigkeit von der Signalintensität zwischen 3 – 12 %, in wenigen Fällen, insbesondere bei Messungen nahe der Nachweisgrenze, bis zu 20 %.

3.4.4.5 Messungen der Osteuropaweine

Die Osteuropaweine wurden zeitlich vor den Überseeweinen analysiert. Im Gegensatz zu den Überseeweinen wurden die Osteuropaweine des Lerndatensatzes, wie von Baxter et al. (1997) und Augagneur et al. (1996) beschrieben, direkt und unverdünnt und nicht deren Rückstände analysiert.

Zur Probenvorbereitung wurden der interne Standard Indium und die konzentrierte Salpetersäure so zugegeben, dass der Wein 1 ppb Indium enthielt und zweiprozentig salpetersaurer war.

Während der Messungen traten wiederholt Störungen des Plasmas auf, die hauptsächlich von dem Alkohol und der Weinmatrix verursacht wurden. Es wurden Unstimmigkeiten bei der externen Kalibrierung des Lanthans der Weinmatrix trotz internem Standard beobachtet, die teilweise zu hohen Standardabweichungen führten. Die Probleme bei der Lanthanmessung werden auch von Augagneur et al. 1996 beschrieben. Die Methode wurde deshalb dahingehend weiterentwickelt, dass bei allen Überseeweinen und den Osteuropaweinen zur Überprüfung der Klassifikationsmodelle der alkoholfreie und matrixverdünnte Rückstand eingesetzt werden. Zusätzlich wird die Anzahl der internen Standards durch Ruthenium und Rhenium erhöht.

Zur Vergleichbarkeit der Analyseergebnisse beider Datensätze werden die Resultate des Osteuropaweines 124, ermittelt aus dem Wein und dem matrixverdünnten Rückstand, graphisch als Balkendiagramm in der Abbildung 3-13 dargestellt.

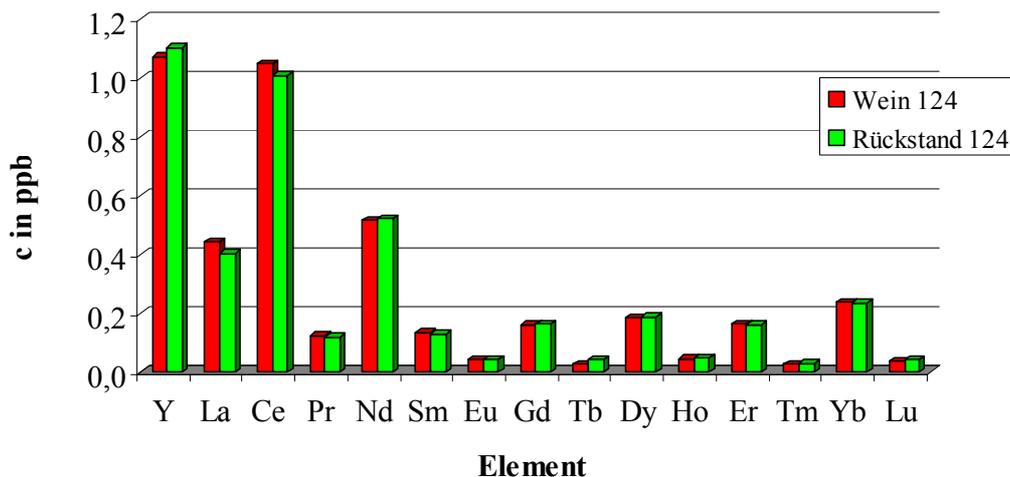


Abbildung 3-13. Vergleich der Konzentrationen der Seltenen Erden analysiert aus dem Wein und aus dessen Destillationsrückstand

Die Ergebnisse beider Messungen stimmen sehr gut mit Standardabweichungen von 1 – 4 % für die Elemente, die in Konzentrationen bis 200 ppt im Wein enthalten sind, überein. Bei den weiteren Elementen erhöht sich die Standardabweichung bis 7 %. Die Lanthanwerte weisen eine erhöhte Standardabweichung von 6 % auf. Insgesamt führen die Messungen des Weines und dessen Rückstandes zu vergleichbaren Ergebnissen.

Zur Systemüberprüfung wurden auch bei den Osteuropaweinen Gerätekontrollproben, die Weine 15 und 67 eingesetzt, die zu leicht höheren Standardabweichungen im Vergleich zu denen der Überseeweine führten. Die Abbildung 3-14 zeigt die Ergebnisse der Gerätekontrollprobe 67 der Osteuropaweine graphisch als Balkendiagramm.

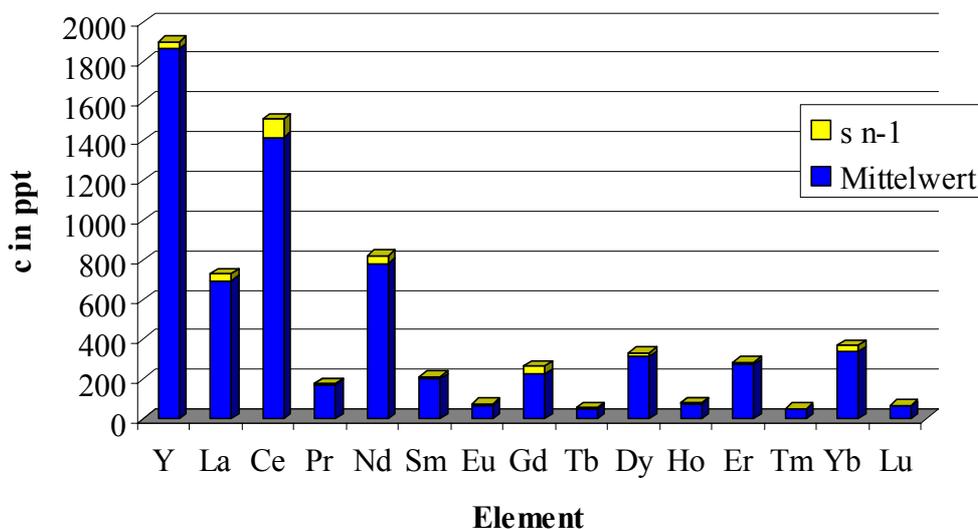


Abbildung 3-14. Mittelwerte und Standardabweichung der Gerätekontrollprobe 67 der Osteuropaweine zur Langzeitstabilität des Systems.

Insgesamt kann die Langzeitstabilität des Messsystems für alle Elemente an dem Beispiel des osteuropäischen Weines 67 demonstriert werden.

Im Unterschied zu den Überseeweinen fand keine Korrektur des Bariumoxids auf den Isotopen 151 und 153 statt, da die Analyse der spektralen Interferenzen erst im Zusammenhang mit den Überseeweinen durchgeführt wurden.

Da während der Messungen Unstimmigkeiten bei der Lanthanbestimmung auftraten, wird der Lanthangehalt nicht in den Gesamtdatensatz zur statistischen Auswertung aufgenommen. Die Resultate der Übersee- und Osteuropaweine sind bei allen weiteren Elementen mit Ausnahme des Europiums aufgrund der fehlenden Oxidkorrektur vergleichbar.

Die Resultate der Seltenen Erden der Osteuropaweine sind im gleichnamigen Datensatz im Anhang II zusammen mit allen weiteren Analyseergebnissen zu finden.

3.4.4.6 Chondrite - Muster der Überseeweine und Osteuropaweine

Die Verteilung der einzelnen Elemente der Seltenen Erden wird in der Geologie auf den Gehalt im Chondrite bezogen. Chondrite bestehen aus körnigen Silicaten, die in eine silicatische Grundmasse eingebettet sind. Als Hauptbestandteile von Steinmeteoriten enthalten sie als Nebenbestandteile die Elementgruppe der Seltenen Erden, aus der auf die Häufigkeit der Seltenen Erden im Urnebel geschlossen wird [Römpf 1997].

Die Verteilung der Elemente der Seltenen Erden in den Übersee- und Osteuropaweinen sind in der Abbildung 3-15 und der Abbildung 3-16 logarithmisch, unterteilt nach Herkunftsländern, dargestellt. Dabei werden die Mittelwerte der Seltenen Erden aller Länder eingesetzt.

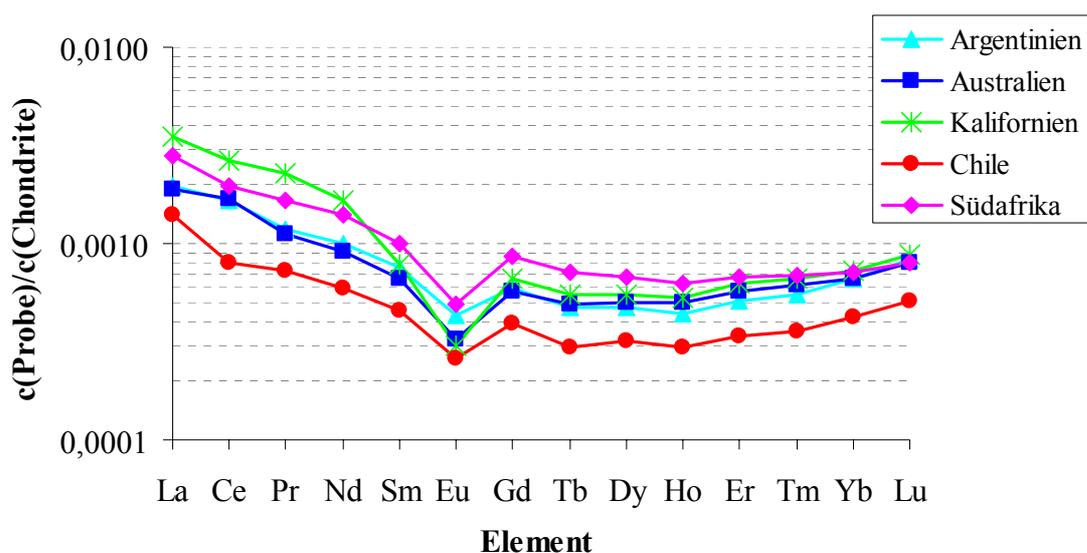


Abbildung 3-15. Chondrite – normalisiertes Verteilungsmuster der Seltenen Erden der Überseeweine, unterteilt nach Herkunftsländern

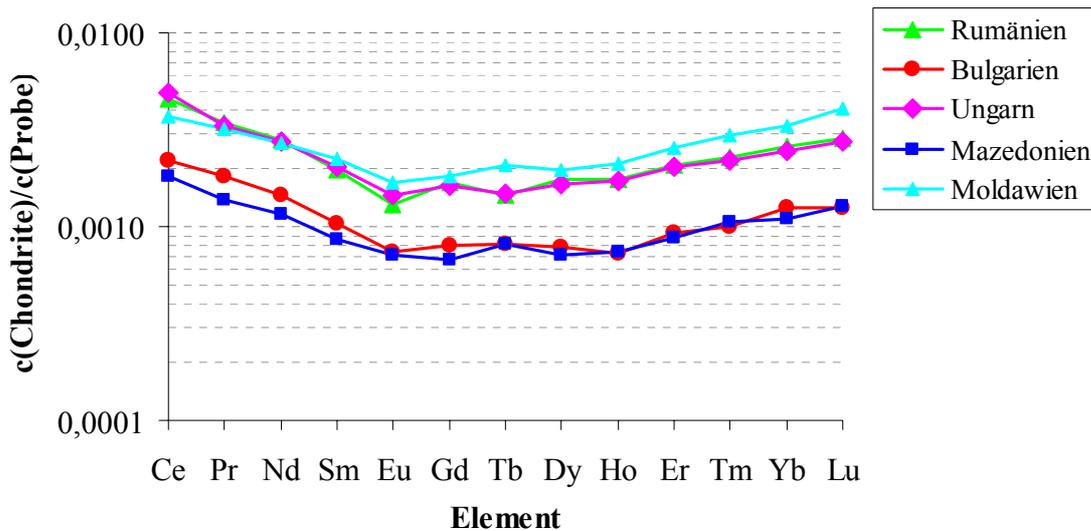


Abbildung 3-16. Chondrite – normalisiertes Verteilungsmuster der Seltenen Erden der Osteuropaweine, unterteilt nach Herkunftsländern

Die Konzentrationen der Seltenen Erden im Chondrite [Dulski 1999] werden im Experimentellen Teil unter Punkt 5.2.6 angegeben.

Die Verteilung der Seltenen Erden in den Überseeweinen zeigt eine leichte Dominanz der Elemente mit niedrigen Protonenzahlen, La – Nd, gegenüber der im Chondrite. Auch bei den Osteuropaweinen ist diese Tendenz bei den Elementen Ce - Nd zu erkennen. Außerdem sind jedoch insbesondere für Moldawien erhöhte Konzentrationen an Tm, Yb und Lu gegenüber dem Chondrite zu beobachten. Bei den Überseeweinen ist eine Anomalie des Europiums zu erkennen, die zu niedrigeren Konzentrationen in den Weinen im Vergleich zum Chondrite führt. Insgesamt sind die Kurven der Übersee- und Osteuropaweine der einzelnen Länder zueinander Parallelverschiebungen der Totalgehalte, und es können keine Besonderheiten der Verteilung eines einzelnen Elements innerhalb eines Landes beobachtet werden. Die chilenischen Weine, rot gekennzeichnet, weisen innerhalb der Überseeweine eine geringere Gesamtkonzentration an Lanthaniden auf. Die Seltenen Erden der Länder Argentinien und Australien weisen nahezu identische Linien auf. Kalifornien und Südafrika sind nur geringfügig von dieser Gruppe zu unterscheiden.

Bei den Osteuropaweinen bilden sich anhand der Totalkonzentrationen insgesamt zwei Gruppen, die erste durch Mazedonien und Bulgarien sowie die zweite durch Ungarn, Rumänien und Moldawien. Da das Lanthan der Osteuropaweine nicht in den Datensatz aufgenommen wurde, wird auf die Darstellung im Chondrite – Muster verzichtet.

Der direkte Vergleich beider Datensätze zeigt bei den Überseeweinen insgesamt niedrigere Totalkonzentrationen an Lanthaniden gegenüber den Osteuropaweinen. Die niedrigeren Euro-

piumgehalte innerhalb der Gesamtverteilung der Überseeweine können möglicherweise auf die fehlende Korrektur des Bariumoxids bei den Osteuropaweinen zurückgeführt werden.

3.4.5 Zusammenfassung der ICP – MS Messung

Die vorgestellte Methode zur Messung der Seltenen Erden, die auf der externen Kalibrierung mit interner Standardisierung basiert, wurde erfolgreich durch die Standardaddition an ausgesuchten Beispielen und über die Langzeitstabilität validiert. Die Methodik der externen Kalibrierung mit internen Standards wird in den meisten Laboren routinemäßig angewendet [Dams et al. 1995].

Die spektralen Interferenzen des Bariums der Isotope 135 und 137 beeinflussen die Ergebnisse des Europiums auf den Isotopen 151 und 153, so dass eine Korrektur notwendig ist. Die Resultate der mathematischen Korrektur aus den Signalintensitäten des Bariums mit einem experimentell ermittelten Oxidfaktor beider Isotope konnten die Ergebnisse, erhalten durch den Zusatz von Barium zu den Rückstandslösungen und durch die Gerätekontrollprobe, bestätigt werden. Aufgrund der geringen Konzentrationen an Seltenen Erden in den analysierten Rückständen sind keine weiteren Korrekturen der spektralen Interferenzen im Wein notwendig. Weitere Möglichkeiten zur Korrektur der spektralen Interferenzen, insbesondere der Seltenen Erden selbst, bieten die Arbeiten von Dulski 1994 und Longerich 1987.

Die Messung der alkoholfreien verdünnten Weinrückstände hat den Vorteil, dass sowohl Störungen des Plasmas durch organische Lösungsmittel vermieden, als auch Matrixeffekte zurückgedrängt werden. Die Faktoren der internen Standardisierung für die verdünnten Destillationsrückstände schwanken zwischen 1,0 – 1,5. Für die Weine wurden Faktoren im Bereich zwischen 1,7 – 2,5 beobachtet. Die Zunahme der Signalintensität durch das Aufkonzentrieren der Messlösung steht im Gegensatz zu der Signalunterdrückung durch Matrixeffekte, so dass keine niedrigeren Nachweisgrenzen für die in der Analyse kritischen Elemente Eu, Tb, Tm, Ho und Lu unter den vorgestellten Bedingungen erreicht werden können. Versuche, das Eintragssystem bestehend aus dem Meinhardzerstäuber durch den mikrokonzentrischen Zerstäuber zu ersetzen und so eine niedrigere Nachweisgrenzen durch ein vermindertes Grundrauschen der Basislinie zu erreichen, waren nicht erfolgreich, da die sehr feine Kapillare anfällig für Verstopfungen war und zusätzlich hohe Memoryeffekte beobachtet wurden.

Insgesamt konnten die Konzentrationen der Seltenen Erden in den Übersee- und Osteuropaweinen erfolgreich ermittelt werden und stehen jetzt zur Untersuchung ihres Beitrages zur geografischen Herkunft zur Verfügung.

3.5 Bewertung der Überseeweine

Da der Datensatz der Überseeweine im Gegensatz zu dem der Osteuropaweine vollständig ist, wird die Vorgehensweise zur Klassifikation nach Herkunftsländern ausführlich am Beispiel der Überseeweine erläutert. Im Vorfeld der Diskriminanzanalyse werden zur ersten Variablenreduktion die Verfahren der univariaten Statistik angewendet. Dazu gehören die Aufstellung von Boxplots, die Korrelations- und die Varianzanalyse. Alle statistischen Analysen werden mit dem Statistikprogramm SPSS der Version 10.0 durchgeführt.

3.5.1 Deskriptiv statistische Auswertung der Messergebnisse

Zur Veranschaulichung der analytischen Ergebnisse werden zunächst Box-Plots, kategorisiert nach den Herkunftsländern der Weine erzeugt. Diese Graphiken beschreiben den Median der Messwerte, der gewählt wird, weil die Analysenergebnisse zum Teil nicht normalverteilt vorliegen, die 25 % und die 75 % Perzentile sowie die dazugehörigen Spannweiten.

3.5.1.1 Stabilisotope

Die Ergebnisse der vier gemessenen Stabilisotopenverhältnisse illustriert die Abbildung 3-17.

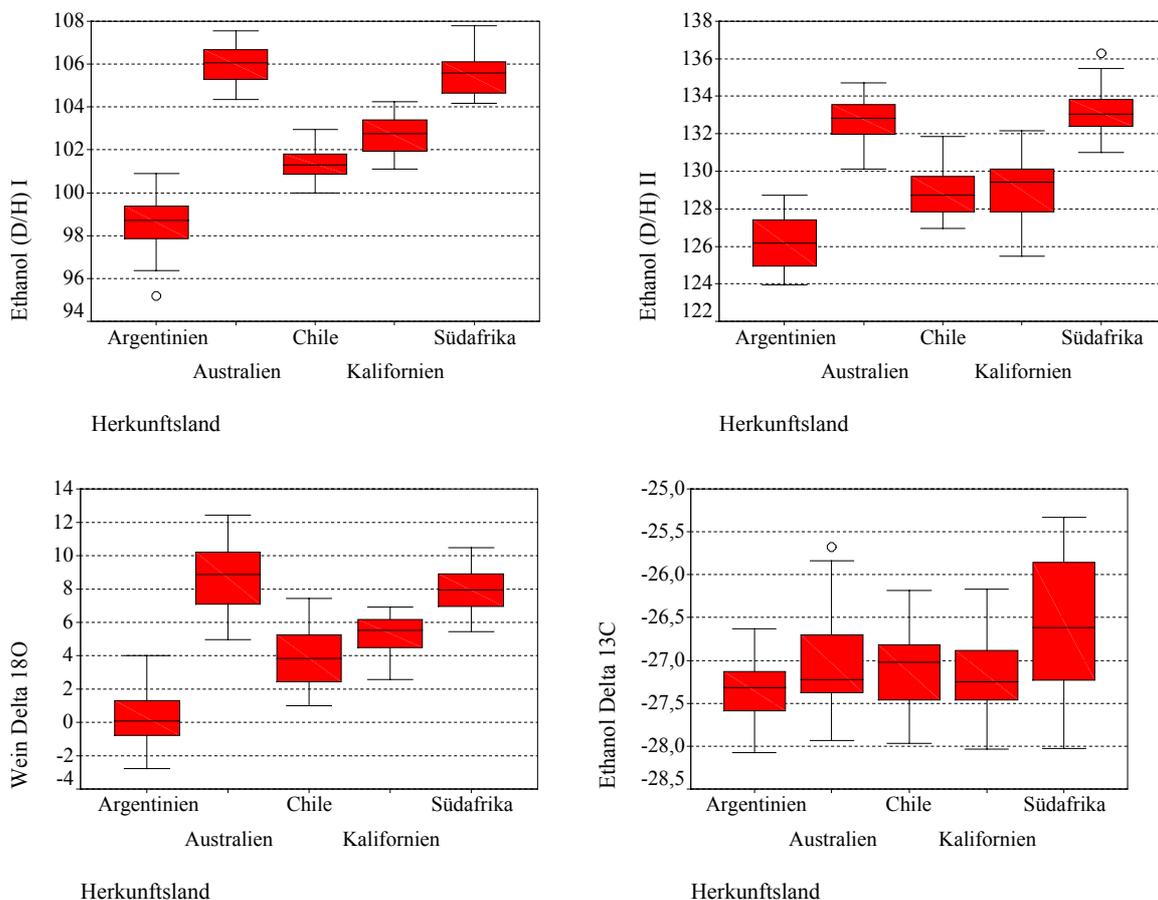


Abbildung 3-17. Box - Plots der Stabilisotopenverhältnisse des Ethanols (D/H)_I, (D/H)_{II} in ppm, des Weins $\delta^{18}\text{O}$ in ‰ und des Ethanols $\delta^{13}\text{C}$ in ‰ der Überseeweine

In der Darstellung der Stabilisotopenverhältnisse $(D/H)_I$ und $(D/H)_{II}$ sowie $\delta^{18}O$ unterscheiden sich einige Länder deutlich voneinander, die argentinischen Weine werden vollständig von den australischen und südafrikanischen Weinen getrennt. Die Stabilisotopenverhältnisse der südafrikanischen Weine dagegen sind vergleichbar mit denen aus Australien. Bei der Darstellung des Stabilisotopenverhältnisses $(D/H)_I$ erscheinen zusätzlich die kalifornischen Weine nahezu separat von den argentinischen und australischen Proben. Die Gruppierungen der Weine in den Boxplots der Parameter $(D/H)_I$ und $\delta^{18}O$ sind sehr ähnlich, wobei die Abgrenzungen der Länder in der Darstellung des Isotopenverhältnisses $\delta^{18}O$ weniger stark ausgeprägt sind. Im Boxplot des Isotopenverhältnisses $\delta^{13}C$ deuten sich geringe Unterschiede der Mediane an.

3.5.1.2 Anorganische Analysenparameter

Aufgrund der hohen Anzahl der anorganischen Parameter werden einige Beispiele ausgewählt. Als Vertreter werden Natrium, Kalium, Yttrium und Chlorid in der Abbildung 3-18 dargestellt.

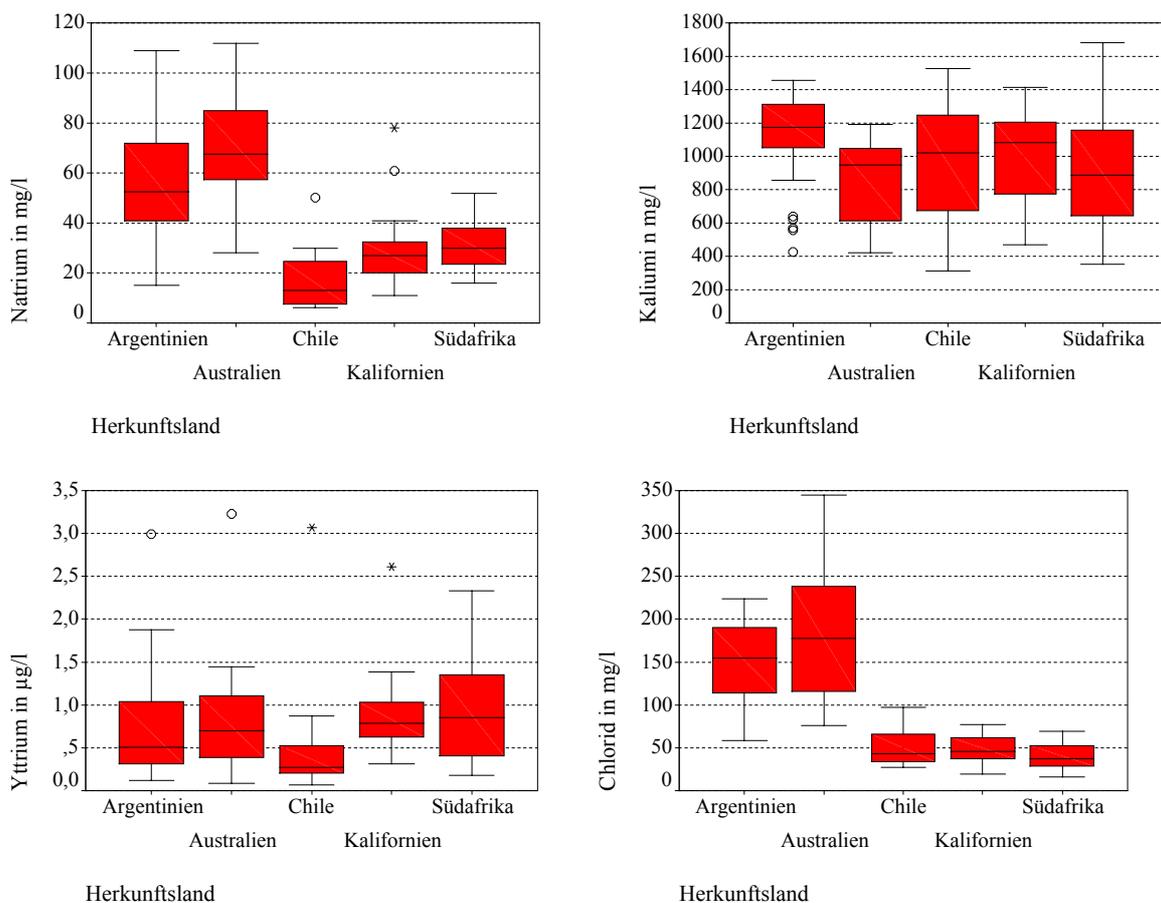
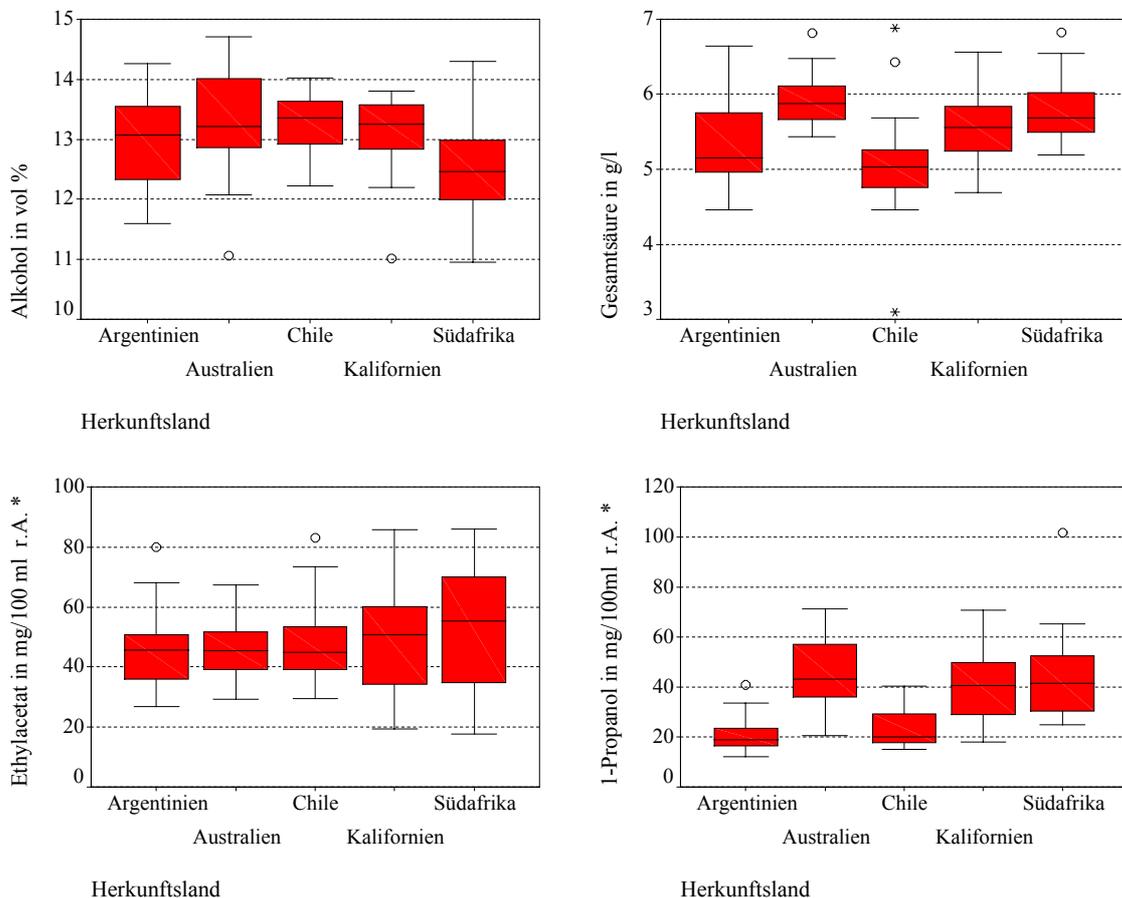


Abbildung 3-18. Box - Plots der anorganischen Parameter Natrium, Kalium, Yttrium und Chlorid der Überseeweine

Bei allen vier Boxplots sind geringe und zum Teil starke Gruppenunterschiede erkennbar. Die Anordnung der einzelnen Plots der Länder des Natriums ist denen des Chlorids auffallend ähnlich und könnte aus den Kochsalzgehalten der Weine resultieren. Von den Seltenen Erden wird Yttrium gezeigt, dessen Verteilungsmuster analoge Gruppierungen zu allen Elemente der Lanthanide aufweist, und so auf eine hohe Ähnlichkeit innerhalb dieser Substanzklasse hindeutet.

3.5.1.3 Allgemeine und flüchtige Parameter

Auszugsweise werden die Boxplots der allgemeinen und flüchtigen Analysenparameter in der Abbildung 3-19 gezeigt. Ausgewählt werden aus diesen Kategorien die Variablen Alkohol, Gesamtsäure, Ethylacetat und 1-Propanol.



* Die Konzentration bezieht sich auf 100 ml abdestillierten Alkohol

Abbildung 3-19. Box - Plots der allgemeinen Parameter Alkohol und Gesamtsäure sowie der flüchtigen Verbindungen Ethylacetat und 1-Propanol der Überseeweine

Bei den allgemeinen Parametern Alkohol und Gesamtsäure deuten sich geringe und teilweise stärkere Gruppenunterschiede an. Während der Boxplots des Ethylacetats kaum Differenzen

zwischen den Ländern zeigt, existieren beim 1-Propanol zwei Gruppen, die erste bestehend aus Argentinien und Chile und die zweite aus Australien, Kalifornien und Südafrika.

3.5.1.4 Anthocyane und biogene Amine

Von den Analysenparameter der biogenen Aminen werden die Boxplots von Ethanolamin und Histamin in der Abbildung 3-20 dargestellt.

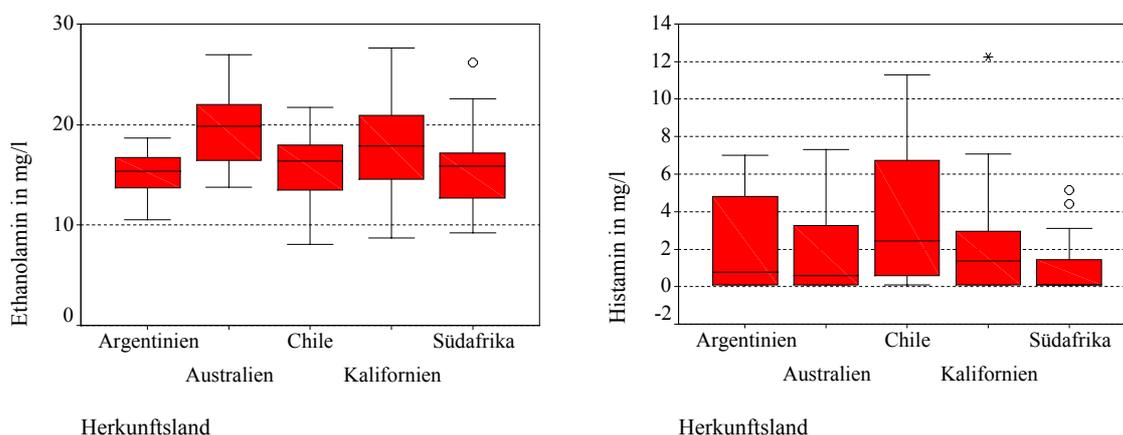
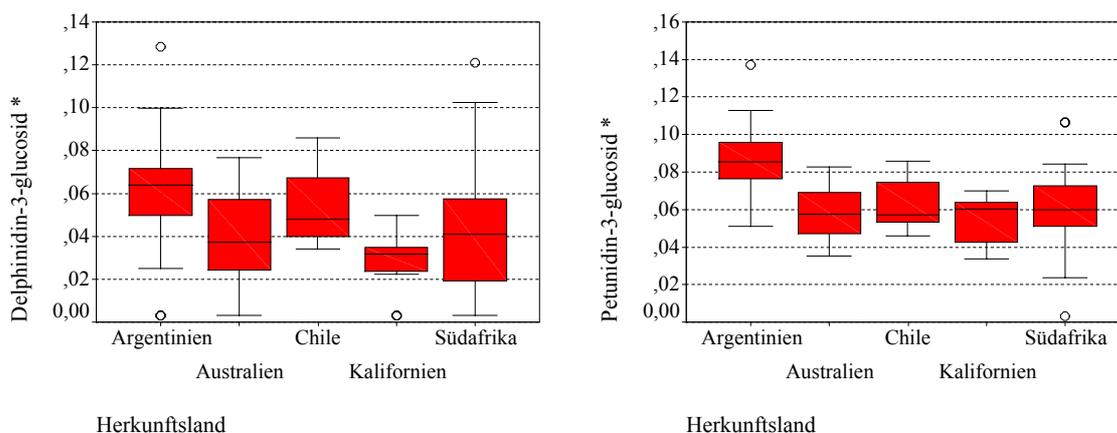


Abbildung 3-20. Box - Plots der biogenen Amine Ethanolamin und Histamin der Überseeweine

Bei beiden Verbindungen werden Differenzen der Mediane beobachtet. Auffällig ist der hohe Anteil an Histamin in den chilenischen Weinen, da das 75% Perzentil über 5 mg/l Histamin hinausgeht. Bei dieser Konzentration wird ein Wein nach Vorgabe des internationalen Weinforums (Office International de la Vigne et du Vin) als nicht mehr handelsüblich angesehen [Wittkowski 1999]. Die Kategorie der Anthocyane werden durch die Verbindungen Delphinidin-3-glucosid und Petunidin-3-glucosid repräsentiert.



* Diese Angaben sind relativ zum Gesamtgehalt an Anthocyanen (max = 1)

Abbildung 3-21. Box - Plots der Anthocyane Delphinidin-3-glucosid und Petunidin-3-glucosid der Überseeweine

Auch bei den Anthocyanen deuten sich Differenzen der Mediane zwischen den einzelnen Herkunftsländern der analysierten Überseeweine an.

Insgesamt werden bei allen Kategorien Verbindungen mit Differenzen zwischen den Herkunftsländern beobachtet. Eine Klassifizierung anhand eines Parameters ist jedoch wie erwartet nicht möglich, so dass eine Auswertung mit multivariaten Verfahren notwendig ist.

3.5.2 Ergebnisse der Korrelationsanalyse

Lineare Zusammenhänge werden anhand der Korrelationsanalyse zwischen Parametern einer Kategorie ermittelt. Zusätzlich werden die Zusammenhänge von Verbindungen untersucht, die nach weinchemischen und oenologischen Erkenntnissen ausgewählt werden. Dabei werden sowohl der vollständige Datensatz der 137 Weine als auch die separaten Datensätze der einzelnen Länder analysiert.

Die linearen Zusammenhänge werden mit Hilfe des Korrelationskoeffizienten r nach Pearson bewertet, der interpretiert wird mit $r > 0,90$ sehr hohe Korrelation, $r > 0,80$ hohe Korrelation und $r > 0,70$ erhöhte Korrelation und keine Korrelation $r < 0,05$.

Zur Veranschaulichung der Ergebnisse werden die ausgewählten Korrelationen jeder Kategorie als Punktwolken graphisch im zweidimensionalen Koordinatensystem zusammen mit der Regressionsgerade dargestellt.

3.5.2.1 Stabilisotopenverhältnisse

Die Korrelationen der Stabilisotopenverhältnisse des vollständigen Datensatzes illustriert die Abbildung 3-22.

Ein sehr hoher linearer Zusammenhang aller 137 Weine wird zwischen den Stabilisotopenverhältnissen Ethanol (D/H)_I, Ethanol (D/H)_{II} und Wein $\delta^{18}\text{O}$ untereinander mit Korrelationskoeffizienten $r \geq 0,90$ beobachtet. Im Gegensatz dazu existieren keine hohen Korrelationen des Stabilisotopenverhältnisses Ethanol $\delta^{13}\text{C}$ mit einem dieser Parameter.

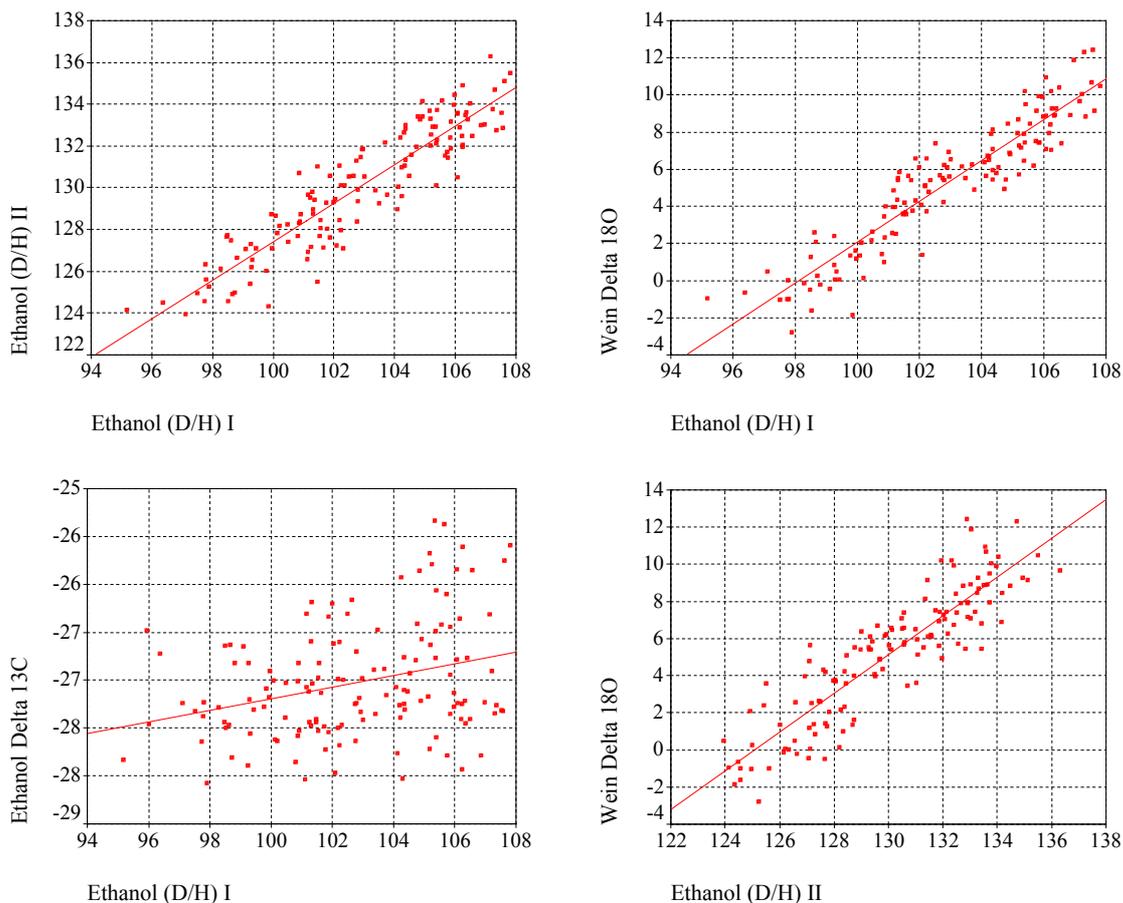


Abbildung 3-22. Korrelation der Stabilisotopenverhältnisse Ethanol (D/H)_I - (D/H)_{II}, Ethanol (D/H)_I - Wein $\delta^{18}\text{O}$, Ethanol (D/H)_I - Ethanol $\delta^{13}\text{C}$ und Ethanol (D/H)_{II} - Wein $\delta^{18}\text{O}$ der Überseeweine

Der hohe lineare Zusammenhang kann nicht für alle Datensätze der einzelnen Herkunftsländer bestätigt werden, wie der Tabelle 3-9 nachfolgend zu entnehmen ist.

Tabelle 3-9. Korrelationskoeffizienten r nach Pearson der Stabilisotopenverhältnisse – separate Betrachtung der Länder

	Korrelationskoeffizienten		
	Ethanol (D/H) _I - (D/H) _{II}	Ethanol (D/H) _I - $\delta^{18}\text{O}$	Ethanol (D/H) _{II} - $\delta^{18}\text{O}$
Kalifornien	0,90	0,85	0,90
Südafrika	0,73	0,69	0,68
Australien	0,38	0,77	0,54
Chile	0,50	0,65	0,63
Argentinien	0,67	0,50	0,55

Die niedrigeren Korrelationskoeffizienten der separaten Datensätze verglichen mit denen des vollständigen Datensatzes können durch die hohe Streuung innerhalb einer Gruppe durch die

relativ geringe Anzahl der Weine pro Herkunftsland verursacht werden. Der hohe lineare Zusammenhang des Gesamtdatensatzes kann aber auch durch die zufällige Addition der einzelnen Punktwolken eines Landes hervorgerufen werden.

Aus diesem Grund wird kein Parameter der Stabilisotopenverhältnisse im Vorfeld der Diskriminanzanalyse eliminiert.

3.5.2.2 Anorganische Parameter

Eine weitere Gruppe hochkorrelierter Analysenparameter bilden die Seltenen Erdmetalle. Vier Korrelationen des gesamten Datensatzes werden stellvertretend für alle Zusammenhänge der Lanthanide in der Abbildung 3-23 gezeigt.

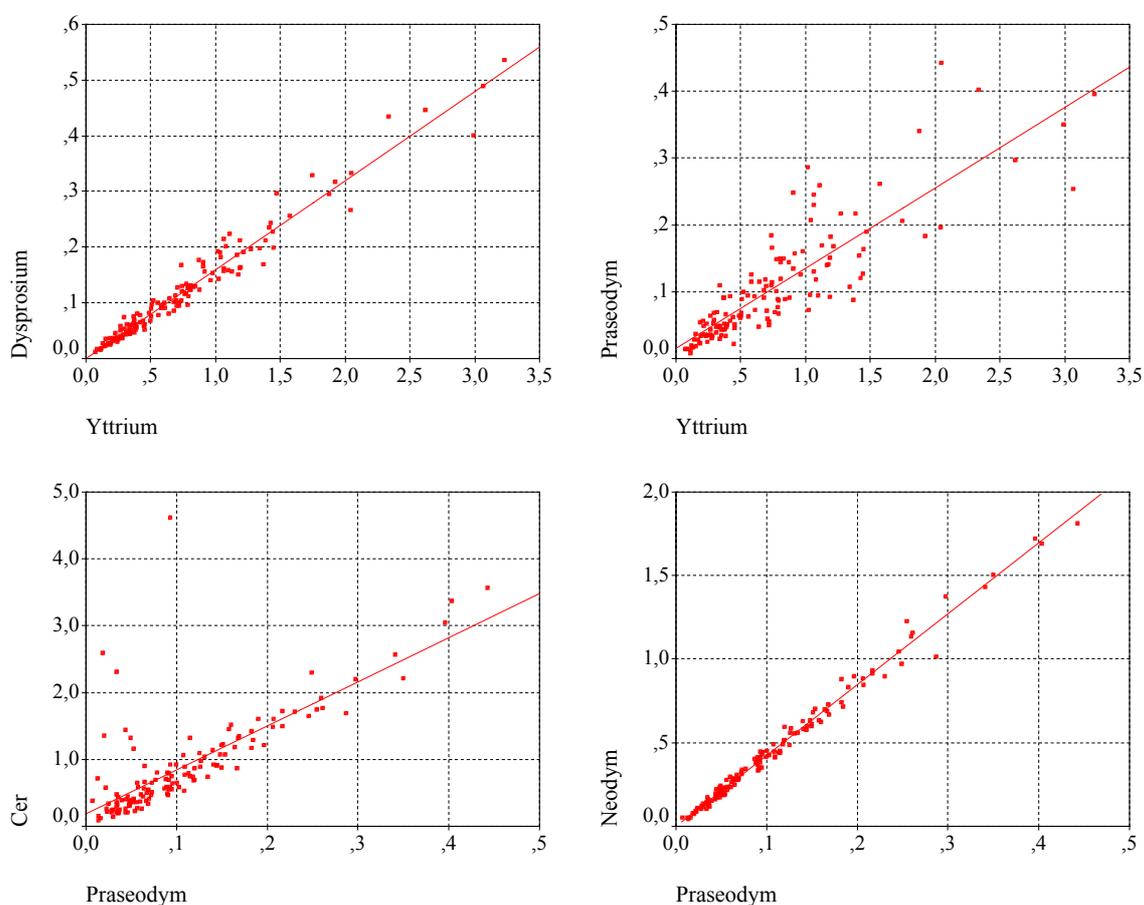


Abbildung 3-23. Korrelation der Seltenen Erdmetalle Yttrium – Dysprosium, Yttrium – Praesodym, Praesodym – Cer, Praesodym - Neodym der Überseeweine

Die Elemente der Seltenen Erdmetalle der 137 Weine korrelieren insgesamt mit Ausnahme des Cers und Europiums alle sehr stark untereinander mit Korrelationskoeffizienten $r \geq 0,75$. Europium weist Korrelationskoeffizienten zwischen $r = 0,60$ und $r = 0,90$ auf. Die Korrelation des Cers wird hauptsächlich durch drei Weine gestört, wie die Abbildung Praesodym - Cer zeigt, die stellvertretend für alle weiteren Korrelationen des Cers mit den Lanthaniden steht.

Ohne diese Weine korreliert auch Cer mit den weiteren Elementen der Seltenen Erden mit Korrelationskoeffizienten $r \geq 0,80$. Es ergeben sich trotz hoher linearer Abhängigkeit aller Elemente der Seltenen Erden dennoch zwei Gruppen sehr hochkorrelierter Merkmale $r \geq 0,90$. Die erste Gruppe bilden die Elemente La, Ce, Pr, Nd, Sm und Gd repräsentiert durch die Abbildung Praseodym – Neodym und die zweite Gruppe Y, Gd, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu dargestellt durch Yttrium - Dysprosium. Die Abbildung Yttrium – Praesodym veranschaulicht die Streuung zwischen beiden Gruppen.

Für die Diskriminanzanalyse werden aufgrund der hohen linearen Abhängigkeiten Vertreter beider Gruppen, für die schweren Erden Yttrium, Erbium und Ytterbium sowie für die leichten Erden Cer und Neodym ausgewählt.

3.5.2.3 Weitere signifikante Korrelationen

Weitere signifikante Korrelationen der Analysenparameter des vollständigen Datensatzes werden in der Tabelle 3-10 zusammengefasst.

Tabelle 3-10. Erhöhte Korrelationen zwischen Analysenparametern der Überseeweine

Kategorie	Parameter		Korrelationskoeffizient nach Pearson
Anorganische/	Asche	Kalium	0,98
Allgemeine Parameter	Asche	Alkalität	0,88
	Asche	pH	0,80
	Invertzucker	Glucose,	0,88
	Invertzucker	Fructose	0,88
	L-Äpfelsäure	L-Milchsäure	0,83
	L-Äpfelsäure	Glycerin	0,80
	Asche	Gesamtextrakt	0,73
	Flüchtige Verbindungen	2-Methylbutanol	3-Methylbutanol
Methylpropanol		2-Methylbutanol	0,80
Methylpropanol		3-Methylbutanol	0,81
Methanol		2-Methylbutanol	0,70
Methanol		3-Methylbutanol	0,71
Biogene Amine	2-Phenylethylamin	Isopentylamin	0,88
	Histamin	Tyramin	0,74

Für die Variablenselektion im Vorfeld der Diskriminanzanalyse werden neben den Ergebnissen der Korrelationsanalyse auch die Ergebnisse der nachfolgenden Varianzanalyse berücksichtigt.

3.5.3 Varianzanalyse

Mit Hilfe der Varianzanalyse können Gruppenunterschiede eines einzelnen Parameters getestet werden. Vorausgesetzt wird die Normalverteilung einer Grundgesamtheit bzw. einer Gruppe. Mit Hilfe von Histogrammen wurde optisch die Verteilung der Parameter überprüft und ergänzend dazu mit dem Test nach Kolmogorov - Smirnov berechnet. Zur Verteilungsanpassung wurden die Parameter gegebenenfalls transformiert, d. h. logarithmiert.

Die Signifikanz eines einzelnen Parameters wird durch eine Prüfgröße, den F' - Wert, in der Varianzanalyse charakterisiert, der die Unterschiede zwischen den Gruppen beschreibt. Die Ergebnisse der Varianzanalyse für alle 75 Analysenparameter sind in der Tabelle 3-11 zu sehen, und die kursiv gekennzeichneten Parameter wurden nicht transformiert, alle übrigen logarithmiert.

Tabelle 3-11. Ergebnisse der Varianzanalyse und Variablenreduktion der Überseeweine

Kategorie	Nr.	Parameter	F'-Wert	Nr.	Parameter	F'-Wert
Stabilisotopen- verhältnisse	1	Ethanol D/H _I	278,1	2	Ethanol D/H _{II}	120,0
	3	<i>$\delta^{18}O$ Wein</i>	126,4	4	<i>$\delta^{13}C$ Ethanol</i>	6,7
Anorganische Parameter	5	Kalium	3,5	6	Natrium	50,1
		Calcium	2,7	7	Magnesium	16,4
	8	Yttrium	6,6		Lanthan ¹	4,4
	9	Cer	6,8		Praseodym ¹	5,2
	10	Neodym	6,0		Samarium ¹	4,9
		Europium	0,9		Gadolinium ¹	5,3
		Terbium ¹	6,0		Dysprosium ¹	5,3
		Holmium ¹	5,2	11	Erbium	5,8
		Thulium ¹	5,1	12	Ytterbium	3,9
		Lutetium	3,3	13	Phosphat	16,6
	14	Sulfat	14,7	15	Chlorid	93,7
	16	Nitrat	12,6			
	Allgemeine Parameter	17	Alkohol	6,4	18	Gesamtextrakt
19		Invertzucker	6,3		Glucose ¹	7,2
		Fructose	2,8	20	<i>Freie SO₂</i>	2,4

Kategorie	Nr.	Parameter	F-Wert	Nr.	Parameter	F-Wert
Allgemeine Parameter		<i>Gesamt SO₂</i>	1,2	21	Gesamtsäure	13,8
		<i>Flüchtige Säure</i>	0,7		<i>L-Milchsäure</i>	1,3
		D-Milchsäure	1,6	22	L-Äpfelsäure	1,4
	23	Weinsäure	8,7		Citronensäure	0,5
	24	Shikimisäure	4,0		Bernsteinsäure	1,6
	25	Gluconsäure	4,4		pH	3,6
		Asche	2,8	26	Alkalität	4,3
		<i>Glycerin</i>	1,7	27	Butylenglycol	5,2
Flüchtige Verbindungen		Acetaldehyd	1,0	28	2-Methylpropanol-1	6,8
		<i>Ethylacetat</i>	1,1		1-Butanol	0,1
		<i>Methanol</i>	1,2		<i>2-Methylbutanol-1</i>	3,0
	29	1-Propanol	40,1		<i>3-Methylbutanol-1</i>	2,2
Biogene Amine	30	Ethanolamin	9,0	31	2-Phenylethylamin	4,9
	32	Histamin	4,3		Putrescin	3,1
	33	Methylamin	4,4		Isopentylamin	2,0
	34	Ethylamin	6,6	35	Cadaverin	3,4
	36	Tyramin	5,4			
Anthocyane		Delphinidin-3-g	3,0		Peonidin-3-acetyl-g	4,1
		Cyanidin-3-g	2,3	37	Malvidin-3-acetyl-g	5,5
	38	Petunidin-3-g	4,8	39	Peonidin-3-cumaryl-g	5,8
		Peonidin-3-g	1,5	40	Malvidin-3-cumaryl-g	6,8
		Malvidin-3-g	3,5			

Kursiv – Logarithmierung der Daten

Grauer Hintergrund – Parameter für die Diskriminanzanalyse

¹ Parameter weist hohe Korrelation zu einem anderen auf, der für die Diskriminanzanalyse ausgewählt wurde

Allgemein wird die Signifikanz eines Parameters anhand des F' – Wertes mit $F' \geq 4,1$ entsprechend der gleichnamigen Verteilung ($n = 28$, $p = 0,01$) bewertet, wobei n die Gruppenanzahl und p die Irrtumswahrscheinlichkeit charakterisiert. Für die erste Variablenauswahl werden zusätzlich die Ergebnisse der Korrelationsanalysen berücksichtigt. Weisen zwei Variablen hohe Korrelationen auf, wird nur ein Parameter für die Diskriminanzanalyse ausgewählt. Die selektierten Variablen sind in der Tabelle 3-11 grau markiert und nummeriert. Von den Seltenen Erden werden aufgrund der Korrelation, die im Kapitel 3.5.2.2 erläutert wird, die Elemente Y, Ce, Nd, Er und Yb ausgewählt. Weiterhin wird die Korrelation der Glucose zum Invertzucker berücksichtigt und allein der Invertzucker für die Diskriminanzanalyse se-

lektiert. Da mit Hilfe der univariaten Statistik lediglich eine Vorauswahl der signifikanten Parameter getroffen werden kann, werden die Parameter Kalium, L – Äpfelsäure, Cadaverin und freie SO₂ in den Datensatz aufgenommen obwohl sie nicht unter das Auswahlkriterium der Varianzanalyse fallen. Cadaverin und die freie SO₂ stellten sich als signifikant bei der Beurteilung der Osteuropaweine heraus, so dass sie im Vorfeld der Diskriminanzanalyse nicht entfernt werden.

Insgesamt kann der Datensatz von ursprünglich 75 Analysenparameter auf 36 Variablen bzw. 40 für die Rotweine reduziert werden. Für die Auswertung mittels Diskriminanzanalyse steht demzufolge ein Gesamtdatensatz von 137 Weinen und 36 Parametern zur Verfügung.

3.5.4 Klassifikation des vollständigen Datensatzes mittels Diskriminanzanalyse

3.5.4.1 Ergebnisse der Resubstitution des Gesamtdatensatzes

Zur Feststellung, ob generell landestypische Unterschiede zwischen den analysierten Weinen bestehen, wird zuerst die Klassifikation des vollständigen Datensatzes überprüft.

Dazu wird eine Standarddiskriminanzanalyse mit den ausgewählten 36 Parametern und allen 137 Weinen aus Kalifornien, Südafrika, Australien, Chile und Argentinien durchgeführt. Die Kenndaten des SPSS – Programms können dem Experimentellen Teil unter Kapitel 5.8 entnommen werden.

Abbildung 3-24 zeigt das Ergebnis der Standarddiskriminanzanalyse des vollständigen Datensatzes als graphische Darstellung im zweidimensionalen Diskriminanzraum.

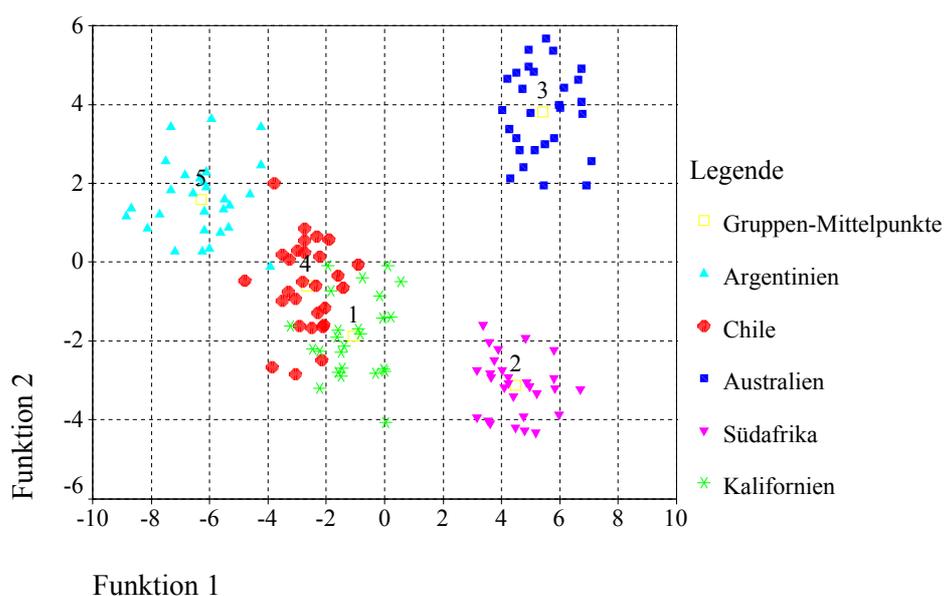


Abbildung 3-24. Darstellung der Herkunft der Überseeweine im zweidimensionalen Diskriminanzraum auf der Basis von 36 Variablen (Standard)

Die Weine eines Herkunftslandes erscheinen in Punktwolken, gruppiert um den jeweiligen Gruppenmittelpunkt der nummeriert und gelb gekennzeichnet ist. Die Weine aus Kalifornien (1) sind grün markiert, die aus Südafrika (2) violett, die aus Australien (3) dunkelblau, die chilenischen Weine (4) rot sowie die argentinischen (5) hellblau. Diese Farbgebung und die Nummerierung der Gruppenmittelpunkte werden bei allen nachfolgenden Abbildungen der Überseeweine beibehalten. Die australischen und südafrikanischen Weine sowie die argentinischen mit einer Ausnahme werden anhand der ersten beiden Diskriminanzfunktionen sehr gut voneinander getrennt, im Gegensatz zu den kalifornischen Weinen, die sich teilweise mit den chilenischen überschneiden.

Bei einer Gruppenanzahl von $n = 5$, welche die Anzahl der betrachteten Herkunftsländer beschreibt, existieren nicht nur zwei sondern insgesamt vier Diskriminanzfunktionen. Die Ergebnisse der Klassifikation aller 137 Weine basierend auf 36 chemischen Parametern werden in der Tabelle 3-12 grau markiert gezeigt.

Tabelle 3-12. Ergebnisse der Resubstitution der 137 Weine basierend auf 36 (grau), 29 (grün) und 13 (rot) Parameter

	Kalifornien	Südafrika	Australien	Chile	Argentinien	% korrekt
Kalifornien	25 25 25	-	-	-	-	100
Südafrika	-	28 28 28	-	-	-	100
Australien	-	-	28 28 28	-	-	100
Chile	- 1 1	-	-	28 27 27	-	100 96,4 96,4
Argentinien	-	-	-	-	28 28 28	100
Gesamt	25 26 26	28	28	28 27 27	28	100 99,3 99,3

36 Parameter – Standarddiskriminanzanalyse mit allen Variablen

29 Parameter – Standarddiskriminanzanalyse ohne die biogenen Amine

13 Parameter – schrittweise Diskriminanzanalyse ausgehend von 36 und 29 Parametern

Während die Spalten die vorhergesagte Gruppenzugehörigkeit der Weine repräsentieren, geben die Zeilen das tatsächliche, dem Etikett entsprechende Herkunftsland an. In der Diagonalen wird die Gesamtzahl der korrekt klassifizierten Weine wiedergespiegelt. Dieser Anordnung entsprechen alle nachfolgenden Tabellen, die Klassifikationsergebnisse darstellen. Die letzte Spalte gibt die Klassifizierungsrate der einzelnen bzw. aller Länder in Prozent an.

Anhand der 36 Analysenparameter werden alle Weine ihren geografischen Herkunftsländern korrekt zugeordnet.

Da die biogenen Amine aus der Decarboxylierung von Aminosäuren resultieren und hohe Anteile dieser Substanzen auf mangelnde hygienische Umstände bei der Weinbereitung hin-

weisen, werden diese Parameter eliminiert. Die Standarddiskriminanzanalyse wird mit den verbleibenden 29 Parametern wiederholt und die Ergebnisse sind in der Tabelle 3-12 grün dargestellt. Alle Weine, mit Ausnahme eines einzigen chilenischen Weines, der zu Kalifornien zugeordnet wird, werden korrekt klassifiziert. Bei einer Gesamtzahl von 137 Weinen ergibt sich eine Klassifikationsrate von 99,3 %.

Die Anzahl der Variablen wird mit der schrittweise durchgeführten Diskriminanzanalyse so reduziert, dass die Trennkraft des Modells annähernd konstant bleibt. Die Anzahl der Objekte, hier der Weine, bleibt dabei gleich. Die Ergebnisse der Klassifikation der schrittweisen Diskriminanzanalyse werden in Tabelle 3-12 rot markiert. Sie sind identisch mit denen der Standarddiskriminanzanalyse ohne biogene Amine und es wird eine Klassifikationsrate von 99,3 % erreicht. Der fehlklassifizierte chilenische Wein ist derselbe Wein wie jener der Standarddiskriminanzanalyse mit 29 Parametern. Die grafische Darstellung der ersten gegen die zweite Diskriminanzfunktion des reduzierten Variabelensatzes illustriert Abbildung 3-25.

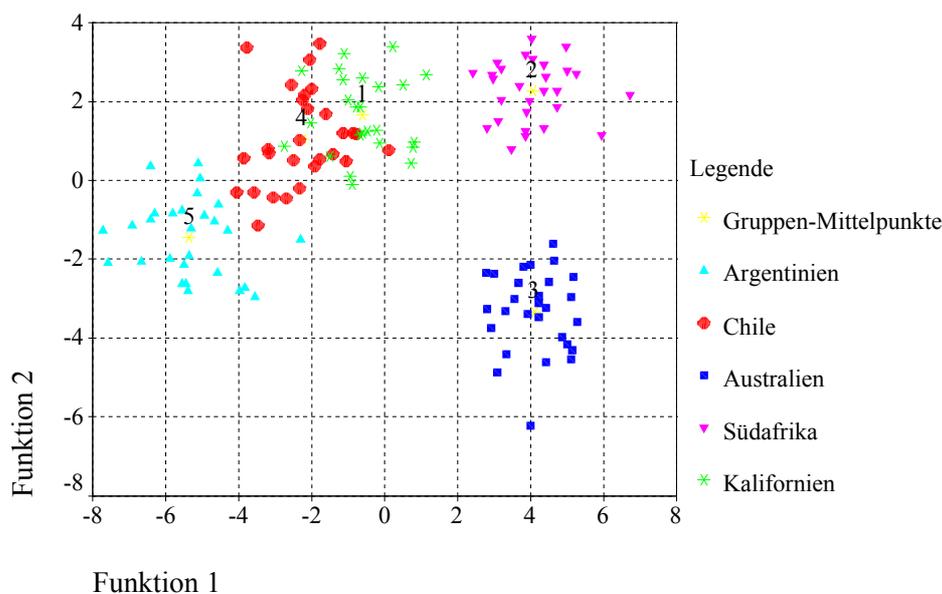


Abbildung 3-25. Darstellung der Herkunft der Überseeweine im zweidimensionalen Diskriminanzraum auf der Basis von 13 Variablen (schrittweise)

Analog zu Abbildung 3-24 der Diskriminanzanalyse des vollständigen Variabelensatzes werden die südafrikanischen und australischen Weine sehr gut von den Weinen anderer Herkunft getrennt. Auch die argentinischen Weine erscheinen trotz Angrenzung an die chilenischen separat im zweidimensionalen Diskriminanzraum. Kalifornische Weine werden von chilenischen Weinen überlagert und umgekehrt.

Die grafischen Abbildungen des vollständigen und nach Analysenparametern reduzierten Datensatzes sind sehr ähnlich und erscheinen zueinander nahezu wie eine Spiegelung der

Punktwolken an der x – Achse. Der Informationsgehalt des reduzierten Datensatzes ändert sich offenbar nur unwesentlich gegenüber dem Gesamtdatensatz und deshalb wird vermutet, dass die Separationsfähigkeit beider Datensätze annähernd gleich ist.

Bei der schrittweisen Diskriminanzanalyse wird der Datensatz von 36 auf insgesamt 13 Parameter reduziert. Die für die Klassifikation signifikanten 13 Variablen sind in Tabelle 3-13 zu sehen. Die Nummerierung entspricht der Rangfolge, mit der die Variablen in Diskriminanzfunktionen aufgenommen werden und lässt ihre Wichtigkeit innerhalb des Trennmodells erkennen.

Tabelle 3-13. Signifikante Parameter des variablenreduzierten Datensatzes der Überseeweine

Analyseparameter	1. D/H _I	2. Chlorid	3. Natrium
	4. Gesamtextrakt	5. Nitrat	6. Gesamtsäure
	7. D/H _{II}	8. 1-Propanol	9. Sulfat
	10. Kalium	11. $\delta^{13}\text{C}$	12. Gluconsäure
	13. Butandiol		

Die Nummerierung entspricht der Rangfolge der Variablen im Diskriminanzmodell.

Zu den signifikanten Parametern gehören die Stabilisotopenverhältnisse, mit (D/H)_I an erster Stelle, die anorganischen Verbindungen, die allgemeinen, in der Routine durchgeführten Analysen, sowie ein Vertreter der flüchtigen Verbindungen.

Grundsätzlich erscheint eine Klassifikation der Überseeweine nach ihren Herkunftsländern auf der Basis von chemischen Analyseparametern möglich. Die Klassifikation erfolgte jedoch in der ersten Analyse mittels Resubstitution und demzufolge mit den gleichen Weinen, aus denen das Diskriminanzmodell berechnet wurde. Im Zusammenhang mit multivariaten Klassifikationsproblemen aber interessiert vor allem die Vorhersagegüte für unbekannte Proben. Für reale Aussagen hinsichtlich der Klassifikation wird in der zweiten Analyse der gesamte Datensatz geteilt. Die Ergebnisse werden nachfolgend vorgestellt.

3.5.4.2 Test der Diskriminanzmodelle mit der „Leave one out“ Methode

Der vollständige Datensatz wird zunächst nach der „Leave one out“ Methode geteilt, bei der ein Wein als unabhängige Probe auf der Grundlage des Diskriminanzmodells der verbliebenen 136 Weine getestet wird. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis alle 137 Weine des vollständigen Datensatzes einmal als unabhängige Probe analysiert wurden. Da die Herkunft der jeweiligen Testprobe bekannt ist, kann das erhaltene Klassifikationsergebnis mit der tatsächlichen, laut Etikett angegebenen Herkunft verglichen werden und die richtig klassifizier-

ten Testproben werden gezählt und zusätzlich in Prozent angegeben. Die „Leave one out“ Methode wird auch als Kreuzvalidierung bezeichnet.

In Tabelle 3-14 werden die Ergebnisse der Kreuzvalidierung auf der Grundlage der 36 bzw. 29 Parameter zusammengefasst. Die Resultate der Standarddiskriminanzanalyse mit 36 Parametern sind grau, mit 29 Parametern grün und die der schrittweisen Diskriminanzanalyse rot markiert.

Tabelle 3-14. Ergebnisse der Kreuzvalidierung der Standarddiskriminanzanalyse mit 36 (grau) bzw. 29 Parameter (grün) und der schrittweisen Diskriminanzanalyse (rot)

	Kalifornien	Südafrika	Australien	Chile	Argentinien	% korrekt
Kalifornien	22 22 25	1 1 -	-	2 2 -	-	88,0 88,0 100
Südafrika	-	28 28 28	-	-	-	100
Australien	-	-	28 28 28	-	-	100
Chile	3 2 2	-	-	24 25 26	1 1 -	85,7 89,3 92,9
Argentinien	-	-	-	1 1 1	27 27 27	96,4 96,4 96,4
Gesamt						94,2 94,9 97,8

Bei der Überprüfung des Datensatzes bestehend aus 36 Parametern, der die biogenen Amine enthält, wird eine Klassifikationsrate von 94,2 % erreicht. Dieser Rate entsprechen acht fehlklassifizierte Testweine. Während der gesamte Datensatz der südafrikanischen und australischen Weine korrekt zugeordnet wird, ergeben sich bei den kalifornischen und chilenischen Testproben drei bzw. vier Fehlklassifizierungen und bei den argentinischen eine Fehlklassifizierung. Bei der Kreuzvalidierung der 29 Parameter wird eine Klassifikationsrate von 94,9 % erreicht, und somit werden sieben Testproben falsch zugeordnet. Dabei handelt es sich um die gleichen Proben wie bei den 36 Parametern, aber vermindert um einen chilenischen Wein. Die höchste Klassifizierungsrate wird bei der schrittweisen Diskriminanzanalyse mit 97,8 % beobachtet, bei der lediglich zwei chilenische und ein argentinischer Wein falsch zugeordnet werden.

Werden die Ergebnisse der Resubstitution mit Raten von 100 % (36 Variablen) bzw. 99,7 % (29 und 13 Variablen) mit denen der Kreuzvalidierung mit Raten von 94,2 %, 94,9 % und 97,8 % direkt verglichen, ergeben sich nur geringfügige Unterschiede. Die kleinste Differenz, die sich aus zwei Weinen zusammensetzt, wird bei dem Trennmodell auf der Grundlage der 13 Variablen beobachtet. Da die größte Differenz mit insgesamt acht Weinen bei dem Diskriminanzmodell auf der Basis von 36 Parametern erhalten wird, werden diese Parameter bei

der folgenden Überprüfung der Diskriminanzmodelle mit der „Hold out“ Methode nicht berücksichtigt.

3.5.4.3 Test des Diskriminanzmodells mit der „Hold out“ Methode

Bei der „Hold out Methode“ wird der vollständige Datensatz in einen unabhängigen Testdatensatz und in einen Lerndatensatz für die Berechnung des mathematischen Trennmodells geteilt. Für den Lerndatensatz wird eine Mindestanzahl von 25 Weinen für die Länder Südafrika, Australien, Chile und Argentinien bzw. für Kalifornien von 22 Weinen festgelegt. Bei einer zu niedrigen Anzahl nimmt die Unsicherheit des aufgestellten Diskriminanzmodells zu. Für den Testdatensatz werden jeweils drei Weine pro Land nach dem Zufallsprinzip bzw. chronologisch, die zuletzt gekauften Proben, ausgewählt. Der Testdatensatz besteht so jeweils aus insgesamt 15 Weinen.

Die Klassifikation wird an drei verschiedenen Testdatensätzen praktiziert, die mit A, B und C bezeichnet werden, und infolgedessen wird mit insgesamt 45 Testweinen ca. ein Drittel des vollständigen Datensatzes überprüft. Diese Anzahl ermöglicht es, die Vorhersagerate für unbekannte Weine abschätzen zu können.

In Tabelle 3-15 werden die Probennummern der Weine aufgeführt, die in den Testdatensätzen enthalten sind.

Tabelle 3-15. Probennummern der Überseeweine der Testdatensätze A, B und C

Land	Datensatz A			Datensatz B			Datensatz C		
Kalifornien	93	94	96	85	97	98	107	108	109
Südafrika	117	124	121	122	126	130	135	136	137
Australien	29	41	47	34	37	38	54	55	56
Chile	67	77	81	58	71	78	82	83	84
Argentinien	4	11	12	5	8	24	26	27	28

Die Diskriminanzanalyse der Testdatensätze wird jeweils mit 29 Parametern analog zu dem vollständigen Datensatz (ohne biogene Amine) als Standard und schrittweise durchgeführt. Die Ergebnisse der Klassifikation der Testdatensätze A, B und C aus der Standarddiskriminanzanalyse illustriert Tabelle 3-16.

Die Ergebnisse des Testdatensatzes A sind grün, B schwarz und C blau markiert. Die Anzahl der korrekt klassifizierten Testweine wird in der letzten Spalte für jedes Herkunftsland zusammengefasst, und in der letzten Zeile erscheinen die Summe der einzelnen Testdatensätze sowie die dazugehörige prozentuale Klassifikationsrate.

Tabelle 3-16. Klassifizierung der Testdatensätze A, B und C auf der Grundlage von 29 Variablen (Standard)

	Kalifornien			Südafrika			Australien			Chile			Argentinien			korrekt		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Kalifornien	3	3	2	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	3	3	2
Südafrika	-	-	-	3	3	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	3	3
Australien	-	-	-	-	-	-	3	3	3	-	-	-	-	-	-	3	3	3
Chile	1	2	-	-	-	-	-	-	-	2	1	3	-	-	-	2	1	3
Argentinien	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	3	3	3	3	3
Gesamt																14	13	14
In %																93,3	86,7	93,3

Bei allen Testdatensätzen werden mindestens 13 Weine nach ihren geografischen Herkunftsbezeichnungen korrekt zugeordnet. Bei den Datensätzen A und C gibt es sogar nur jeweils eine Fehlklassifikation.

Die Ergebnisse der schrittweisen Diskriminanzanalyse werden in Tabelle 3-17 zusammengefasst.

Tabelle 3-17. Klassifizierung der Testdatensätze A, B und C ausgehend von 29 Variablen (schrittweise)

	Kalifornien			Südafrika			Australien			Chile			Argentinien			korrekt		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Kalifornien	3	3	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	3	2
Südafrika	-	-	-	2	3	3	1	-	-	-	-	-	-	-	-	2	3	3
Australien	-	-	-	-	-	-	3	3	3	-	-	-	-	-	-	3	3	3
Chile	-	1	-	-	-	-	-	-	-	3	2	3	-	-	-	3	2	3
Argentinien	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	3	3	3	3	3
Gesamt																14	14	15
In %																93,3	93,3	100

Anhand der Variablenreduktion wird eine Klassifikationsrate der Testdatensätze A und B von 93,3 % und C von 100 % erreicht. Im direkten Vergleich der schrittweisen zur Standardanalyse verbessert sich das Ergebnis der Datensätze B und C auf 14 bzw. 15 korrekt klassifizierte Weine während das Ergebnis des Datensatzes A unverändert bleibt.

Alle Weine der untersuchten Testdatensätze aus Australien und Argentinien sowie mit einer Ausnahme aus Südafrika werden nach ihren Herkunftsbezeichnungen korrekt klassifiziert.

Übereinstimmend mit den Ergebnissen der Resubstitution und der Kreuzvalidierung treten mehrfach Ähnlichkeiten zwischen den Weinen aus Kalifornien und Chile auf. Zur besseren Vorstellung der Lage der nichtgruppierten Weine, der Testweine, wird die Grafik des Testdatensatzes B im zweidimensionalen Diskriminanzraum in der Abbildung 3-26 beispielhaft für alle drei Testdatensätze gezeigt.

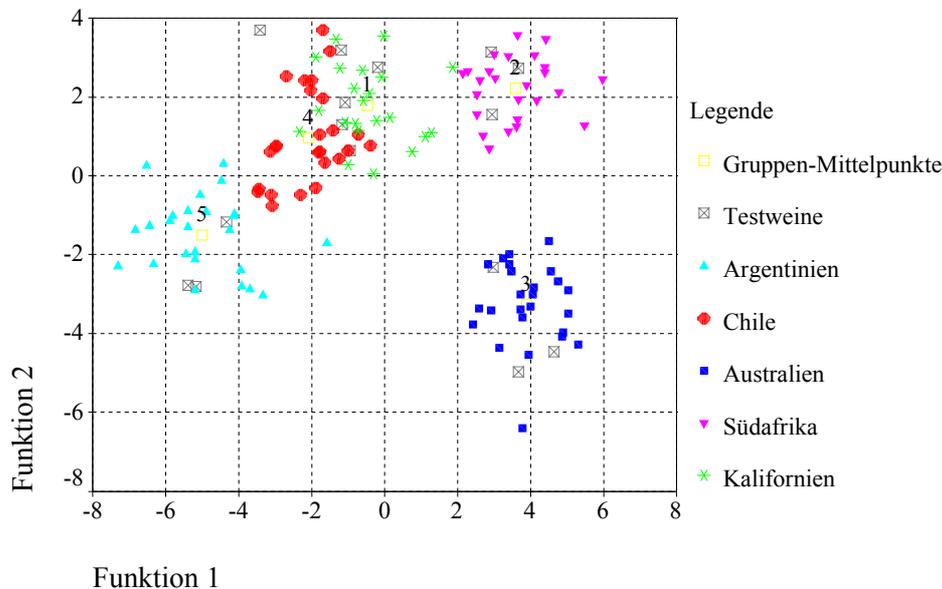


Abbildung 3-26. Darstellung der Herkunft der Überseeweine im zweidimensionalen Diskriminanzraum bei der Klassifizierung der Testweine des Datensatzes B (schrittweise)

Die Testweine sind grau gekennzeichnet und innerhalb der Punktwolken der einzelnen Länder gut zu erkennen. Die Verteilung der Länder des Datensatzes B stimmt sehr gut mit der in Abbildung 3-25 überein, die die Ergebnisse der schrittweisen Diskriminanzanalyse des vollständigen Datensatzes zeigt und deutet auf eine relative Ähnlichkeit beider Trennmodelle hin. Insgesamt werden die Testweine aller Datensätze mit Raten von 87 bzw. 93 – 100 % erfolgreich klassifiziert. Damit kann die Eignung der Lerndatensätze für die Zuordnung unbekannter Weine der betrachteten Länder gezeigt werden. Die Trennmodelle der reduzierten Variablen erweisen sich als geringfügig leistungsfähiger gegenüber den Modellen der Standarddiskriminanzanalyse und bestätigen damit die Ergebnisse der Kreuzvalidierung.

3.5.4.3.1 Klassifikation der Lerndatensätze

Für Aussagen bezüglich der Stabilität der Lerndatensätze wird die Resubstitution der Lerndatenweine überprüft. Mit Hilfe der Standarddiskriminanzanalyse werden 99,2 % der Weine der Lerndatensätze A und C sowie 100 % des Lerndatensatzes B korrekt klassifiziert. Die Ergebnisse der schrittweisen Diskriminanzanalyse sind in Tabelle 3-18 dargestellt.

Tabelle 3-18. Resubstitution der Lerndatensätze A, B und C (schrittweise)

	Kalifornien			Südafrika			Australien			Chile			Argentinien			korrekt		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Kalifornien	22	22	20	-	-	1	-	-	-	-	-	1	-	-	-	22	22	20
Südafrika	-	-	-	25	25	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25	25	25
Australien	-	-	-	-	-	-	25	25	25	-	-	-	-	-	-	25	25	25
Chile	1	1	1	-	-	-	-	-	-	24	24	24	-	-	-	24	24	24
Argentinien	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	25	24	25	25	24	25
Gesamt																136	135	134
In %																99,2	98,4	97,5

Die Lerndatensätze der schrittweisen Diskriminanzanalyse weisen Klassifikationsraten von 97,5 – 99,2 % auf. Das entspricht einer Fehlklassifikation von maximal drei Weinen und minimal einem Wein pro Lerndatensatz. Überlagerungen sind, übereinstimmend zu den Ergebnissen der Resubstitution des Gesamtdatensatzes, zwischen Weinen aus Kalifornien und Chile zu beobachten. Außerdem wird ein kalifornischer Wein zu Südafrika und ein argentinischer zu Chile falsch zugeordnet, jedoch konnten diese Fehlklassifikationen schon bei der Kreuzvalidierung beobachtet werden. Die Variablen werden von 29 auf eine Anzahl von 12 bzw. 11 signifikante Parameter reduziert und im folgenden Kapitel 3.5.4.3.2 näher erläutert. Wenn alle 13 Analysenparameter des reduzierten Gesamtdatensatzes für die Aufstellung der Diskriminanzfunktionen verwendet werden, verbessern sich die Klassifizierungsraten der Testsätze B und C auf je 99,2 %, wobei die Ergebnisse der unabhängigen Testdatensätze (je 15 Weine) unter diesen Bedingungen unverändert bleiben.

3.5.4.3.2 Vergleich der signifikanten Parameter

Die Diskriminanzfunktionen der verwendeten Lerndatensätze unterscheiden sich minimal. Für die Aufnahme eines Analysenparameters ist nach Kapitel 2.2.2.2 die Maximierung der erklärten Streuung Voraussetzung. Aufgrund der geringfügigen Variabilität der Lerndatensätze wird im folgenden die Änderung der Analysenparameter, die zur Aufstellung der Diskriminanzmodelle dienen, untersucht. Tabelle 3-19 zeigt die signifikanten Analysenparameter der schrittweise durchgeführten Diskriminanzanalyse für die Lerndatensätze A, B und C im Vergleich zu den 13 Variablen des Gesamtdatensatzes.

Tabelle 3-19. Signifikante Analysenparameter zur Klassifikation der Lerndatensätze A, B und C im Vergleich zum Gesamtdatensatz

	D/H _I	Chlorid	Natrium	Gesamtextrakt	Nitrat	Gesamtsäure	D/H _{II}	1-Propanol	Sulfat	Kalium	Gluconsäure	Butandiol	$\delta^{13}\text{C}$	Gesamtanzahl
Gesamtdatensatz	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	13
Lerndatensatz A	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x			x	11
Lerndatensatz B	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	12
Lerndatensatz C	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x		x	11
überall	x	x	x	x	x	x		x	x	x			x	10

Zehn exakt die gleichen Analysenparameter, welche rot markiert sind, fließen bei allen betrachteten Lerndatensätzen in die Berechnung der Diskriminanzmodelle ein. Alle weiteren Parameter der einzelnen Lerndatensätze sind im Modell des Gesamtdatensatzes enthalten. Im Hinblick auf die Ergebnisse der Diskriminanzanalyse aller Test- und Lerndatensätze kann von einem robusten Trennmodell der Überseeweine anhand der 13 signifikanten Parameter des vollständigen Datensatzes ausgegangen werden.

3.5.4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Klassifikation des vollständigen Datensatzes

Mit den Ergebnissen der Resubstitution und der unabhängigen Proben, speziell der „Leave one out“ und der „Hold out“ Methode, können die Diskriminanzmodelle des Gesamtdatensatzes auf der Basis von 29 und 13 Analysenparametern für die Überseeweine erfolgreich bestätigt werden.

Das Diskriminanzmodell, das die biogenen Amine enthält, kann mittels Kreuzvalidierung bestätigt werden. Der Unterschied der fehlklassifizierten Weine zwischen der Resubstitution und der Kreuzvalidierung ist mit acht Weinen im Vergleich zu den beiden anderen Modellen am größten. Da die biogenen Amine sich als nicht signifikant im variablenreduzierten Trennmodell erweisen und nicht die geografischen Unterschiede, sondern die hygienischen Bedingungen reflektieren, wird diese Kategorie bei den weiteren Klassifikationen der Überseeweine nicht mehr berücksichtigt.

Wird der Datensatz der 13 Parameter mit dem der 29 Variablen verglichen, dann werden sowohl bei der Kreuzvalidierung als auch bei der Klassifikation der unabhängigen Testdatensätze bessere Klassifikationsraten bei dem variablenreduzierten Datensatz festgestellt. Bei der

Kreuzvalidierung verbessert sich das Ergebnis um vier Weine und um zwei Weine bei den Testdatensätzen. Das Diskriminanzmodell auf der Basis von 13 Parametern erweist sich infolgedessen als geringfügig leistungsfähiger, jedoch können keine signifikanten Unterschiede beobachtet werden.

Die minimalen Verschiebungen der Diskriminanzmodelle der einzelnen Lerndatensätze hinsichtlich der Fehlklassifikationen und der signifikanten Parameter zeigen, dass die Gruppengröße einer Kategorie (Anzahl der Weine) für die Robustheit der Trennmodelle verantwortlich ist. Je höher die Anzahl der Weine einer Kategorie ist, desto geringere Differenzen sind bei den Resultaten der Klassifikationen und der signifikanten Parametern zu erwarten.

3.5.5 Klassifikation des Datensatzes der 137 Weine unter Nichtberücksichtigung der Isotopenverhältnisse $(D/H)_I$ und $(D/H)_{II}$

Das Isotopenverhältnis $\delta^{18}O$ ist nicht in den 13 signifikanten Analysenparametern des variablenreduzierten Datensatzes enthalten. Im Kapitel 3.5.2.1 wird eine hohe Korrelation zwischen den Isotopenverhältnissen $(D/H)_I$, $(D/H)_{II}$ und $\delta^{18}O$ des Gesamtdatensatzes beobachtet. Da der analytische Aufwand für die Bestimmung des Stabilisotopenverhältnisses $\delta^{18}O$ verglichen mit den Verhältnissen $(D/H)_{I+II}$ wesentlich geringer ist, wird nachfolgend die Möglichkeit untersucht, ob die Stabilisotopenverhältnisse $(D/H)_{I+II}$ durch $\delta^{18}O$ ersetzt werden können. Der Ausgangsdatsatz enthält somit 27 Parameter und 137 Weine.

3.5.5.1 Klassifikation mittels Resubstitution

Die Klassifikation dieses Datensatzes wurde analog zum vollständigen Datensatz mittels schrittweiser und Standarddiskriminanzanalyse überprüft, wobei Klassifizierungsraten von 98,5 % (schrittweise) bzw. 99,3 % (Standard) bei der Resubstitution erreicht werden. Als signifikant erweisen sich die gleichen Analysenparameter wie bei der Analyse des Gesamtdatensatzes mit Ausnahme der Gluconsäure. Die Variablen werden in Tabelle 3-23 im Kapitel 3.5.9 zusammen mit allen weiteren signifikanten Parametern der nachfolgend untersuchten Diskriminanzmodelle aufgeführt. Das Stabilisotopenverhältnis $\delta^{18}O$ ersetzt dabei die Isotopenverhältnisse des Deuteriums. Durch die Aufnahme der Gluconsäure in den reduzierten Datensatz verbessert sich die Klassifikationsrate auf 99,3 % und Abbildung 3-27 zeigt die Trennung der Weine nach ihren Herkunftsländern im zweidimensionalen Diskriminanzraum.

Eine Aufteilung der Weine nach ihren Herkunftsländern im zweidimensionalen Diskriminanzraum ist gut zu erkennen.

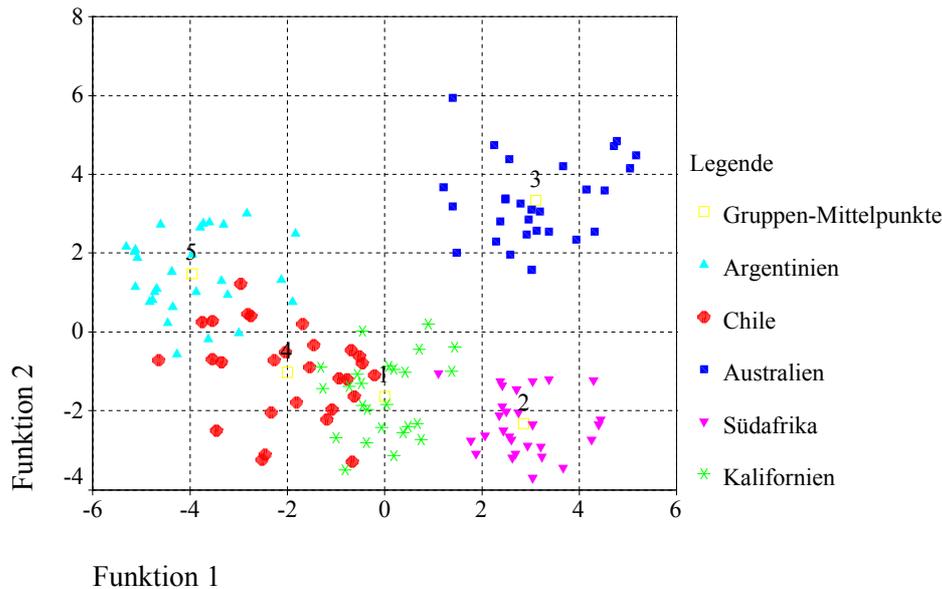


Abbildung 3-27. Darstellung der Herkunft der Überseeweine auf der Grundlage von 12 Variablen, wenn die Isotopenverhältnisse $(D/H)_{I+II}$ durch $\delta^{18}O$ ersetzt werden

Im Gegensatz zur Darstellung der Trennung mit den Stabilisotopenverhältnissen $(D/H)_{I+II}$ (Abbildung 3-25) überlagern sich teilweise die Punktwolken der argentinischen und chilenischen Weine. Auch verringert sich der Abstand zwischen den südafrikanischen und kalifornischen Weinen. Dagegen erscheinen sowohl die Punktwolke der australischen Weine nahezu unverändert, als auch die Überlagerungen der chilenischen mit den kalifornischen Weinen.

3.5.5.2 Test der Diskriminanzmodelle mit der „Leave one out“ Methode

Die Ergebnisse der Kreuzvalidierung sind in Tabelle 3-20 zu finden, wobei die Resultate der Diskriminanzanalyse Standard basierend auf 27 Parametern grün markiert, der schrittweisen bestehend aus 11 Parametern rot und der mit der Gluconsäure aus 12 Parametern schwarz gekennzeichnet werden.

Tabelle 3-20. Ergebnisse der Kreuzvalidierung wenn $(D/H)_{I+II}$ durch $\delta^{18}O$ ersetzt werden

	Kalifornien	Südafrika	Australien	Chile	Argentinien	korrekt
Kalifornien	22 25 25	1 -	-	2 -	-	22 25 25
Südafrika	-	28 27 28	1	-	-	28 27 28
Australien	-	-	28 28 28	-	-	28 28 28
Chile	2 2 2	-	-	25 25 26	1 1 -	25 25 26
Argentinien	-	-	-	1	27 28 28	27 28 28
Gesamt in %						94,9 97,8 98,5

Grün – Standarddiskriminanzanalyse - 27 Parametern
 Rot – schrittweise Diskriminanzanalyse – 11 Parameter
 Schwarz – Standarddiskriminanzanalyse - 12 Parameter

Die Fehlklassifikationen treten wie bei der Analyse mit den Stabilisotopenverhältnissen $(D/H)_{I+II}$ insbesondere zwischen Weinen aus Chile und Kalifornien, aber auch zwischen Argentinien und Chile auf. Zusätzlich wird ein Wein aus Südafrika zu Australien falsch zugeordnet sowie ein kalifornischer zu Südafrika.

Mit einer Klassifikationsrate von 94,9 % bei der Kreuzvalidierung kann das Diskriminanzmodell bestehend aus 27 Parameter (Standard), das bei der Resubstitution ein Rate von 99,3 % aufweist, bestätigt werden. Der Differenz zwischen beiden Ergebnissen entsprechen sechs Weinproben.

Das Trennmodell des variablenreduzierten Datensatzes weist bei der Kreuzvalidierung eine Rate von 97,8 % gegenüber 98,5 % bei der Resubstitution auf. 97,8 % weisen auf drei sowie 98,5 % auf zwei falsch zugeordnete Weine hin. Wenn zu dem reduzierten Variablensatz die Gluconsäure hinzugefügt wird, erhöht sich die Klassifikationsrate auf 98,5 % mit 135 korrekt zugeordneten Weinen bei der Kreuzvalidierung und auf 99,3 % bei der Resubstitution. Das leistungsfähigste Diskriminanzmodell besteht demzufolge aus 12 Parametern und wird nachfolgend mit der „hold out“ Methode überprüft.

3.5.5.3 Test des Diskriminanzmodells mit der „Hold out“ Methode

Das Diskriminanzmodell auf der Grundlage der 12 Variablen wird mit den identischen Testdatensätzen wie der Ausgangsdatsatz, der die Isotopenverhältnisse $(D/H)_{I+II}$ enthält, überprüft.

In der Tabelle 3-21 sind die Ergebnisse der Klassifikation der Testdatensätze A, B und C zusammengefasst.

Tabelle 3-21. Klassifikation der Testdatensätze A, B und C auf der Grundlage von 12 Variablen, wenn $(D/H)_{I+II}$ durch $\delta^{18}O$ ersetzt werden

	Kalifornien			Südafrika			Australien			Chile			Argentinien			korrekt		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Kalifornien	3	3	2	-	-	-	-	-	-	-	-	1*	-	-	-	3	3	2*
Südafrika	1	-	-	2	3	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	3	3
Australien	-	-	-	-	-	-	3	3	3	-	-	-	-	-	-	3	3	3
Chile	-	1	-	-	-	-	-	-	-	3	2	3	-	-	-	3	2	3
Argentinien	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	3	3	3	3	3
Gesamt																14	14	14
In %																93,3	93,3	93,3

Bei allen drei Testdatensätzen werden 14 Weine (93,3%) korrekt klassifiziert. Die Ergebnisse sind für die Datensätze A und B identisch mit denen der schrittweisen Diskriminanzanalyse, die die Stabilisotopenverhältnisse $(D/H)_{I+II}$ enthalten. Beim Datensatz C verringert sich jedoch die Anzahl der korrekt zugeordneten Weine von 15 auf 14.

Die Ergebnisse der Resubstitution des Lerndatensatzes A mit einer Rate von 98,5 % sowie der Lerndatensätze B und C mit 99,5 % sind nahezu gleich mit den Lerndatensätzen basierend auf 13 Parameter, in denen die Isotopenverhältnisse des Deuteriums vorkommen. Nur vom Lerndatensatz A wird durch den Austausch der Stabilisotopenverhältnisse des Deuterium mit dem des Sauerstoffs ein Wein zusätzlich fehlklassifiziert.

3.5.5.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Klassifikation ohne die Isotopenverhältnisse $(D/H)_{I+II}$

Wenn die Stabilisotopenverhältnisse des Deuteriums durch das des Sauerstoffs ersetzt werden, werden vergleichbare Klassifikationsresultate erhalten. Das Diskriminanzmodell bestehend aus 12 Analysenparametern konnte mit Raten von 98,5 % bei der Kreuzvalidierung und von 93,3% der unabhängigen Testdatensätze A, B und C erfolgreich überprüft werden.

Das Isotopenverhältnis $(D/H)_I$ ist im Vergleich zu $\delta^{18}O$ signifikanter für die Separation nach Herkunftsländern. Dieses Ergebnis zeigt schon im Vorfeld der Variablenreduktion die Varianzanalyse und grafisch der Boxplot. Dennoch wird mit Hilfe der 11 zusätzlichen Parameter ein Diskriminanzmodell mit nahezu der gleichen Leistungsfähigkeit erstellt.

Im Hinblick auf Kosten und Zeit der NMR – Analyse können die Stabilisotopenverhältnisse $(D/H)_{I+II}$ durch das Isotopenverhältnis $\delta^{18}O$ ersetzt werden unter Berücksichtigung minimal verringerter Klassifikationsergebnisse.

3.5.6 Klassifikation der Rotweine

Die 88 Rotweine des vollständigen Datensatzes werden separat klassifiziert, um mögliche Unterschiede, die durch die Art des Weines hervorgerufen werden, zu finden. Gleichzeitig soll die Bedeutung der Anthocyane innerhalb des Trennmodells untersucht werden.

Die schrittweise Diskriminanzanalyse wird demzufolge mit einem Datensatz von 33 Parametern und 88 Rotweinproben durchgeführt. Auf der Grundlage von 10 Analysenparametern werden 98,9 % der Rotweine nach ihren Herkunftsländern korrekt klassifiziert. Damit wird ein Wein falsch zugeordnet. Bei der Kreuzvalidierung werden 84 Weine korrekt klassifiziert und so eine Rate von 95,5 % erreicht. Die Farbstoffe, charakterisiert durch die Gruppe der

Anthocyane, werden bei der Variablenreduktion eliminiert und haben deshalb keinen signifikanten Einfluss auf das vorliegende Trennmodell.

Aufgrund der verringerten Anzahl der Proben wurde das Modell mit einem unabhängigen Testdatensatz von je 2 Weinen pro Herkunftsland überprüft, deren Probennummern in Tabelle 3-22 aufgeführt sind.

Tabelle 3-22. Probennummern der Rotweine der Testdatensätze A und B

Land	Datensatz A		Datensatz B	
Kalifornien	85	96	93	107
Südafrika	112	122	121	131
Australien	30	48	35	55
Chile	62	82	68	73
Argentinien	11	17	2	27

Vom Testdatensatz A werden neun und vom Datensatz B zehn Weine korrekt klassifiziert.

Die Abbildung 3-28 zeigt die Darstellung der Rotweine bei der Überprüfung des Diskriminanzmodells am Beispiel des Testdatensatzes A.

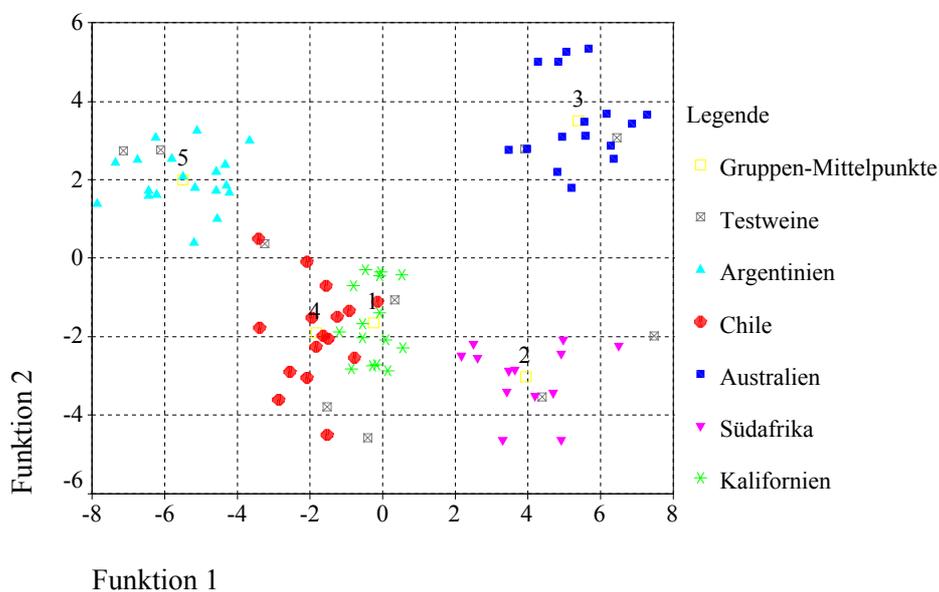


Abbildung 3-28. Darstellung der Herkunft der Rotweine im zweidimensionalen Diskriminanzraum am Beispiel des Testdatensatzes B (schrittweise)

Im Vergleich zu den Darstellungen des Gesamtdatensatzes sind die Punktwolken der Weine der betrachteten Länder räumlich in der gleichen Weise angeordnet. Wie bei allen vorherigen

Abbildungen der Diskriminanzfunktionen überlagern sich auch bei den Rotweinen die Proben aus Chile mit denen aus Kalifornien. Die für das Trennmodell relevanten zehn Parameter sind in der Tabelle 3-23 bei der Zusammenstellung der signifikanten Parameter zu finden. Insgesamt sind acht der zehn Komponenten identisch mit denen des vollständigen Datensatzes. Zu den signifikanten Parametern gehören weiterhin die Shikimisäure und der Invertzucker, die jedoch nur im Diskriminanzmodell der Rotweine enthalten sind.

Insgesamt konnte die Klassifikation der Rotweine anhand von zehn Parameter mittels Kreuzvalidierung und mit unabhängigen Testdatensätzen erfolgreich überprüft werden. Aufgrund der verringerten Anzahl von Proben wird auf die Standarddiskriminanzanalyse verzichtet, da eine Verzerrung der Ergebnisse der Resubstitution und der Kreuzvalidierung erwartet wird. In diesem Zusammenhang soll auch auf die Resultate des vollständigen und des um die Isotopenverhältnisse $(D/H)_{I+II}$ verringerten Datensatzes hingewiesen werden, bei denen die variablenreduzierten Datensätze die überlegenden Diskriminanzmodelle lieferten.

Wenn die Diskriminanzanalyse zusätzlich mit den biogenen Aminen durchgeführt wird, erweisen sich Ethanolamin und 2-Phenylethylamin sowie Butandiol und Weinsäure als signifikant und ersetzen Kalium, Sulfat und Invertzucker im vorherigen Modell. Mit diesen Parametern wurden 100 % der 88 Rotweine sowohl bei der Resubstitution als auch bei der Kreuzvalidierung korrekt klassifiziert. Dieses Diskriminanzmodell eignet sich jedoch nicht für die Langzeitstabilität aufgrund des sekundären Charakters der biogenen Amine, weist aber wie im Fall der diskutierten Stabilisotopenverhältnisse des Deuterium und Sauerstoffs auf die Variabilität der Diskriminanzmodelle hin.

3.5.7 Klassifikation der Weißweine

Der untersuchte Datensatz enthält lediglich 47 Weißweine. Bei der schrittweisen Diskriminanzanalyse der 29 Parameter werden bei der Resubstitution 44 Weine und bei der Kreuzvalidierung 39 Weine korrekt zugeordnet. Dabei wird die Anzahl der Variablen auf sechs reduziert. Die Parameter sind in der Tabelle 3-23 aufgeführt, wobei Alkohol und Magnesium neben den Stabilisotopenverhältnissen $(D/H)_{I+II}$, dem Chlorid und der Gluconsäure in das Trennmodell einfließen. Die Abbildung 3-29 zeigt die Klassifizierung der Weißweine im zweidimensionalen Diskriminanzraum.

Die Gruppierung der Weißweine der einzelnen Länder entspricht wie die der Rotweine der Abbildung des vollständigen Datensatzes mit Überschneidungen der Proben aus Chile und Kalifornien.

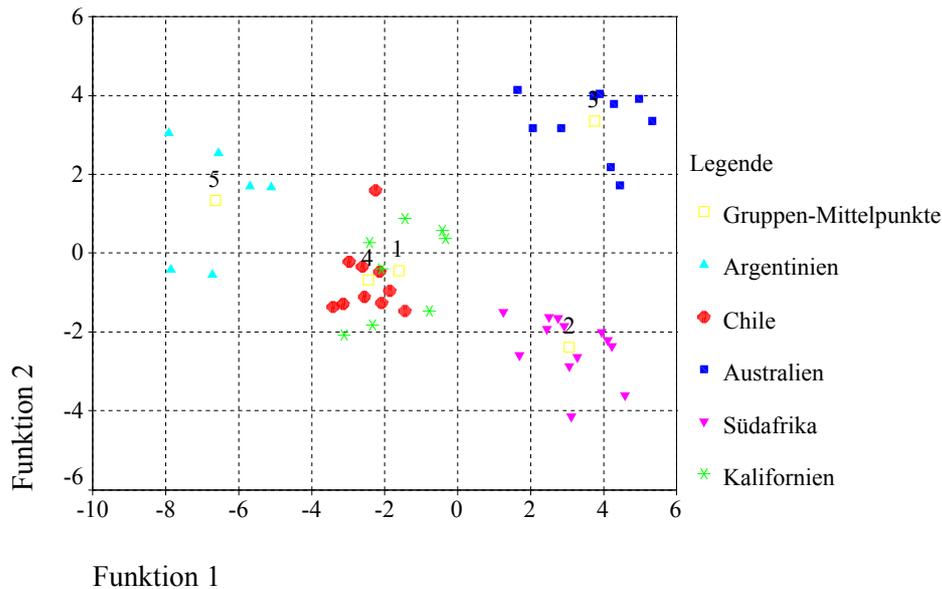


Abbildung 3-29. Darstellung der Herkunft der Weißweine im zweidimensionalen Diskriminanzraum (schrittweise)

Aufgrund der geringen Anzahl der Weine pro Herkunftsland wird an dieser Stelle auf eine statistisch zu erwartende Unsicherheit bezüglich der Auswahl der Variablen sowie der Stabilität des Trennmodells hingewiesen, und deshalb wird auf eine Überprüfung dieses Modells mit einem unabhängigen Testdatensatz verzichtet. Festzuhalten bleibt, dass die Möglichkeit eines Diskriminanzmodells speziell für Weißweine bei der Anwendung einer höheren Anzahl von Weißweinen pro Land gegeben ist.

3.5.8 Zusammenfassung der Fehlklassifikationen

Obwohl die einzelnen Klassifikationen zu sehr guten Ergebnissen führen, treten wiederholt Fehlentscheidungen insbesondere zwischen chilenischen und kalifornischen Weinen auf.

Die Frage zu welchem Herkunftsland ein Wein zugeordnet wird, entscheidet sich mathematisch auf der Grundlage des quadrierten Mahalanobisabstandes, der als Distanzmaß zum Gruppenmittelpunkt fungiert. Der Wein wird zu dem Herkunftsland zugeordnet, zu dem der kleinste Abstand besteht. Bei den fehlklassifizierten Weinen unterscheiden sich die Distanzmaße der ersten und zweiten Gruppe in der Regel nur geringfügig. Allgemein werden zwischen den Herkunftsländern Kalifornien und Chile niedrigere Differenzen der Distanzmaße beobachtet als zwischen allen anderen Gruppen. Diese Tatsache deutet sich auch durch die Überlagerungen der Punktwolken in den vorgestellten Abbildungen im zweidimensionalen Diskriminanzraum an.

Insgesamt fallen sechs Weine auf, die wiederholt falsch zugeordnet werden. Zwei der drei auffälligen kalifornischen Weine (100, 107) sind die einzigen Vertreter des Unteranbaugebie-

tes Sonoma Country. Die fehlklassifizierten chilenischen Weine 58 und 78 entstammen aus einem Anbaugebiet, Maule, jedoch sind insgesamt acht Weine aus dieser Region im Datensatz vertreten. Der dritte und gleichzeitig am häufigsten fehlklassifizierte chilenische Wein mit der Probennummer 69 kommt als einziger Vertreter aus dem Anbaugebiet Coquimbo, welches das nördlichste der betrachteten chilenischen Gebiete repräsentiert. Möglicherweise führen die Klimabedingungen und Bodenverhältnisse dieser Anbaugebiete zu chemischen Parametern, die dem jeweils anderen Land ähnlicher sind bzw. dicht an der Entscheidungsgrenze liegen und deshalb wiederholt zu Fehlentscheidungen führen. Da die Weine Handelsproben sind, können auch falsch etikettierte Weine, Mischweine verschiedener Herkunftsländer und Weine anderer Länder nicht ausgeschlossen werden.

3.5.9 Zusammenfassung der signifikanten Parameter

Der Datensatz der Überseeweine konnte ausgehend von 66 Parametern für alle Weine und 75 für Rotweine durch die Korrelations- und Varianzanalyse auf 36 reduziert werden.

Die Trennmodelle der schrittweisen Diskriminanzanalyse des vollständigen Datensatzes, des Datensatzes ohne die Stabilisotopenverhältnisse des Wasserstoff/Deuteriums und die Datensätze der Rot- und der Weißweine lassen sich anhand von 18 Variablen zusammenfassen. Diese signifikanten Parameter repräsentiert Tabelle 3-23.

Tabelle 3-23. Zusammenfassung der 18 signifikanten Analysenparameter der vorgestellten Diskriminanzmodelle der Überseeweine

	D/H _I	Chlorid	Natrium	Gesamtextrakt	Nitrat	Gesamtsäure	D/H _{II}	1-Propanol	Sulfat	Kalium	Gluconsäure	Butandiol	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	Shikimisäure	Alkohol	Magnesium	Invertzucker	Gesamtanzahl	
Gesamtdatensatz	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x							13
Gesamtdatensatz ohne (D/H) _{I+II}		x	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x						11
Rotweine	x	x	x		x	x		x	x	x					x				x	10
Weißweine	x	x					x				x					x	x			6

Zu den signifikanten Variablen gehören die Stabilisotopenverhältnisse, insbesondere der Parameter $(D/H)_I$ oder alternativ $\delta^{18}O$, der in allen Modellen enthalten ist, sowie D/H_{II} und $\delta^{13}C$, die in zwei Modellen vorkommen. Als zweitwichtigster Trennfaktor erweist sich das Chlorid, das ebenfalls in jedem Diskriminanzmodell angewendet wird. Zu den für die Separation wichtigen anorganischen Parametern gehören weiterhin Kalium, Natrium, Nitrat und Sulfat, die im vollständigen Datensatz und bei den Rotweinen vertreten sind, sowie das Magnesium, das bei den Weißweinen enthalten ist. Die Variablen Gesamtextrakt, Gesamtsäure, Alkohol, Invertzucker, Shikimisäure und Gluconsäure werden der Kategorie der allgemeinen Parameter zugeordnet sowie das 1-Propanol zu den flüchtigen Verbindungen.

Obwohl visuell die Boxplots und auch die Varianzanalyse Unterschiede bei den Variablen der biogenen Amine, der Anthocyane und der flüchtigen Verbindungen zeigen, stellen sich diese Kategorien im Zusammenhang mit der Klassifikation nach den Herkunftsländern mit Ausnahme des 1-Propanols als nicht signifikant heraus. Die biogenen Amine können zwar das Diskriminanzmodell der Rotweine verbessern, aber sie reflektieren die hygienischen Bedingungen während der Weinbereitung und die Technologie und so die sekundären Einflüsse. Gleichzeitig illustriert diese Tatsache wie auch das Einsetzen des Stabilisotopenverhältnisses des Sauerstoffs für das Deuterium die Austauschmöglichkeit der einzelnen Variablen im Diskriminanzmodell unter Hinnahme minimal verringerter Klassifikationsergebnisse. Demzufolge besteht die Möglichkeit, dass auch alle weiteren, nicht in der Tabelle 3-23 aufgeführten Verbindungen einen Beitrag zur Herkunftsunterscheidung leisten, wenn einzelne oder mehrere der signifikanten Variablen nicht im Datensatz enthalten sind. Für die betrachteten Datensätze bilden jedoch die vorgestellten Parameter die leistungsfähigsten Diskriminanzmodelle.

3.6 Bewertung der Osteuropaweine

Der Datensatz der osteuropäischen Weine wird mit den gleichen statistischen Verfahren ausgewertet wie der Datensatz der vorgestellten Überseeweine. Da die Vorgehensweise der Variablenreduktion bei den Überseeweinen ausführlich erläutert wurde, werden für die osteuropäischen Weine ausschließlich die Besonderheiten dieser Proben und die erfolgversprechendsten Klassifikationsergebnisse vorgestellt. Im Gegensatz zu den Überseeweinen ist der Datensatz der Osteuropaweine unvollständig, da teilweise nicht ausreichend Probematerial zur Verfügung stand.

Im Unterschied zu den Überseeweinen wurden zusätzlich die Stabilisotopenverhältnisse des Wasserstoff/Deuteriums und des Kohlenstoffs nach der Nachvergärung analysiert, da im osteuropäischen Datensatz zuckerreiche Weine mit Konzentrationen größer 20 g/l enthalten sind [Fauhl 2003]. Die Isotopenverhältnisse des Deuteriums und des Kohlenstoffs sollten vor und nach der Nachvergärung annähernd gleich sein. Andernfalls kann die Verschiebung der Isotopenverhältnisse aus einer unerlaubten Zuckering resultieren, und grobe Verfälschungen können auf diese Weise identifiziert werden. Die Isotopendaten nach der Nachvergärung werden nachfolgend mit B Ethanol (D/H)_I, B Ethanol (D/H)_{II} und B Ethanol $\delta^{13}\text{C}$ bezeichnet. Die Isotopenverhältnisse vor der Nachvergärung werden mit A Ethanol (D/H)_I, A Ethanol (D/H)_{II} und A Ethanol $\delta^{13}\text{C}$ gekennzeichnet.

3.6.1 Korrelation

3.6.1.1 Stabilisotopenverhältnisse

Im Vorfeld der Diskriminanzanalyse werden die Korrelationen aller analysierten Stabilisotopendaten ermittelt und auszugsweise grafisch in der Abbildung 3-30 gezeigt.

Im Unterschied zu den Überseeweinen werden bei den osteuropäischen Proben zwischen den analysierten Isotopenverhältnissen Wasserstoff/Deuterium und Sauerstoff keine erhöhten Korrelationen (Überseeweine $r \geq 0,75$) gefunden. Während die in der Abbildung dargestellte Korrelation des Stabilisotopenverhältnisses A Ethanol (D/H)_I – A Ethanol $\delta^{13}\text{C}$ mit $r = 0,50$ etwas höher als die der Überseeweine mit $r = 0,32$ ist, verringern sich bei den Osteuropaweine die Korrelationen A Ethanol (D/H)_I – A Ethanol (D/H)_{II} mit $r = 0,30$ und A Ethanol (D/H)_I - $\delta^{18}\text{O}$ mit $r = 0,43$.

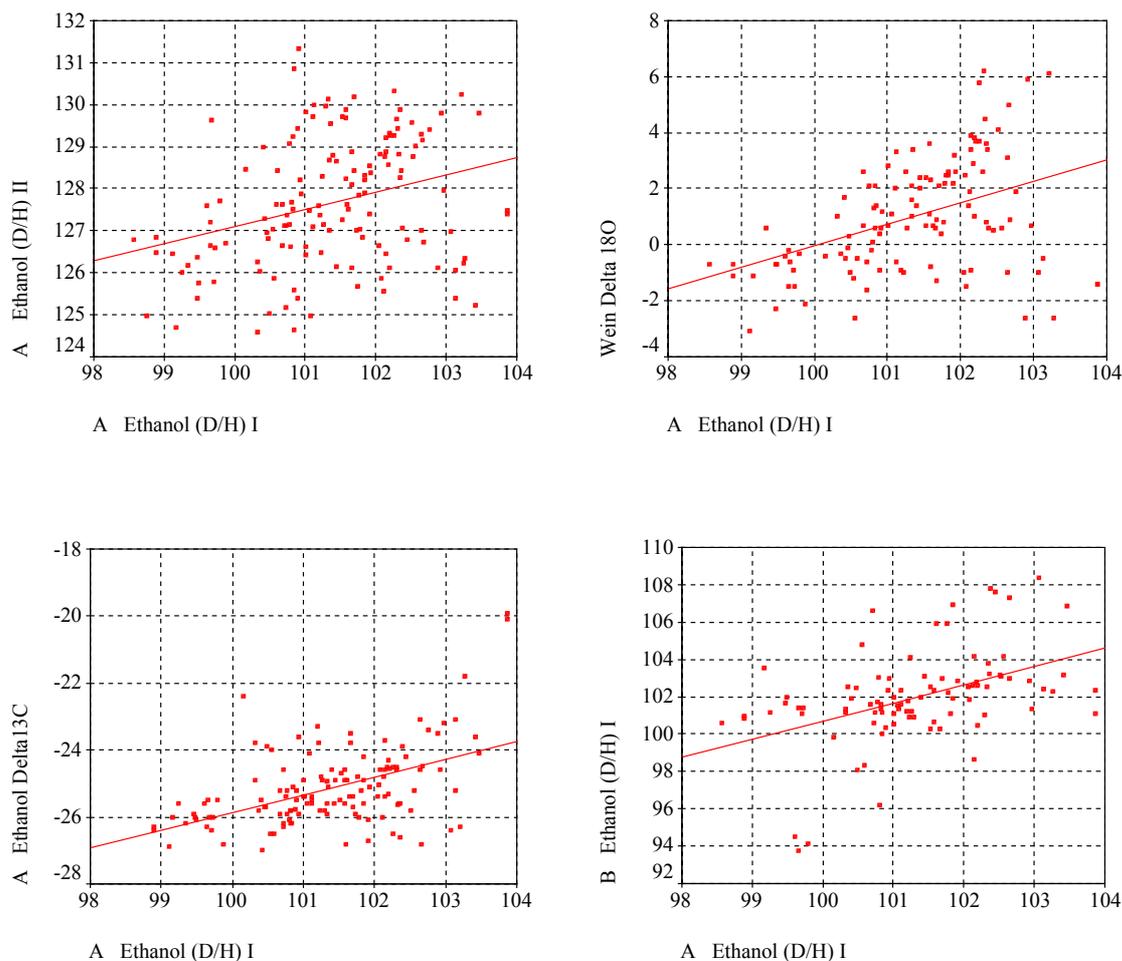


Abbildung 3-30. Korrelationen der Stabilisotopenverhältnisse – A Ethanol (D/H)_I – A Ethanol (D/H)_{II}, A Ethanol (D/H)_I – $\delta^{18}\text{O}$, A Ethanol (D/H)_I – A Ethanol $\delta^{13}\text{C}$, A Ethanol (D/H)_I – B Ethanol (D/H)_I

Da die Isotopenverhältnisse vor und nach der Nachvergärung annähernd gleich sein sollten, werden für die Korrelationen hohe lineare Zusammenhänge zwischen den Isotopendaten vor und nach der Nachvergärung erwartet. Bei den analysierten Weinen wird jedoch eine geringe Korrelation ($r = 0,45$) der Variablen A Ethanol (D/H)_I und B Ethanol (D/H)_I beobachtet. Der Verdacht einer unerlaubten Zuckering für einen Teil der Weine wird durch die hohe Streuung der Isotopendaten A Ethanol (D/H)_I - B Ethanol (D/H)_I erhärtet, wie der obigen Abbildung 3-30 zu entnehmen ist.

Insgesamt können aufgrund der Korrelationsanalyse keine Variablen der Stabilisotopenverhältnisse eliminiert werden.

3.6.1.2 Anorganische Verbindungen

Bei den Seltenen Erden der Osteuropaweine werden innerhalb dieser Elementgruppe vergleichbare, hohe lineare Zusammenhänge wie bei dem Datensatz der Überseeweine beobachtet. Die Korrelationen der Elemente Yttrium – Dysprosium und Yttrium – Neodym werden

stellvertretend für alle linearen Zusammenhänge der Lanthanide in der Abbildung 3-31 präsentiert.

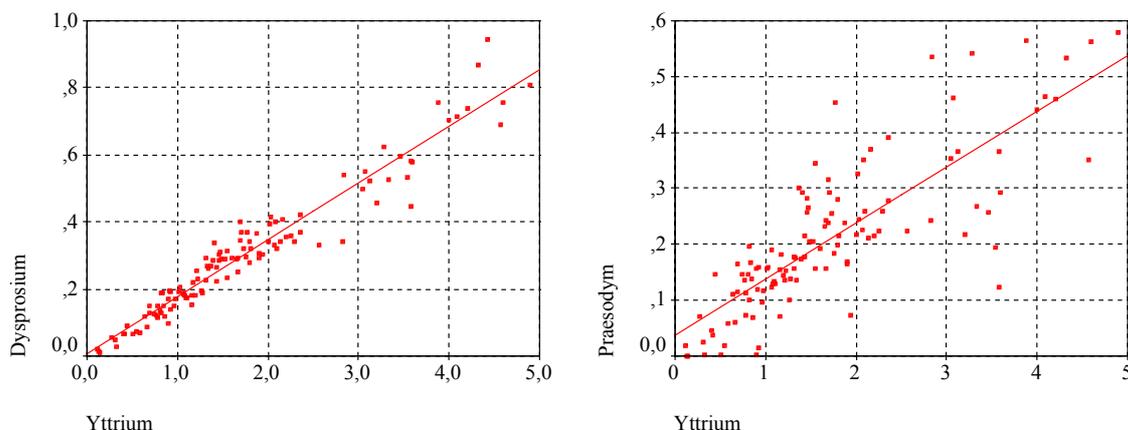


Abbildung 3-31. Korrelationen der Seltenen Erdelemente Yttrium – Dysprosium und Yttrium - Praesodym der Osteuropaweine

Obwohl insgesamt zwischen allen Elementen erhöhte Korrelationen festgestellt werden, ergeben sich außerdem zwei Gruppen hoch korrelierter Elemente mit Korrelationskoeffizienten $r \geq 0,85$. Die Abbildung Yttrium – Dysprosium illustriert die linearen Zusammenhänge innerhalb einer Gruppe und die Yttrium – Praesodym die zwischen den Gruppen. Übereinstimmend mit den Ergebnisse der Überseeweine wird die erste Gruppe durch die Lanthanide Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu gebildet und repräsentiert die sogenannten „schweren Ytter - Erden“. In der zweiten Gruppe bestehend aus Ce, Pr, Sm, Eu und Gd werden demgegenüber die „leichten Cer - Erden“ zusammengefasst, so dass für beide Gruppen jeweils einige Vertreter für die Diskriminanzanalyse ausgewählt werden.

Bei den allgemeinen Parametern werden analog zu den Überseeweinen hohe Korrelationen zwischen dem Invertzucker und der Glucose ($r = 0,99$), dem Invertzucker und der Fructose ($r = 0,98$) sowie der Glucose und der Fructose ($r = 0,96$) verzeichnet.

3.6.2 Ergebnisse der ersten Variablenreduktion

Aus den Ergebnissen der Korrelations- und der Varianzanalysen werden die in Tabelle 3-24 dargestellten Parameter aus dem vollständigen Datensatz der 63 Variablen für die Diskriminanzanalyse ausgewählt. Die Parameter werden nach Kategorien sortiert und zusammen mit dem Entscheidungskriterium der Varianzanalyse, dem F' – Wert, aufgeführt.

Tabelle 3-24. Analysenparameter der Osteuropaweine zur Klassifikation mittels Diskriminanzanalyse

Kategorie	Nr.	Parameter	F'-Wert	Nr.	Parameter	F'-Wert
Stabilisotopen- verhältnisse	1	A Ethanol (D/H) _I	22,0	2	A Ethanol (D/H) _{II}	6,1
	3	$\delta^{18}O$ Wein ¹	26,4	4	A $\delta^{13}C$ Ethanol	21,1
	5	B Ethanol (D/H) _I	23,4	6	B Ethanol (D/H) _{II}	11,7
Anorganische Parameter	7	Kalium	4,8	8	Natrium	20,1
	9	Calcium	11,7	10	Yttrium	16,2
	11	Cer	6,0	12	Neodym	5,6
	13	Europium	8,7	14	Terbium	4,5
	15	Erbium	15,8	16	Ytterbium	15,3
	17	Phosphat	9,9			
Allgemeine Parameter	18	Alkohol	6,9	19	<i>Invertzucker</i> ¹	3,9
	20	Freie SO ₂	12,5	21	Gesamtsäure	12,0
	22	L-Äpfelsäure	11,9	23	<i>Alkalität</i> ¹	5,9
	24	Butandiol	6,5			
Biogene Amine	25	Ethanolamin	6,1	26	2-Phenylethylamin	28,9
	27	Histamin	2,6	28	Putrescin	4,9
	29	Tyramin	4,4	30	Cadaverin	6,7
	31	Ethylamin	7,7	32	Tyramin	5,4

¹ Daten dieser Variablen wurden zur Verteilungsanpassung nicht logarithmiert im Gegensatz zu allen übrigen Parametern

Insgesamt werden 32 Parameter aus den Kategorien der Stabilisotopenverhältnisse, der anorganischen Komponenten, der allgemeinen Verbindungen und der biogenen Aminen ausgewählt. Zur Anpassung an die Normalverteilung als Voraussetzung für die Varianz- und die Diskriminanzanalyse wurden die Parameter, die kursiv dargestellt sind, nicht transformiert, während alle übrigen logarithmiert wurden.

Der vollständige Datensatz der Osteuropaweine für die Diskriminanzanalyse setzt sich somit aus 32 Analysenparametern und 134 Weinen zusammen. Durch die Reduzierung der Anzahl der Parameter erhöht sich folglich die Anzahl der vollständigen Datensätze der Einzelproben und ist, aufgeschlüsselt nach den Herkunftsländern der Tabelle 3-25 zu entnehmen.

Tabelle 3-25. Anzahl der vollständigen Daten der Osteuropaweine für die Diskriminanzanalyse

Herkunftsland	Gesamtanzahl	32 Variablen – vollständig *
Bulgarien	37	11
Rumänien	26	18
Ungarn	33	16
Mazedonien	28	14
Moldawien	10	1
Summe	134	70

* Daten der Weine sind im Anhang II Teil A zu finden

Die Anzahl der vollständigen Daten bei 134 analysierten Weinen beträgt mit 70 Weinen ca. die Hälfte des Gesamtdatensatzes.

3.6.3 Klassifikation des vollständigen Datensatzes mittels Diskriminanzanalyse

Für die Diskriminanzanalyse werden die fehlenden Analysenwerte eines Weines durch die jeweiligen Gruppenmittelwerte des entsprechenden Parameters ersetzt. Durch die Mittelwertbildung erhöht sich das Risiko, dass die Klassifizierungsergebnisse durch verfälschte Parameter verzerrt werden. Die Eingangsinformation für die Berechnung der Diskriminanzmodelle wird insgesamt durch den lückenhaften Datensatz verringert.

Anhand der Isotopenverhältnisse $(D/H)_I$ vor und nach der Nachvergärung stehen 30 Weine (markiert im Anhang II Teil A) unter dem Verdacht einer unerlaubten Zuckering, da eine Abweichung beider Isotopendaten von maximal 2 ppm toleriert wird [Fauhl 2003]. Diese Weine werden jedoch nicht aus dem Datensatz eliminiert, da ihre Anzahl im Verhältnis zum Gesamtdatensatz relativ hoch ist. Das Separationspotential der chemischen Parameter soll an realen, dem Verbraucher zur Verfügung stehenden Proben getestet werden und nicht an vorausgewählten Proben. Außerdem würde eine Verkleinerung des Datensatzes um 30 Weine die im Kapitel 2.2.2.2 beschriebene Voraussetzung der Diskriminanzanalyse verletzen, die verlangt, dass die Gruppengröße nicht kleiner als die Anzahl der Variablen sein soll.

Das beste Diskriminanzmodell wird bei der schrittweise durchgeführten Diskriminanzanalyse aller 32 Parameter erhalten, wobei sich 15 Variablen als signifikant für die Separation herausstellen. Dabei wurden alle Parameter auf ihre Trennfähigkeit untersucht, unabhängig von ihrem natürlichen oder oenologischen Ursprung. Dieses Modell soll nachfolgend vorgestellt werden.

Die Trennung der Osteuropaweine nach ihren Herkunftsländern im zweidimensionalen Diskriminanzraum anhand dieser 15 Parameter wird graphisch durch die Abbildung 3-32 illustriert.

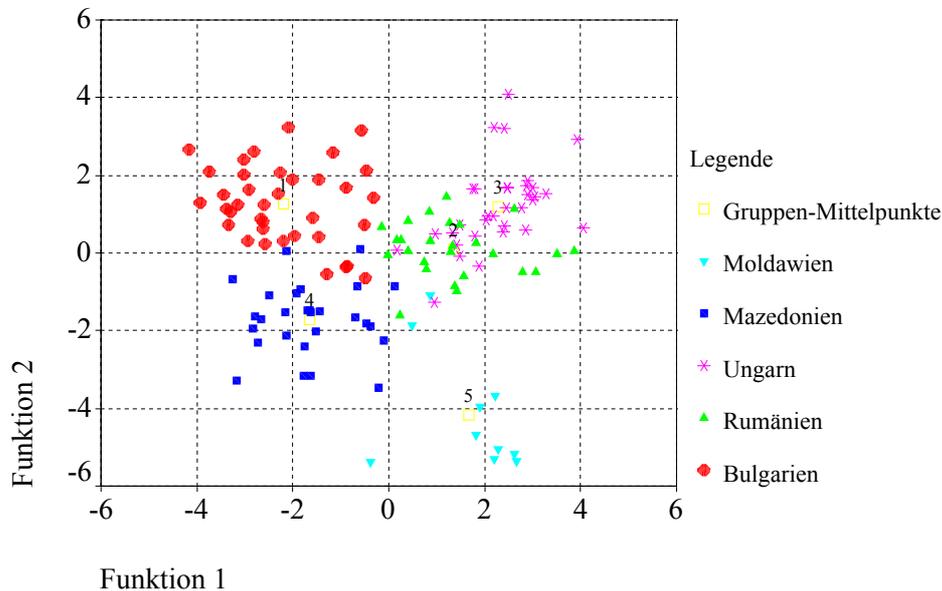


Abbildung 3-32. Darstellung der Herkunft der Osteuropaweine im zweidimensionalen Diskriminanzraum anhand von 15 Variablen

In dieser und der nachfolgenden Abbildung 3-33 der Osteuropaweine werden die Proben aus Bulgarien rot, die aus Rumänien grün, aus Ungarn violett und Mazedonien dunkelblau sowie aus Moldawien hellblau gekennzeichnet. Die Gruppenmittelpunkte sind gelb markiert und nummeriert (1-5). Eine Trennung der Punktwolken in ihre jeweiligen Herkunftsländer ist anhand der grafischen Darstellung zu erkennen und Überlagerungen werden insbesondere zwischen ungarischen und rumänischen Proben und außerdem zwischen Bulgarien und Mazedonien beobachtet.

Die Klassifikation der Osteuropaweine wird in der gleichen Weise wie die der Überseeweine mit Hilfe der Resubstitution und der Kreuzvalidierung durchgeführt. Weiterhin wird das Diskriminanzmodell mit einem unabhängigen Testdatensatz bestehend aus 10 Weinen, mit je zwei Proben pro Herkunftsland überprüft. Der unabhängige Testdatensatz wurde zeitlich nach dem Datensatz der übrigen Osteuropaweine analysiert, und diese Weine fließen nicht in die Berechnung des Trennmodells und der Überprüfung mittels Resubstitution und Kreuzvalidierung ein. Alle 32 Parameter der Testweine wurden dabei vollständig analysiert und die Analysenwerte des Testdatensatzes sind im Anhang II Teil B zu finden. Der Datensatz der Osteuropaweine, der zur Aufstellung des Trennmodells verwendet wurde, ist im Anhang II Teil A zu finden und wird nachfolgend als Lerndatensatz bezeichnet.

Die Ergebnisse der Klassifikationen der Osteuropaweine sind in Tabelle 3-26 zu finden. Die Resultate der Resubstitution werden rot, die der Kreuzvalidierung grün und die des unabhängigen Testdatensatzes grau gekennzeichnet.

Tabelle 3-26. Klassifikation der Osteuropaweine anhand von 15 Variablen – Resubstitution (rot), Kreuzvalidierung (grün), Testdatensatz (grau)

	Bulgarien		Rumänien			Ungarn			Mazedonien			Moldawien			korrekt		
Bulgarien	36	35	2	-	1	-	-	-	-	1	1	-	-	-	36	35	2
Rumänien	-	-	25	24	0	1	2	2	-	-	-	-	-	-	25	24	0
Ungarn	-	-	-	2	3	-	31	30	2	-	-	-	-	-	31	30	2
Mazedonien	1	1	-	-	-	-	-	-	27	27	2	-	-	-	27	27	2
Moldawien	-	-	-	1	2	1	-	-	-	-	-	9	8	1	9	8	1
Gesamt															128	124	7
In %															95,5	92,5	70,0

Anhand von 15 Variablen, aufgeführt in Tabelle 3-28, werden bei der Resubstitution 128 von 134 osteuropäischen Weinen korrekt klassifiziert, was einer Rate von 95,5 % entspricht. Das Ergebnis der Kreuzvalidierung mit einer Rate von 92,5 % und somit 10 Fehlklassifizierungen, bestätigt das aufgestellte Diskriminanzmodell. Von dem unabhängigen Testdatensatz werden insgesamt 7 von 10 Proben korrekt zugeordnet, infolgedessen wird lediglich eine Klassifikationsrate von 70 % erreicht. Die ermittelten Fehlklassifizierungen treten hauptsächlich zwischen den Weinen der Länder Bulgarien und Mazedonien sowie zwischen Ungarn und Rumänien, aber auch zwischen Moldawien und Rumänien auf.

Auf einen weiteren Testdatensatz, der den Lerndatensatz der Osteuropaweine zusätzlich teilen würde, wird aufgrund der anfangs erwähnten fehlenden Analysenwerte verzichtet. Der Informationsgehalt würde sonst noch weiter abnehmen. Die Ergebnisse des unabhängigen Testdatensatzes zeigen, dass aber die Weine aus Bulgarien, Ungarn und Mazedonien komplett und aus Moldawien teilweise mit dem aufgestellten Diskriminanzmodell zugeordnet werden können. Die Klassifikationsrate mit 70 % fällt relativ gering aus, jedoch beschränkt sich der Testdatensatz lediglich auf 10 Proben.

Die signifikanten 15 Variablen, aus denen das Trennmodell berechnet wird, werden im Kapitel 3.6.5 im Zusammenhang mit den signifikanten Parametern aller aufgestellten Diskriminanzmodelle der Osteuropaweine interpretiert.

3.6.4 Klassifikation der Osteuropaweine mittels Diskriminanzanalyse ohne die biogenen Amine und die Isotopenverhältnisse nach der Nachvergärung

Im vorherigen Modell sind die Parameter der biogenen Amine und die Isotopendaten der Nachvergärung enthalten, die auf die Art der Weinbereitung zurückzuführen sind. Nachfolgend wird deshalb die Separationsfähigkeit der Analysenparameter ohne diese Variablen untersucht.

Der vollständige Datensatz der 32 Variablen wird auf 22 Parameter reduziert, und die Klassifikation wird mit der schrittweisen Diskriminanzanalyse wiederholt.

Der Datensatz der 22 Parameter wird dabei auf insgesamt 12 Variablen reduziert und das Ergebnis der ersten beiden Diskriminanzfunktionen illustriert die Abbildung 3-33.

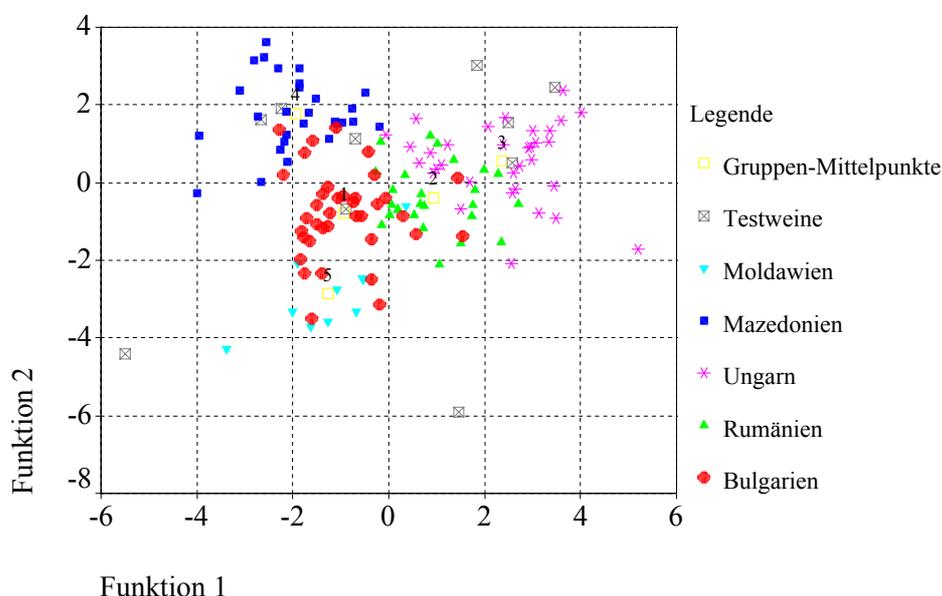


Abbildung 3-33. Darstellung der Herkunft der Osteuropaweine im zweidimensionalen Diskriminanzraum, schrittweise Diskriminanzanalyse ohne biogene Amine und B Ethanol $(D/H)_{I+II}$ mit Testweinen

Zu den farbigen Punktwolken der fünf betrachteten osteuropäischen Länder werden auch die Testweine des unabhängigen Datensatzes, grau markiert, dargestellt. Die Weine der einzelnen Länder unterscheiden sich voneinander, jedoch nehmen im Vergleich zur vorherigen Abbildung 3-32 die Überlagerungen zwischen den Ländern zu. Die Punktwolke von keinem einzigen Herkunftsland erscheint separat im zweidimensionalen Diskriminanzraum. Während die Testweine von Bulgarien, Ungarn und Mazedonien innerhalb der Punktwolken des entsprechenden Landes zu finden sind, werden die rumänischen Weine bei den ungarischen zugeordnet und die moldawischen Weine erscheinen insgesamt weit von ihrem Gruppenmittelpunkt entfernt.

Die Klassifikationsergebnisse des reduzierten Datensatzes anhand der insgesamt vier zur Verfügung stehenden Diskriminanzfunktionen werden in der Tabelle 3-27 gezeigt.

Tabelle 3-27. Klassifikation der Osteuropaweine anhand von 12 Variablen – Resubstitution (rot), Kreuzvalidierung (grün), Testdatensatz (grau)

	Bulgarien		Rumänien			Ungarn			Mazedonien		Moldawien		korrekt					
Bulgarien	32	30	2	2	1	-	1	2	-	1	1	1	2	-	32	30	2	
Rumänien	2	3	-	21	19	0	1	2	2	1	1	-	1	1	-	21	19	0
Ungarn	-	1	-	3	3	-	30	29	2	-	-	-	-	-	-	30	29	2
Mazedonien	1	2	-	-	-	-	-	-	-	27	26	2	-	-	-	27	26	2
Moldawien	-	-	-	1	1	1	-	-	-	-	-	-	9	9	1	9	9	1
Gesamt																119	113	7
In %																88,8	84,3	70,0

Mit diesem Diskriminanzmodell verringert sich die Klassifikationsrate gegenüber dem vorherigen Modell auf 89 % (119 Weine) bei der Resubstitution und auf 84 % bei der Kreuzvalidierung (113 Weine). Das Ergebnis des unabhängigen Testdatensatzes dagegen ist identisch mit dem ersten Modell, basierend auf 15 Variablen.

Während sich die bulgarischen und rumänischen Weine mit allen vier weiteren Ländern überschneiden, werden bei den ungarischen Proben Überlagerungen zu Rumänien und Bulgarien sowie bei Mazedonien nur zu Bulgarien und bei Moldawien ausschließlich zu Rumänien beobachtet.

Die Klassifikationsraten der Resubstitution und der Kreuzvalidierung bestätigen das Diskriminanzmodell bestehend aus 12 Variablen. Insgesamt weist dieses Trennmodell im Vergleich zu dem vorherigen, bestehend aus 15 Variablen, ein um 9 (Resubstitution) bzw. 10 Weine (Kreuzvalidierung) vermindertes Klassifikationspotential auf.

3.6.5 Zusammenfassung der signifikanten Parameter der Osteuropaweine

Die beiden vorgestellten Diskriminanzmodelle basieren auf 15 bzw. 12 signifikanten Variablen, die in Tabelle 3-28 zusammengefasst werden. Die Reihenfolge der Parameter entspricht ihrer Rangfolge beim ersten Diskriminanzmodell. Die Rangfolge des zweiten Modells weicht nur geringfügig von der hier vorgestellten Reihenfolge ab.

Aus der Kategorie der Stabilisotopenverhältnisse enthalten beide Modelle $\delta^{18}\text{O}$ im Wein sowie Ethanol (D/H)_I und (D/H)_{II} vor der Nachvergärung und die anorganischen Parameter Phosphat, Natrium und Erbium. Der Kategorie der allgemeinen Komponenten sind der Alko-

hol, die freie SO_2 , der Invertzucker, und das Butandiol zuzuordnen, so dass in der Summe mit zehn exakt denselben Variablen beide Diskriminanzmodelle berechnet werden.

Tabelle 3-28. Zusammenfassung der signifikanten Analysenparameter bei der Klassifikation der Osteuropaweine

Datensatz	B Ethanol (D/H) _I	$\delta^{18}\text{O}$ Wein	2-Phenylethylamin	Phosphat	Freie SO_2	Alkohol	Invertzucker	A Ethanol (D/H) _I	Natrium	Erbium	B Ethanol (D/H) _{II}	Butandiol	A Ethanol (D/H) _{II}	Cadaverin	Kalzium	Alkalität	Gesamtsäure
15 Variablen	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		
12 Variablen		x		x	x	x	x	x	x	x		x	x			x	x

Bei dem ersten Trennmodell, bei dem von dem vollständigen Datensatz der 32 Parameter ausgegangen wurde, fließen zusätzlich die Variablen $(\text{D/H})_{\text{I+II}}$ nach der Nachvergärung und Kalzium sowie die biogenen Amine 2-Phenylethylamin und Cadaverin in das Diskriminanzmodell ein.

Während die erste Diskriminanzanalyse unabhängig von der Interpretation der Analysenparameter durchgeführt wurde, wurde bei der zweiten Diskriminanzanalyse auf die Substanzklasse der biogenen Amine und die Parameter der Nachvergärung verzichtet, da die biogenen Amine die hygienischen Umstände reflektieren und die Nachvergärung nur bei zuckerreichen Weinen durchgeführt wird. Bei trockenen Weinen wurden diese Parameter durch die Mittelwerte der jeweiligen Länder ersetzt und so besteht die Möglichkeit, dass der Datensatz verzerrt wird, da die Isotopendaten vor und nach der Nachvergärung annähernd gleich sein sollten. Diese Tatsache kann durch die Korrelationsanalyse nicht für alle Weine bestätigt werden. Andernfalls besteht der Verdacht einer unerlaubten Zuckering entweder mit Rohr- oder Rübenzucker, die das Isotopenverhältnis des Deuteriums erhöhen bzw. erniedrigen können [Fauhl 1996].

Für die Berechnung der Diskriminanzfunktionen werden zusätzlich die Variablen Alkalität und die Gesamtsäure verwendet.

Obwohl das Diskriminanzmodell der Osteuropaweine mit 15 Variablen, das die biogenen Amine enthält, bessere Klassifizierungsstatistiken liefert, ist für eine Langzeitstabilität das zweite Modell besser geeignet, da die Parameter unabhängiger von den Bedingungen der Weinbereitung sind.

4 Zusammenfassung und Diskussion

Landestypische Unterschiede zwischen den analysierten chemischen Parametern können sowohl bei dem Datenansatz der osteuropäischen Weine als auch bei dem der Überseeweine festgestellt werden. Die Differenzen der chemischen Variablen führen bei der Diskriminanzanalyse zur erfolgreichen Klassifikation der Weinproben in ihre jeweiligen Herkunftsländer. Die aufgestellten Diskriminanzmodelle wurden anhand der Resubstitution, der Kreuzvalidierung und mit unabhängigen Testdatensätzen überprüft. Die Überseeweine können sehr gut in die Herkunftsländer Argentinien, Australien, Chile, Kalifornien und Südafrika klassifiziert werden. Es werden Raten von 93 % bei den Testdatensätzen, 98 % bei der Kreuzvalidierung sowie von 99 % bei der Resubstitution erreicht. Bei der separaten Analyse der Rotweine werden vergleichbare Ergebnisse erzielt und auch bei dem zahlenmäßig geringen Datensatz der Weißweine deutet sich eine Trennbarkeit an. Die Klassifikationsraten bei den osteuropäischen Weinen sind mit 70 % der Testdatensätze und 85 % der Kreuzvalidierung bzw. 90 % der Resubstitution insgesamt im Vergleich zum Gesamtdatensatz der Überseeweine niedriger. Eine Einteilung der osteuropäischen Weine in ihre Herkunftsländer Bulgarien, Rumänien, Ungarn, Mazedonien und Moldawien erscheint nach den erzielten Klassifikationsergebnissen möglich. Die aktuellen Ergebnisse müssen jedoch vor dem Hintergrund des unvollständigen Datensatzes interpretiert werden. Die Stabilität des Lerndatensatzes ist mit einer Anzahl von 70 vollständig bei insgesamt 134 analysierten Osteuropaweinen geringer einzuschätzen als bei dem komplett analysierten Datensatz der Überseeweine.

Von beiden Datensätzen konnte die hohe Anzahl der 66 bzw. 63 Ausgangsvariablen auf 13 bzw. 12 Parameter, die für die Separation signifikant sind, verringert werden. Dazu wurden die Korrelations- und Varianzanalyse sowie die schrittweise Diskriminanzanalyse eingesetzt. Sowohl bei den Überseeweinen als auch bei den Osteuropaweinen enthalten die Diskriminanzmodelle Variablen aus den Kategorien der Stabilisotopenverhältnisse, der anorganischen und der allgemeinen Komponenten.

Die Stabilisotopenverhältnisse des Deuteriums $(D/H)_I$ und $(D/H)_{II}$ sind bei beiden Datensätzen im Trennmodell enthalten. Die stärkste Separationskraft besitzt bei den Überseeweinen das Isotopenverhältnis $(D/H)_I$, wobei aufgrund der starken Korrelation alternativ auch das $\delta^{18}O$ des Weines eingesetzt werden kann. Im Regenwasser verschiedener Regionen beobachteten Craig et al. (1961) einen hohen linearen Zusammenhang zwischen den Stabilisotopenverhältnissen des Deuteriums und des Sauerstoffs mit einem Verhältnis 8:1, dessen Muster als Niederschlagslinie bekannt ist. Die Korrelation beider Isotopenverhältnisse wird in weiteren

Arbeiten bestätigt, jedoch variiert je nach geografischer Lage das Isotopenverhältnis des Deuterium zu dem des Sauerstoffs [Rozanski et al. 1993]. Der hohe lineare Zusammenhang des Regenwassers spiegelt sich im Datensatz der Überseeweine bei den Stabilisotopenverhältnissen $(D/H)_I$ im Ethanol und $\delta^{18}O$ im Weinwasser wider, wie das Korrelationsdiagramm beider Parameter illustriert. Die innerpflanzlichen Prozesse beeinflussen infolgedessen die Korrelationen beider Isotopenverhältnisse kaum bzw. überhaupt nicht. Der lineare Zusammenhang zwischen den Variablen Deuterium und Sauerstoff wurde auch in Weinen verschiedener europäischer Länder beobachtet [Breas et al. 1994]. Die Information des Stabilisotopenverhältnisses $\delta^{18}O$ hinsichtlich der Klassifikation nach Herkunftsländern ist somit vollständig im Isotopenverhältnis $(D/H)_I$ enthalten, und deshalb wird der Parameter $\delta^{18}O$ bei der schrittweisen Diskriminanzanalyse des vollständigen Datensatzes der Überseeweine eliminiert.

Die von Bricout 1981 beschriebene stärkere Fraktionierung der Isotope des Wasserstoffs gegenüber denen des Sauerstoffs aufgrund der unterschiedlichen Dampfdruckdifferenzen beider Isotopenpaare spiegelt sich in der höheren geografischen Trennkraft des Deuteriums gegenüber dem Sauerstoff wider. Die stärkere Separationskraft des Deuteriums wird schon im Vorfeld der Klassifikationsuntersuchungen durch die Ergebnisse der Varianzanalyse und der Boxplots der Überseeweine angedeutet. Außerdem werden durch Klimaschwankungen Variationen des Isotopenverhältnisses $\delta^{18}O$ im Weinwasser beobachtet, die aus dem Lesezeitpunkt der Trauben resultieren [Schmidt 1996]. Das Stabilisotopenverhältnis des Deuteriums im Ethanol wird vom Lesezeitpunkt nur geringfügig beeinflusst, da nicht das Wasser direkt sondern der von der Pflanze während der Reifephase synthetisierte Zucker als Ausgangstoff des Ethanols dient. So entstehen geringere Schwankungsbreiten, die zusätzlich für eine höhere Trennkraft des Deuteriums bei der Herkunftsanalyse verantwortlich sein können.

Die Lage der betrachteten Anbauggebiete der Überseeweine vom Äquator unterscheidet sich nur geringfügig zwischen allen fünf Ländern. Argentinien, Chile und Südafrika liegen mit $32 - 35^\circ$ südlicher Breite nahezu auf einer Linie und die Differenz zu Australien und Kalifornien mit $27 - 38^\circ$ südlicher Breite bzw. $35 - 41^\circ$ nördlicher Breite ist minimal. Die verschiedenen klimatischen Bedingungen und die Höhenlage sowie die Entfernung von Meer beeinflussen somit die Stabilisotopenverhältnisse. Die argentinischen Weine stammen alle aus dem Hauptanbauggebiet Mendoza, das ca. 900 m hoch am Fuße der Anden liegt und damit den größten Höhen- und Kontinentaleffekt innerhalb der fünf Länder aufweist. Das Anbauggebiet Mendoza, in dem relativ kühle Temperaturen herrschen, wird zusätzlich mit aus den Anden kommendem Schmelzwasser bewässert. Der Anteil an schweren Isotopen im Schmelzwasser ist gering [Epstein und Mayeda 1953], so dass hier insgesamt die kleinsten Deltawerte und

damit die niedrigsten D bzw. ^{18}O Gehalte von allen betrachteten Überseeweinen beobachtet werden. Auf der Gegenseite der Anden befinden sich die chilenischen Anbauggebiete, die teilweise auch bewässert werden. Diese Gebiete liegen jedoch relativ dicht am Pazifik, und so werden aufgrund des geringeren Kontinentaleffekts höhere Deltawerte als bei den Weinen aus dem Gebiet Mendoza erhalten. Die chilenischen Weine weisen niedrigere Deltawerte auf als die kalifornischen, während die südafrikanischen und australischen Weine die größten Deltawerte und demzufolge den höchsten Anteil an schweren Isotopen besitzen. Die südafrikanischen und australischen Anbauggebiete liegen größtenteils am Meer, jedoch sind nicht von allen Weinen die Unteranbauggebiete bekannt, so dass auf weitere Interpretationen hinsichtlich des Kontinental- und Höheneffekts an dieser Stelle verzichtet wird.

Im Unterschied zu den Überseeweinen, bei denen das $(\text{D}/\text{H})_I$ – Verhältnis die stärkste Separationskraft besitzt, steht bei den Osteuropaweinen das Isotopenverhältnis $\delta^{18}\text{O}$ an erster Stelle. Bei den Osteuropaweinen deuten die Stabilisotopenverhältnisse des Deuteriums, die vor und nach der Nachvergärung gemessen wurden, teilweise auf eine Verzerrung der Ergebnisse der Isotopenverhältnisse hin. Ursache für diese Verfälschungen können unerlaubte Zusätze von Rohr- bzw. Rübenzucker sein, die insbesondere den $(\text{D}/\text{H})_I$ – Wert erhöhen bzw. erniedrigen. Die Manipulation mit Rohr- oder Rübenzucker bei einigen osteuropäischen Proben kann für die verminderte Korrelation zwischen den Isotopenverhältnissen des Deuteriums und des Sauerstoffs verantwortlich sein. Eine Verfälschung würde auch den Widerspruch erklären, warum das Stabilisotopenverhältnis des Sauerstoffs signifikanter für die Trennung der Osteuropaweine ist als das $(\text{D}/\text{H})_I$ des Ethanol vor der Nachvergärung.

Der hohe lineare Zusammenhang zwischen den Isotopenverhältnissen des Deuteriums und Sauerstoffs ermöglicht den Austausch der Stabilisotopenverhältnisse im Diskriminanzmodell der Überseeweine unter Hinnahme minimal verringerter Klassifikationsergebnisse. Gleichzeitig wird damit die Variabilität der einzelnen Parameter für ein stabiles Trennmodell gezeigt. Die in der Arbeit vorgestellte Methode zur $\delta^{18}\text{O}$ Bestimmung im Wasser des Weines, die erfolgreich validiert und routinemäßig angewendet wird, bildet infolgedessen für Fragestellungen der Herkunftsanalyse zur Deuteriumbestimmung im Ethanol des Weines eine sehr gute Alternative im Hinblick auf Zeit und Kosten beider Methoden. Das $\delta^{13}\text{C}$ Isotopenverhältnis gehört zu den signifikanten Variablen der Überseeweine, so dass auch die im Rahmen dieser Arbeit validierte Methode zur $\delta^{13}\text{C}$ Bestimmung im Ethanol des Weines zur Klassifikation nach Herkunftsländern eingesetzt werden kann.

Die Problematik der unerlaubten Zuckering bei den Osteuropaweinen weist auf den Charakter der einzelnen Variablen und damit verbunden auf die gewünschte Langzeitstabilität der

Diskriminanzmodelle hin. Die Gesamtkonzentration einer Verbindung setzt sich, wie in der Einleitung erläutert, aus dem Primäranteil, der aus den Klima- und Bodenverhältnissen resultiert, und dem sekundären Anteil zusammen, der auf geogene und anthropogene Einflüsse zurückzuführen ist. Dabei versprechen die primären und die geogenen Anteile eine Stabilität, deren Schwankungen lediglich durch das Klima und die Wasserverfügbarkeit verursacht werden. Die anthropogenen Einflüssen umfassen alle Eingriffe während der Wachstumsphase der Trauben, der Weinbereitung sowie der Lagerung, dem Abfüllen und dem Transport in den Handel. Sowohl das Isotopenverhältnis des Deuteriums als auch des Sauerstoffs kann durch künstliche Bewässerung beispielsweise in Argentinien und Chile mit Schmelzwasser aus den Hochgebirgslagen der Anden beeinflusst werden. Die Bewässerung in Argentinien und Chile ist für den Weinbau unbedingt notwendig und wird in jedem Jahr durchgeführt. Dieser anthropogene Einfluss stellt sich demzufolge als stabil im Hinblick auf die Analyseparameter der Isotopendaten heraus. Das Isotopenverhältnis $\delta^{18}\text{O}$ im Wein könnte während der Weinbereitung durch die erlaubten oenologischen Verfahren speziell durch den Zusatz von Sauerstoff, von Kohlendioxid und bei der Entsäuerung durch den Einsatz von Kaliumhydrogen- und Kalziumcarbonat verändert werden. Die Änderungen, die diese Verbindungen hervorrufen, scheinen aufgrund der eingesetzten Konzentrationen im Bereich bis zu 5 g/l [Müller 2002] und der Deltawerte der Substanzen vernachlässigbar auf den Gesamtwert $\delta^{18}\text{O}$ im Weinwasser, da die Korrelation zwischen Deuterium und Sauerstoff bei den Überseeweinen sehr hoch ist.

Insgesamt versprechen die betrachteten Stabilisotopenverhältnisse des Deuteriums, des Sauerstoffs und des Kohlenstoffs eine Langzeitstabilität, deren Änderungen durch erlaubte oenologische Verfahren minimal sind [Fauhl 1996, Fauhl und Wittkowski 2000]. Die Verfälschung mit Rohr- oder Rübenzucker hat aber einen detektierbaren Einfluss auf das $(\text{D}/\text{H})_t$ und $\delta^{13}\text{C}$ Verhältnis. Dagegen ändern sich die Deltawerte nur unerheblich durch den teilweise gestatteten Zusatz von Süßreserven zum Most, da sie hauptsächlich mit Most anderer Jahrgänge bzw. Rebsorten der gleichen Anbaugebiete oder aus anderen Teilregionen des Landes durchgeführt werden. Durch die Süßreserven wird jedoch der Invertzuckergehalt beeinflusst.

Von den anorganischen und allgemeinen Komponenten kommen in beiden Diskriminanzmodellen Natrium sowie die Gesamtsäure und Butandiol vor. Die Überseeweine werden durch Chlorid, Kalium, Nitrat, Sulfat und Gluconsäure ergänzt, während bei den osteuropäischen Weinen Phosphat, Erbium, freie Schwefelsäure und die Alkalität sowie der Invertzucker und der Alkohol im Trennmodell enthalten sind. Die Parameter Invertzucker und der Alkoholgehalt fließen bei den Überseeweinen in die Trennmodelle der Rot- bzw. Weißweine ein. Die

hier aufgezählten Parameter werden mit Ausnahme des Elements Erbiums und der Gluconsäure routinemäßig analysiert und bestätigen somit die Arbeiten von Kaufmann (1994, 1996, 1997) der erstmals das hohe Potential dieser Komponenten für die Herkunftsanalyse zeigen konnte. Die anorganischen Parameter nehmen bei beiden Datensätzen in der Rangfolge den zweiten Platz nach den Isotopenverhältnissen ein und dominieren hinsichtlich der Anzahl zusammen mit den allgemeinen Parametern die aufgestellten Trennmodelle.

Der anthropogene Anteil der anorganischen und allgemeinen Parameter wird insbesondere durch die oenologischen Verfahren während der Weinbereitung verursacht. Der Kaliumgehalt variiert durch Zusätze von Kaliumkaseinaten, die zur Klärung des Weines eingesetzt werden und von Kaliumbisulfit, ein Mittel zur Schwefelung. Durch eine Entsäuerung mit Kaliumbicarbonat und Kalziumcarbonat oder einem Kontaktverfahren wird der Kaliumgehalt zwar verändert, jedoch wird eine Erhöhung des Kaliumgehaltes durch die eingesetzten oenologischen Verfahren insgesamt durch den spontanen Weinsteinausfall bzw. im Rahmen einer notwendigen Weinstabilisierung kompensiert. Durch den Weinsteinausfall verringern sich auch die Parameter Gesamtextrakt und die Gesamtsäure sowie aufgrund der geringeren Pufferung der pH – Wert und die Alkalität. Beispielsweise vermindern sich bei 1 g/l Weinsteinausfall die Gesamtsäure um 0,4 g/l und der Gesamtextrakt um 1,4 g/l [Müller 2002].

Wenn eine Säuerung durchgeführt wird, erhöht sich der Anteil der Gesamtsäure und der eingesetzten organischen Säure. Der Einsatz von Ionenaustauschern für die Zubereitung von rektifiziertem Traubenmostkonzentrat führt zu erhöhten Konzentrationen an Kalium, Natrium und Chlorid. Die Gehalte an Natrium und an Chlorid können auch mit dem gleichnamigen Salz auf unerlaubte Weise verfälscht werden. Chlorid und Phosphat werden auch durch ihre Ammoniumverbindungen variiert, die das Wachstum der Hefen bei der alkoholischen Gärung fördern.

Der Natriumgehalt kann durch den Einsatz von Bentoniten erhöht werden. Bentonite sind natürliche Tonminerale und werden zur Eiweißstabilisierung und Klärung im Wein eingesetzt. Sie enthalten als Spurenelemente die Seltenen Erden, deren Analytik und Beitrag zur Herkunftsanalyse Gegenstand dieser Arbeit war. Die entwickelte Methode zur Bestimmung der Seltenen Erden im Wein mittels ICP - MS, die auf der externen Kalibrierung mit internen Standards basiert, konnte erfolgreich anhand der Standardaddition und den Wiederholungsmessungen in Form einer Gerätekontrollprobe validiert und auf die Datensätze der Übersee- und Osteuropaweine angewendet werden.

Bereits im Vorfeld der Diskriminanzanalyse konnte die Anzahl der 15 Seltenenerdelemente durch die hohe Korrelation innerhalb dieser Substanzklasse sowohl bei den Übersee- als auch

bei den Osteuropaweinen reduziert werden auf je zwei oder drei Vertreter der leichten Cerit- und der schweren Yttererden. Nur das Erbium fließt bei den Osteuropaweinen in das Klassifikationsmodell ein, so dass im Zusammenhang mit der hohen Gesamtanzahl der betrachteten Variablen die Seltenen Erden keine dominierende Stellung einnehmen. Die Studien von Jakubowski [1998, 1999] an Jungweinen und ausgebauten Weinen zeigen, dass der primäre Anteil der Selten Erden durch den sekundären Anteil, der aus den Bentoniten resultiert, überlagert wird. Die chondrite-normalisierten Verteilungsmuster der Seltenen Erden der Bentonite aus den USA (Wyoming) und Marokko [Jakubowski 1998] sind den Mustern der analysierten Überseeweine, die nach ihren Herkunftsländern kategorisiert wurden, sehr ähnlich. Insbesondere fällt die starke Anomalie des Europiums in den kalifornischen Weinen und dem aus den USA stammenden Wyoming - Bentonite auf. Die annähernd gleichen Verteilungsmuster der Seltenen Erden der Überseeweine und den Bentoniten weisen auf eine Überlagerung der Bentonite gegenüber dem natürlichen primären Anteil hin.

Neben den hochquellfähigen Natriumbentoniten, die hauptsächlich in den USA (Wyoming, Montana) vorkommen, werden auch niederquellfähige Kalziumbentonite zur Schönung eingesetzt, die vorwiegend aus Ungarn, dem ehemaligen Jugoslawien, Frankreich und Deutschland stammen. Der dritte Typ, die säuregewaschenen Bentonite, lagern in Ungarn und Rumänien und werden trotz geringerer Wirkung aufgrund ihres Vorkommens im Land dort verwendet [Troost 1988]. Der Einsatz von Bentoniten unterschiedlicher Typen und Lagerstätten könnte bei den Osteuropaweinen für die Signifikanz des Erbiums verantwortlich sein.

Der Beitrag der Seltenen Erden zur Herkunftsanalyse wird insgesamt als gering eingeschätzt, da die Seltenen Erden im Klassifikationsmodell der Überseeweine nicht signifikant zur Separation beitragen. Außerdem werden sowohl bei den Überseeweinen als auch bei den Osteuropaweinen weniger die natürlichen Bodenverhältnisse der Anbauggebiete der einzelnen Länder reflektiert, sondern die Bentonite, die zur Klärung bei der Weinbereitung eingesetzt werden. Im Hinblick auf die Zeit und Kosten rechtfertigt eine Messung der Seltenen Erden nicht den geringen Beitrag dieser Elementgruppe zur Herkunftsanalyse.

Während das Sulfat künstlich durch seine Kalzium-, Ammonium-, und Kupfersalze variiert werden kann, kann der Einfluss des Nitrats durch Wasserzusätze aufgrund der geringen Mengen vernachlässigt werden. Die Verbindungen Butandiol und 1-Propanol, einziger Vertreter der flüchtigen Komponenten im Modell der Überseeweine, sind von den Gärungsbedingungen und der eingesetzten Hefe abhängig [Müller 2002].

Die Differenzierung des primären und sekundären Anteils, insbesondere dem anthropogenen Teil der wechselnden Prozessen unterliegt, erweist sich als äußerst schwierig. Da für die Stu-

dien Handelsproben eingesetzt wurden, können Verfälschungen insbesondere der Zusatz unerlaubter Verbindungen nicht ausgeschlossen werden. Durch die unerlaubte Manipulation der Weine und die damit verbundenen fehlende Handelsüblichkeit können die Analysenparameter und somit die Datensätze für die statistischen Untersuchungen verzerrt werden. Dieser Umstand deutet sich bei den einigen Osteuropaweinen an. Die nicht vorhandene Handelsüblichkeit einzelner Weine wirkt desto stärker je kleiner der Datensatz ist.

Abschließend können die gefundenen Variablenmuster der Übersee- und Osteuropaweine weiterführend nur mit authentischen Weinproben gesicherter Herkunft bestätigt oder widerlegt werden. Nur so kann die Langzeitstabilität der aufgestellten Diskriminanzmodelle überprüft werden.

Aufgrund der statistisch betrachtet relativ geringen Anzahl der Weine eines Landes kann auch der Austausch einzelner signifikanter Variablen bei einer Erhöhung der Probenzahl nicht ausgeschlossen werden und deutet sich bereits durch die geringfügige Variabilität der Parameter bei den Testdatensätzen zur Überprüfung der Klassifikation der Überseeweine an.

Bei der Klassifikation der Überseeweine wurden Überlagerungen hauptsächlich zwischen chilenischen und kalifornischen Proben detektiert. Da die chilenischen Weinreben nicht von der Reblaus befallen wurden, ist es das einzige Land der Welt in dem unveredelte Rebsorten existieren, die sich aufgrund ihres Mangangehaltes von den veredelten unterscheiden [Würdig und Woller 1989]. So besteht die Möglichkeit die Separation mit Hilfe des Mangangehaltes zu verbessern. Die Art der Rebsorte ist auch auf anthropogene Einflüsse zurückzuführen, im Gegensatz zu den oenologischen Verfahren beruhen sie auf den landeseigenen Traditionen und den klimatischen Bedingungen und unterliegen somit nur geringen Veränderungen. Sekundärgehalte können über das Weinbehandlungsmittel Perlit, einem vulkanischen Gestein mit variierendem Mangangehalt in den Wein gelangen, jedoch ist die Abgabe um mehr als eine Zehnerpotenz niedriger als der natürliche Gehalt im Wein [Enkelmann 1992].

Im Gegensatz zu den Überseeweinen liegen die untersuchten osteuropäischen Weine geografisch dicht beieinander. Die angrenzende Lage der betrachteten osteuropäischen Länder wird bei der Diskriminanzanalyse durch die Fehlklassifizierungen reflektiert. Überlagerungen werden hauptsächlich zwischen Rumänien und Ungarn sowie zwischen Mazedonien und Bulgarien und außerdem zwischen Bulgarien und Rumänien beobachtet. Ungarn und Moldawien grenzen von den untersuchten Ländern nur an Rumänien, während Mazedonien neben Bulgarien liegt. Rumänien und Bulgarien grenzen zusätzlich aneinander, so dass die Ähnlichkeit der Weinanbaugebiete in Grenzregionen möglicherweise höher ist als bei Anbaugebiete innerhalb

eines Landes. Diese geografische Nähe der betrachteten Weinanbaugebiete erschwert somit die Diskriminierung der Weine in ihre Herkunftsländer.

Die Handelsproben für beide Datensätze wurden nach dem Zufallsprinzip in deutschen Verkaufsstellen erworben. Die Analysenwerte repräsentieren nur ausgewählte und nicht alle Weinanbaugebiete der einzelnen Länder. Weiterführende Analysen sollten deshalb nicht nur mit authentischen sondern zusätzlich mit Weinen aus allen Anbaugebieten durchgeführt werden, um die natürliche Schwankungsbreite der Parameter innerhalb eines Landes zu erfassen und so die Stabilität der Klassifikationsmodelle zu erhöhen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Stabilisotopen

5.1.1 Geräte:

Massenspektrometer:	DeltaPlus (FinniganMAT)
Gasbench:	GasbenchII (FinniganMAT) gekoppelt mit Auotosamplern CombiPAL (CTC Analytics)
Elementanalysator:	C H N – Analysator (Carlo Erber) gekoppelt mit ConfloII – Interface (FinniganMAT)
Computergestützte Auswertung	Software: ISODAT Version 7.2 (FinniganMAT)
² H-NMR	400 MHz Avance Bruker NMR - Spectrometer

5.1.2 Messparameter der $\delta^{18}\text{O}$ – Bestimmung mittels Gasbench

5.1.2.1 Chemikalien und Hilfsmittel

Standardwässer:	VSMOW, SLAP, GISP (IAEA) Standard 4, Standard 5; Gerätekontrollprobe
Gase:	Helium (Reinheit 5.0) der Firma Linde CO ₂ (4.5) ohne Steigrohr der Firma Linde 1,5 % CO ₂ (4.5) in He (5.0) der Firma Messer-Griesheim
Proberöhrchen:	Röhrchen mit Außendurchmesser 15,5 mm und einer Höhe von 100 mm inklusive Schraubverschluss mit inerter Silikondichtung der Firma Labco Limited, Großbritannien
Einwegspritzen:	Volumen 1 ml

5.1.2.2 Methode

Probevolumen:	0,5 ml Standard oder Probe
Gas	CO ₂ –Konfiguration des Faradaykollektors
Signalerkennung	Anstieg (Start) [mV/s] 0,4 Anstieg (Ende) [mV/s] 0,4 Minimale Amplitude [V] 0,2
Messung	Ende der Messung [s] 2200
Standardsignale	Delta 46/44 = 0 [s] 130

Prozess	Gas – Standard		Gas - Probe	
	an [s]	aus [s]	Inject [s]	Load[s]
1:	10	30	1:	0
2:	110	130	2:	240
3:	210	230	3:	340
4:	1800	1920	4:	440
5:	1950	1970	5:	540
6:	2000	2050	6:	640
			7:	740
			8:	840
			9:	940
			10:	1040
			11:	1140
			12:	1240
			13:	1340
			14:	1540
			15:	1640
			16:	1740

Druckminderer der Gasbench: He: 1,25 bar

CO₂: 1,5 bar

Linsensystem am Massenspektrometer: Ziehspannung: 600 V, alle weiteren Linsen auf Signaloptimum

5.1.3 Vorschrift zur Herstellung der laborinternen Referenzsubstanzen Standard 4 und Standard 5 für die $\delta^{18}\text{O}$ - Messung (Wasserdestillation)

Bei dieser Vorschrift wird der Fraktionierungseffekt, bei dem das leichte Isotop ^{16}O gegenüber dem schweren Isotop ^{18}O bei der Destillation bevorzugt wird, ausgenutzt.

5.1.3.1 Geräte und Hilfsmittel

6 x 1 Liter Rundkolben

Destillationsapparatur mit Heizpilzen (6 Stufen regulierbar)

Deionisiertes Wasser

5.1.3.2 Durchführung

Es werden 6 x 1 l Kolben (mit Siedeperlen / Siedesteinen) mit je $750 \text{ g} \pm 2 \text{ g}$ Wasser eingesetzt. Am Anfang wird der Heizpilz auf Stufe 6 eingestellt, bei Siedebeginn wird auf Stufe 3 zurückgestellt.

Nachdem ca. 40 - 50 ml Wasser abdestilliert sind (ca. 30 min) werden diese abgenommen, die 6 Destillate vereinigt und als Arbeitsstandard Standard 5 „leichtes Wasser“ verwendet.

Die Destillation wird solange weitergeführt bis ca. 80 - 160 g Wasser Destillationsrückstand im Kolben verbleiben (ca. 8 h). Nach Abkühlung der Apparatur werden alle Rückstände in einem Kolben vereinigt und nochmals destilliert. Dieser Destillationsrückstand (ca. 100 ml) wird dann als laborinterne Referenzsubstanz Standard 4 „schweres Wasser“ eingesetzt. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis ausreichend „schweres Wasser“ zur Verfügung steht. Alle Destillationsrückstände werden vereinigt. Standard 4 wird zur Konservierung mit einer Spatelspitze HgCl_2 versetzt. Die Standards werden jeweils in kleine Portionen abgefüllt und zur Analyse eingesetzt.

5.1.4 Mathematische Gleichungen zur Berechnung der Warn- und Kontrollgrenzen für die Qualitätsregelkarte nach Shewart (Funk et al. 1992)

f – Freiheitsgrad x – Messwert
 N – Anzahl der Messungen \bar{x} – Mittelwert

$$s_i = \sqrt{\frac{1}{f_i} \sum (x_{ij} - \bar{x}_i)^2} \quad \text{mit } f_i = N_i - 1$$

Gleichung 5-1. Standardabweichung einer Mehrfachbestimmung s_i

$$s_w = \sqrt{\frac{1}{f_w} \sum (f_j - s_i^2)} \quad \text{mit } f_w = \sum f_i$$

Gleichung 5-2. Standardabweichung innerhalb der Serien s_w

$$s_b = \sqrt{\frac{1}{f_b} \sum (\bar{x}_i - \bar{x})^2} \quad \text{mit } f_b = N - 1 \quad \text{und } \bar{x} = \text{Gesamtmittelwert} = \frac{1}{N} \sum \bar{x}_i$$

Gleichung 5-3. Standardabweichung zwischen den Serien s_b

$$s_t = \sqrt{\frac{1}{f_t} (s_b^2 f_b + s_w^2 f_w)} \quad \text{mit } f_t = f_b + f_w$$

Gleichung 5-4. Gesamtstandardabweichung s_t

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum \bar{x}_i$$

Gleichung 5-5. Mittelwert der Qualitätsregelkarte

$$+3\sigma = \bar{x} + 3 s_t$$

Gleichung 5-6. Obere Kontrollgrenze der Qualitätsregelkarte

$$+2\sigma = \bar{x} + 2s_t$$

Gleichung 5-7. Obere Warngrenze der Qualitätsregelkarte

$$-2\sigma = \bar{x} - 2s_t$$

Gleichung 5-8. Untere Warngrenze der Qualitätsregelkarte

$$-3\sigma = \bar{x} - 3s_t$$

Gleichung 5-9. Untere Kontrollgrenze der Qualitätsregelkarte

Tabelle 5-1. Mittelwert, Warn- und Kontrollgrenze der $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ Bestimmung

	Mittelwert	Obere Kontrollgrenze	Kon- Obere grenze	Warn- Untere Warngrenze	Untere Kontrollgrenze
Werte $\delta^{18}\text{O}$	-7,99 ‰	-7,79 ‰	-7,86 ‰	-8,12 ‰	-8,19 ‰
Werte $\delta^{13}\text{C}$	-25,53 ‰	-25,19 ‰	-25,30 ‰	-25,75 ‰	-25,87 ‰

5.1.5 Rechenweg zur Ermittlung des $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisses im Wein

Für das $\delta^{18}\text{O}$ Stabilisotopenverhältnis leitet nach der Gleichung 2-1 aus dem Intensitätsverhältnis der Ionen 46 und 44 ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ und $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$) die Gleichung 5-10 ab.

$$\delta_{\text{VSMOW}}^{\text{Probe}} = \left[\frac{(I_{46}/I_{44})_{\text{Probe}}}{(I_{46}/I_{44})_{\text{VSMOW}}} - 1 \right] * 1000$$

Gleichung 5-10. Allgemeine Gleichung zur Ermittlung des $\delta^{18}\text{O}$ – Stabilisotopenverhältnisses aus CO_2 bezogen auf VSMOW

Da die Isotopenverhältnisse gegen das Referenzgas CO_2 gemessen werden, werden als Messergebnisse $\delta_{\text{Ref}}^{\text{Probe}}$ und $\delta_{\text{Ref}}^{\text{VSMOW}}$ ermittelt. Für die Berechnung des relativen Isotopenverhältnisses der Probe gegen VSMOW gilt nach Umstellen von Gleichung 5-10 folgende Relation

$$\delta_{\text{VSMOW}}^{\text{Probe}} = \delta_{\text{Ref}}^{\text{Probe}} + \delta_{\text{VSMOW}}^{\text{Ref}} + \frac{\delta_{\text{Ref}}^{\text{Probe}} * \delta_{\text{VSMOW}}^{\text{Ref}}}{1000}$$

Gleichung 5-11. Umstellung der allgemeinen Gleichung zur $\delta^{18}\text{O}$ – Bestimmung unter Einbeziehung des Referenzgases CO_2

Bei der Kalibrierung mit Hilfe der Standards VSMOW und SLAP wird der Wert $\delta_{\text{VSMOW}}^{\text{Ref}}$ in Gleichung 5-11 aus dem Messwert $\delta_{\text{Ref}}^{\text{VSMOW}}$ nach Gleichung 5-12 berechnet.

$$\delta_{\text{VSMOW}}^{\text{Ref}} = \left(\frac{1}{1 + \frac{\delta_{\text{Ref}}^{\text{VSMOW}}}{1000}} - 1 \right) * 1000$$

Gleichung 5-12. Berechnung des Deltawertes $\delta_{\text{VSMOW}}^{\text{Ref}}$ bei der VSMOW – SLAP Kalibrierung

Nach Gleichung 5-11 wird analog das relative Isotopenverhältnis des Standards SLAP berechnet. Aus dem Wert $\delta_{\text{VSMOW}}^{\text{SLAP}}$ wird der Skalierungsfaktor nach Gleichung 5-13 ermittelt.

$$F = \frac{\delta_{\text{VSMOW}}^{\text{SLAP}} \text{ theoretisch}}{\delta_{\text{VSMOW}}^{\text{SLAP}} \text{ gemessen}}$$

Gleichung 5-13. Berechnung des Skalierungsfaktors F bei der VSMOW - SLAP Kalibrierung

Der theoretische Wert für $\delta_{\text{VSMOW}}^{\text{SLAP}}$ beträgt -55,5 ‰ (IAEA). Das relative Isotopenverhältnis der Probe wird anhand der Skalierung mit den internationalen Standards VSMOW und SLAP nach Gleichung 5-14 berechnet.

$$\delta^{18}\text{O} [\text{‰}] = F * \delta_{\text{VSMOW}}^{\text{Probe}}$$

Gleichung 5-14. Ermittlung des Ergebnisses bei der VSMOW – SLAP Kalibrierung

Dieser Wert ist das Endergebnis mittels VSMOW und SLAP.

Da wie bereits erwähnt die Volumina der internationalen Standards limitiert sind, werden für die Routine laboreigene Standards, Standard 4 und 5, eingesetzt, die zuvor gegen VSMOW und SLAP kalibriert wurden. Die Isotopenverhältnisse $\delta_{\text{Ref}}^{\text{Standard 4}}$ und $\delta_{\text{Ref}}^{\text{Standard 5}}$ werden mit jeder Sequenz neu gemessen. Das Isotopenverhältnis der Probe $\delta_{\text{Standard 4}}^{\text{Probe}}$ wird nach Gleichung 5-15 aus dem Messwert $\delta_{\text{Ref}}^{\text{Probe}}$ berechnet.

$$\delta_{\text{Standard 4}}^{\text{Probe}} = \delta_{\text{Ref}}^{\text{Probe}} + \delta_{\text{Standard 4}}^{\text{Ref}} + \frac{\delta_{\text{Ref}}^{\text{Probe}} * \delta_{\text{Standard 4}}^{\text{Ref}}}{1000}$$

Gleichung 5-15. Berechnung der Probe bei Verwendung des laboreigenen Standards 4

Der Wert für $\delta_{\text{Standard 4}}^{\text{Ref}}$ in Gleichung 5-15 wird analog zur Gleichung 5-12 aus dem Messwert $\delta_{\text{Ref}}^{\text{Standard 4}}$ bei jeder Sequenz neu berechnet. Aus dem nach Gleichung 5-15 ermittelten Wert

$\delta_{\text{Standard 4}}^{\text{Standard 5}} \text{ gemessen}$ wird der Skalierungsfaktor gemäß Gleichung 5-16 ermittelt.

$$F = \frac{\delta_{\text{Standard 4}}^{\text{Standard 5 theoretisch}}}{\delta_{\text{Standard 4}}^{\text{Standard 5 gemessen}}}$$

Gleichung 5-16. Skalierungsfaktor bei Verwendung der Standards 4 und 5

Der Wert $\delta_{\text{Standard 4}}^{\text{Standard 5 theoretisch}}$ resultiert aus den Ergebnissen der Kalibrierung mittels VSMOW und SLAP nach Gleichung 5-17. Der Wert $\delta_{\text{Standard 4}}^{\text{VSMOW}}$ wird analog nach Gleichung 5-12 aus dem Wert $\delta_{\text{VSMOW}}^{\text{Standard 4}}$ der Kalibrierung ermittelt.

$$\delta_{\text{Standard 4}}^{\text{Standard 5}} = \delta_{\text{VSMOW}}^{\text{Standard 5}} + \delta_{\text{Standard 4}}^{\text{VSMOW}} + \frac{\delta_{\text{VSMOW}}^{\text{Standard 5}} * \delta_{\text{Standard 4}}^{\text{VSMOW}}}{1000}$$

Gleichung 5-17. Berechnung des Standards 5 gegen Standard 4 zur Ermittlung des Skalierungsfaktors

Die Skalierung des Standards 5 gegen Standard 4 ist wegen der verschiedenen Vorzeichen beider Standards gegenüber VSMOW notwendig.

Mit Hilfe des Skalierungsfaktors wird dann das relative Isotopenverhältnis $\delta_{\text{Standard 4}}^{\text{Probe}}$ skaliert aller Proben nach Gleichung 5-18 berechnet.

$$\delta_{\text{Standard 4}}^{\text{Probe}} \text{ skaliert} = F * \delta_{\text{Standard 4}}^{\text{Probe}}$$

Gleichung 5-18. Berechnung der Proben gegen Standard 4 unter Berücksichtigung des Skalierungsfaktors

Abschließend wird das relative Isotopenverhältnis $\delta_{\text{VSMOW}}^{18\text{O Probe}}$ nach Gleichung 5-19 ermittelt. Der Wert $\delta_{\text{VSMOW}}^{\text{Standard 4}}$ stammt aus der Kalibrierung mittels VSMOW und SLAP.

$$\delta_{\text{VSMOW}}^{18\text{O Probe}} = \delta_{\text{Standard 4}}^{\text{Probe}} \text{ skaliert} + \delta_{\text{VSMOW}}^{\text{Standard 4}} + \frac{\delta_{\text{Standard 4}}^{\text{Probe}} \text{ skaliert} * \delta_{\text{VSMOW}}^{\text{Standard 4}}}{1000}$$

Gleichung 5-19. Berechnung der Proben gegen VSMOW bei der Kalibrierung mittels laboreigener Standards

Dieser Wert ist das Endergebnis bei der Messung mittels Standard 4 und Standard 5.

5.1.6 Messparameter der $\delta^{13}\text{C}$ -Bestimmung mittels Elementaranalysator

5.1.6.1 Chemikalien und Hilfsmittel

Standards: NBS 22, Polyethylen - CH-7 (IAEA)
Arbeitsstandard: Pumpenöl; Gerätekontrollprobe: Destillat

Gase: Helium (Reinheit 5.0) der Firma Linde
CO₂ (4.5) ohne Steigrohr der Firma Linde

	O ₂ (4.5) der Firma Linde
Probengefäße:	Zinnkapseln für Flüssigkeiten – Volumen 10µl der Firma Heka Tech oder Lüdi
Oxidationsrohr:	Quarzglas – Füllung: Quarzwolle 5 cm, versilbertes Kobaltoxid 6 cm, Quarzwolle 1 cm, Chromoxid 12 cm und Quarzwolle 1 cm ; Reihenfolge von unten nach oben
Reduktionsrohr:	Quarzglas – Füllung: Quarzwolle 5 cm, Kupferoxid 5cm, Quarzwolle 1cm, Kupfer, Quarzwolle 1cm, Kupferoxid 5cm, Quarzwolle 1cm, Reihenfolge von unten nach oben
Spritze:	10 µl (Hamilton)

5.1.6.2 Methode

Probenvolumen: 2 µl Probe, 0,7 µl Standardöl bzw. ca. 600 µg Polyethylen

Elementaranalysator Oxidationsrohr 1040 °C

Reduktionsrohr 640°C

Heliumfluss: 80 ml/min

Sauerstoffzufuhr 59 s

Gas CO₂ –Konfiguration des Faradaykollektors

Signalerkennung Anstieg (Start) [mV/s] 0,2

Anstieg (Ende) [mV/s] 0,4

Minimale Amplitude [V] 0,1

Messung Ende der Messung [s] 615

Standardsignale Delta 45/44 = 0 [s] 90

Prozess	Gas – Standard			Verdünnung	
	an [s]	aus [s]		an [s]	aus [s]
1:	20	40	1:	100	500
2:	70	90			
3:	520	540			
4:	570	590			

¹⁷O – Korrektur Computergestützt nach Santrock [Firmeninformation FinniganMAT Isodat Conflo Manual 4/93], in ISODAT enthalten

Druckminderer des ConfloII: He: 1,4 bar

CO₂: 1,25 bar

Linsensystem am Massenspektrometer: Ziehspannung: 600V, alle weiteren Linsen auf Signaloptimum

5.1.7 Rechenweg zur Ermittlung von $\delta^{13}\text{C}$ im Destillat

Aus der allgemeinen Gleichung 2-1 ergibt sich

Gleichung 5-20 bei der als Standard PDB und als Messgase CO_2 fungieren.

$$\delta_{\text{VSMOW}}^{\text{Probe}} = \left[\frac{(I_{46}/I_{44})^{\text{Probe}}}{(I_{46}/I_{44})^{\text{PDB}}} - 1 \right] * 1000$$

Gleichung 5-20. Allgemeine Gleichung zur $\delta^{13}\text{C}$ -Bestimmung im Ethanol mittels CO_2 als Messgas

Die Isotopenverhältnisse der Probe und des jeweiligen Standards werden gegen das Referenzgas CO_2 gemessen, und als Messergebnisse werden $\delta_{\text{Ref}}^{\text{Probe}}$ und $\delta_{\text{Ref}}^{\text{VSMOW}}$ ermittelt. Für die Berechnung des relativen Isotopenverhältnisses der Probe gegen PDB gilt nach Umstellen von Gleichung 5-20 folgende Relation.

$$\delta_{\text{PDB}}^{\text{Probe}} = \delta_{\text{Ref}}^{\text{Probe}} + \delta_{\text{PDB}}^{\text{Ref}} + \frac{\delta_{\text{Ref}}^{\text{Probe}} * \delta_{\text{PDB}}^{\text{Ref}}}{1000}$$

Gleichung 5-21. Umstellung der allgemeinen Gleichung zur $\delta^{13}\text{C}$ – Bestimmung unter Einbeziehung des Referenzgases CO_2

Der Wert $\delta_{\text{PDB}}^{\text{Ref}}$ in Gleichung 5-21 wird aus dem Messwert $\delta_{\text{Ref}}^{\text{Std}}$ und dem bekannten Wert $\delta_{\text{PDB}}^{\text{Std}}$ nach Gleichung 5-22 bestimmt.

$$\delta_{\text{PDB}}^{\text{Ref}} = \frac{\delta_{\text{PDB}}^{\text{Std}} - \delta_{\text{Ref}}^{\text{Std}}}{1 + \frac{\delta_{\text{Ref}}^{\text{Std}}}{1000}}$$

Gleichung 5-22. Berechnung des Deltawertes $\delta_{\text{PDB}}^{\text{Ref}}$

Bei der Kalibrierung des Arbeitsstandards werden die bekannten Werte der IAEA für NBS 22 oder Polyethylen als Standardwert für $\delta_{\text{PDB}}^{\text{Std}}$ bei der Rechnung eingesetzt und der laboreigene Standard wird wie eine Probe behandelt.

Bei der Messung der Proben wird der bei der Kalibrierung ermittelte Wert für den Arbeitsstandard als Standard eingesetzt.

Das Isotopenverhältnis $\delta_{\text{Ref}}^{\text{Arbeitsstandard}}$ wird demzufolge bei jeder Sequenz neu gemessen.

Der Wert $\delta_{\text{PDB}}^{\text{Probe}}$ ist das Endergebnis der $\delta^{13}\text{C}$ - Bestimmung im Ethanol.

5.1.8 ^2H -NMR im destillierten Ethanol des Weines

Methode	Verordnung (EWG) 2676/90 vom 17. September 1990
Datenbank	Verordnung (EWG) 2729/2000 vom 14. Dezember 2000

5.1.9 Destillation des Ethanols aus dem Wein

5.1.9.1 Geräte und Hilfsmittel

Waage:	Mettler P12000N (0,01g) Mettler AE 260 Delta Range Analysenwaage (0,0001g)
Umlaufkühler:	UKT 600 der Firma Lauda, Temperatur: 15 °C
Kolonnen:	3 vakuumverspiegelte Drehband – Kolonnen, elektronisch gesteuert der Firma Normag
Temperaturgrenzwert:	79,5 °C
Splitverhältnis:	20:2 s
Drehzahl der Teflonbänder:	2500 U / min
Leistung Pilzheizhauben:	40 %
Temperaturgrenzwert:	102 °C

5.1.9.2 Durchführung:

In einen 500 ml Zweihalskolben, der mit Siedesteinchen versehen und dessen Taragewicht registriert ist, werden ca. 300 g Wein mit einer Genauigkeit von 0,01 g eingewogen. Nach Auswaage der 100 ml Destillatvorlagegefäße mit der Feinwaage wird die Destillationsanlage bestückt und mit dem Aufheizen begonnen. Nach dem Beginn des Siedens wird das System 30 min unter Rücklauf konditioniert und nach anschließenden 150 min wird die Destillation beendet und sofort die Destillationsvorlage abgenommen, verschlossen und gewogen. Nach dem Entfernen des Heizpilzes wird der Zweihalskolben mit dem Destillationsrückstand an der Destillationsapparatur belassen. Nach ca. 1 h ist der Rückstand abgekühlt und wird zurückgewogen.

Das Destillat wird zur $\delta^{13}\text{C}$ – Bestimmung und zur ^2H -NMR eingesetzt und der alkoholfreie Rückstand zur Analyse der Seltenen Erden mittels ICP – MS.

5.2 Anorganische Mineralstoffe – Spurenelemente

5.2.1 Nomenklatur der Seltenen Erden

Tabelle 5-2. Ordnungszahl, Symbol und Name der Elemente der Seltenen Erden.

Ordnungszahl	Symbol	Name	Ordnungszahl	Symbol	Name
39	Y	Yttrium	65	Tb	Terbium
57	La	Lanthan	66	Dy	Dysprosium
58	Ce	Cer	67	Ho	Holmium
59	Pr	Praseodym	68	Er	Erbium
60	Nd	Neodym	69	Tm	Thulium
62	Sm	Samarium	70	Yb	Ytterbium
63	Eu	Europium	71	Lu	Lutetium
64	Gd	Gadolinum			

5.2.2 Geräte

ICP – Massenspektrometer: Element (FinniganMAT Bremen)

Autosampler: ASX 500 (Cetac)

Peristaltische Pumpe: Peristaltische Pumpe (Spex)

Computergestützte Auswertung: Software: Element

5.2.3 Chemikalien und Hilfsmittel

Messvorbereitung: Multielementstandard aller 15 Seltenerdelemente 10 ppm (Spex)
 Einzelstandards von Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb (Merck)
 Einzelstandards der internen Standards In (Spex), Ru, Re (Merck)
 Salpetersäure konzentriert – Suprapur (Merck)
 Wasser reinst (Millipore)

Proberöhrchen Volumen: 10 ml, Polyethylen, (Greiner)

Gase: Argon – Schweißgas (Linde)

5.2.4 Methode

Zerstäuber: Meinhard – Zerstäuber

Zerstäuberkammer: Scott – Doppelwandkammer

Cones Nickel

Generatorleistung: 1360 W

Sample gas flow: 0,98 l/min

Cool gas flow: 13,3 l/min

Auxiliary gas flow:	0,88 l/min	
Auflösung:	niedrig	
Samples per peak:	20	
Runs:	16	
Sample time:	0,01 s	
Detection Mode:	Counting	
Scan – Mode:	E – Scan	
Linsensystem am Massenspektrometer:	Extraction: -2000V, alle weiteren Linsen auf Signaloptimum	

5.2.5 Rechenbeispiele

5.2.5.1 Lineare Regression externer Standards mit internen Standardisierung

Am Beispiel des Isotops ^{89}Y im Wein 51 wird der Rechenweg der linearen Regression mit internen Standards stellvertretend für die Gesamtheit der gemessenen Elemente aller Weinproben nachfolgend aufgeführt.

5.2.5.1.1 Berechnung der Rohdaten

Die Rohdaten aller analysierten Isotope der Seltenen Erden, der internen Standards und des Bariums werden mit dem Blindwert vermindert, der zuletzt gemessenen wurde. Dabei werden sowohl für die Signale der Probe bzw. des Standards als auch für den Blindwert der Mittelwert aus den 16 erhaltenen Einzelwerten verwendet, der im Messprotokoll zu finden ist. Die Rechnung für das Isotop ^{89}Y ist in der Tabelle 5-3 aufgeführt.

Tabelle 5-3. Berechnung der blindwertkorrigierten Signalintensität.

Isotop	Signalintensität Rückstand 51 cps	Signalintensität Blindwert cps	Korrigierter Wert cps
^{89}Y	50120,2	8,7	50111,5

5.2.5.1.2 Ermittlung der Kalibriergerade aus den Standards

Die Kalibriergerade der Form $y = mx + n$ wird aus den blindwertkorrigierten Messsignalen der Standards 10 ppt – 1 ppb ermittelt, und das Ergebnis für das Isotop ^{89}Y ist in Abbildung 5-1 dargestellt.

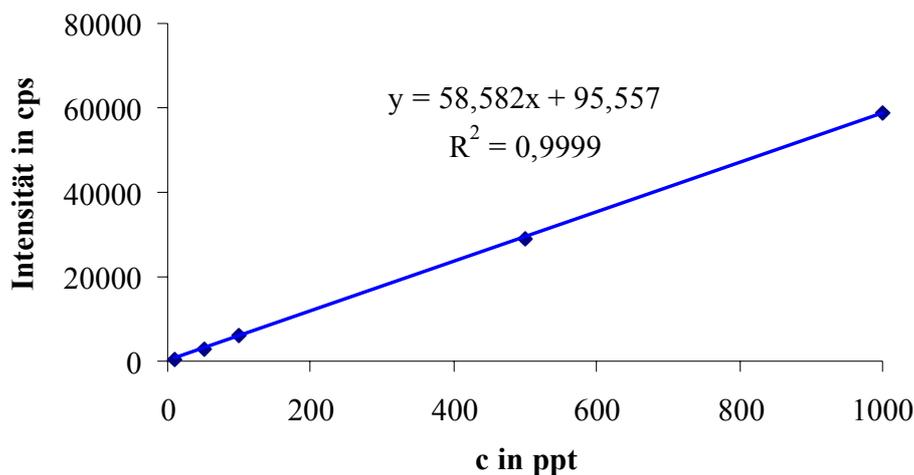


Abbildung 5-1. Kalibriergerade 10 ppt – 1 ppb für das Isotop ^{89}Y des Weines 51

Der Anstieg der Kalibriergerade beträgt $m = 58,582$, der Nullpunkt der x – Achse $n = 95,557$ und der Korrelationskoeffizient $R^2 = 0,9999$.

5.2.5.1.3 Berechnung des Faktors des internen Standards

Als Bezugspunkt für die internen Standards der Probe werden die blindwertkorrigierten Mittelwerte der Signalintensitäten aller Standardlösungen verwendet. Die Mittelwertberechnung am aktuellen Beispiel ist in Tabelle 5-4 dargestellt.

Tabelle 5-4. Berechnung der Mittelwerte der internen Standards zur Auswertung der Proben

Standard ppt	^{102}Ru cps	^{115}In cps	^{185}Re cps	^{187}Re cps
10	19179	65409	44667	75205
50	19052	64425	43991	75084
100	19269	64873	44008	75595
500	18010	63111	42304	71154
1000	17740	62677	43108	71130
3000	18757	63177	43396	70596
5000	18173	65102	43141	72507
Mittelwert	18597	64111	43516	73039

Die erhaltenen Mittelwerte gelten als Bezugspunkt der internen Standards für alle Proben und werden mit jeder Messsequenz neu bestimmt.

Der Faktor F'' des Isotops eines internen Standards wird aus den Verhältnissen der Signalintensitäten nach der Gleichung 5-23 ermittelt.

$$F'' = \frac{\text{Signalintensität}_{\text{Standard}}}{\text{Signalintensität}_{\text{Rückstand}}}$$

Gleichung 5-23. Formel zur Berechnung des Faktors F'' für das Isotop eines internen Standards

Die Ergebnisse der Einzelfaktoren für das gewählte Beispiel sind in der Tabelle 5-5 dargestellt.

Tabelle 5-5. Ergebnisse der Berechnung des Faktors für den internen Standard

	^{102}Ru	^{115}In	^{185}Re	^{187}Re
	cps	cps	cps	cps
Standard	18597	64111	43516	73039
Rückstand 51	16475	56438	38631	64467
Faktor F	1,1288	1,1359	1,1265	1,1330
Mittelwert	1,1310			

Der Mittelwert der Faktoren wird aus den Einzelfaktoren ^{102}Ru , ^{115}In und dem Mittelwert der Faktoren ^{185}Re und ^{187}Re gebildet und beträgt 1,1310 für das aktuelle Beispiel.

5.2.5.1.4 Ermittlung der Konzentration aus den Rohdaten und Korrektur mit internen Standards

Aus der Kalibriergerade, 5.2.5.1.2, und den blindwertkorrigierten Rohdaten, Punkt 5.2.5.1, wird die Konzentration des ^{89}Y der Rohdaten berechnet. Die Konzentration der Rohdaten wird mit den ermittelten Ergebnissen für die Nachweis- und Bestimmungsgrenze der aktuellen Sequenz verglichen. Mit dem Faktor 1,1310, Punkt 5.2.5.1.3, wird die Konzentration mit Hilfe des internen Standards korrigiert und in der Tabelle 5-6 sind die Ergebnisse aufgeführt.

Tabelle 5-6. Konzentration des ^{89}Y aus den Rohdaten und korrigiert mit internen Standards

Isotop	Intensität in cps	c (Rohdaten)	c (korrigiert interner Standard)
		ppt	ppt
^{89}Y	50111,5	853,8	965,4

5.2.5.1.5 Berechnung der Konzentration des ^{89}Y im Wein

Die bis zu diesem Punkt ermittelte Konzentration bezieht sich auf den im Verhältnis 1:1 verdünnten Rückstand des Weines. Eine Umrechnung der Konzentration der Elemente im Wein ist deshalb notwendig und wird nachfolgend aufgeführt.

Dabei werden die Parameter Volumenmasse d , die Einwaage des Rückstandes $m_{\text{Rückstand}}$, die Einwaage des Weines $m_{\text{Einwaage Wein}}$ und die Auswaage des Rückstandes $m_{\text{Rückstand Auswaage}}$ vor

bzw. nach der Destillation sowie die in Kapitel 5.2.5.1.4 erhaltene Konzentration c (korrigiert interner Standard) abgekürzt mit $c_{\text{int. Std}}$ in die Gleichung 5-24 eingesetzt. Zusätzlich ist das Messvolumen V in die Rechnung einzubeziehen.

$$c_{\text{Wein}} = \frac{c_{\text{int. Std}} * V}{m_{\text{Rückstand}} * m_{\text{Einwaage Wein}}} \cdot \frac{d_{\text{Wein}} * m_{\text{Auswaage Rückstand}}}{1} \quad [a]$$

$$\left[\frac{\text{ng}}{\text{l}} \right] = \left[\frac{\frac{\text{ng}}{\text{l}} * \text{ml}}{\frac{\text{g}}{\text{g}} * \text{g}} \cdot \frac{\frac{\text{g}}{\text{ml}} * \text{g}}{\text{g}} \right] \quad [b]$$

Gleichung 5-24. Berechnung der Konzentration der Seltenen Erden im Wein aus dem Rückstand [a] mit den dazugehörigen Einheiten [b]

Für den Wein 51 werden die Parameter der Tabelle 5-7 in die Gleichung 5-24 eingesetzt.

Tabelle 5-7. Ergebnis der Berechnung des Elements ^{89}Y am Beispiel des Weines 51

Isotop	Volumen ml	Volumenmasse g/ml	$m_{\text{Rückstand}}$ g	m_{Einwaage} g	$m_{\text{Rückstand Aus-waage}}$ g	$c_{\text{int. Std}}$ ng/l	c_{Wein} ng/l
^{89}Y	8	0,99137	3,9627	79,79	59,58	965,69	1443

Das Endergebnis für das Element Yttrium, gemessen anhand des Isotops ^{89}Y , beträgt 1443 ng/l bzw. 1,443 ppb im Wein 51. Damit ist die Rechnung der linearen Regression mit interner Standardisierung für monoisotope Elemente beendet. Bei Elementen mit mehreren Isotopen wird abschließend der Mittelwert aller analysierten Isotope eines Elements gebildet.

Die Standardabweichung eines Isotops wird in der gleichen Weise aus den Rohdaten der Messung berechnet, allerdings entfällt die Blindwertkorrektur und die Ergebnisse sind in Tabelle 5-8 für das Isotop ^{89}Y im Wein 51 zusammengefasst.

Tabelle 5-8. Berechnung der Standardabweichung des Elements ^{89}Y des Weines 51

Isotop	σ_{n-1} Rohdaten cps	σ_{n-1} Rohdaten ng/l	σ_{n-1} int. Std ng/l	σ_{n-1} Wein ng/l
^{89}Y	1796	29,02	32,8	49,1

Die Angabe des Ergebnisses unter Berücksichtigung der Standardabweichung lautet für Yttrium $c = 1,443 \pm 0,049$ ppb im Wein 51.

5.2.5.2 Formeln zur Berechnung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze nach DIN 32645 der Leerwertmethode

Nachweisgrenze X_{NG}

$$X_{\text{NG}} = \frac{\phi_{n;\alpha} * \sigma_L}{m}$$

Gleichung 5-25. Berechnung der Nachweisgrenze X_{NG} nach der Leerwertmethode

m = Anstieg der Kalibriergerade

σ_L = Standardabweichung

Signifikanzniveau $\alpha = 0,01$

Anzahl der Blindwerte $n = 10$

$\phi_{10; 0,01} = 3,0$

$$\sigma_L = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{Li} - \bar{y}_L)^2}{n-1}}$$

Gleichung 5-26. Berechnung der Standardabweichung der Blindwerte

y_{Li} = Blindwert (Einzelwert)

\bar{y}_L = Mittelwert der Einzelwerte

Bestimmungsgrenze X_{BG}

$$X_{\text{BG}} = 3 * X_{\text{NG}}$$

Gleichung 5-27. Berechnung der Bestimmungsgrenze X_{BG}

5.2.5.3 Berechnung der Oxidkorrektur durch Bariumzusatz am Beispiel des Weines 105

5.2.5.3.1 Ermittlung des Bariumgehaltes der Messlösung aus der Kalibriergerade und dem internen Standard

Der Faktor des internen Standards wird analog nach Kapitel 5.2.5.1.3 aus den Werten der Kalibriergerade und der Rückstandsmatrix ohne Bariumzusatz ermittelt.

Faktor interner Standard: 1,048

Mit Hilfe der Kalibriergeraden wird die Konzentration der Rohdaten und bezogen auf den internen Standard der verdünnten Rückstandslösung berechnet und die Ergebnisse sind in Tabelle 5-9 zu finden.

Tabelle 5-9. Konzentration des Bariums in der Messlösung des Weines 105.

Isotop	Intensität blindwertkorrigiert cps	m	n	c_{Rohdaten} ppb	$c_{\text{int. Std}}$ ppb
^{134}Ba	179903	1725,2	635,5	103,9	108,9
^{135}Ba	504406	4655,9	2605,9	107,8	113,0
^{136}Ba	587041	5621,4	1739,5	104,1	109,1
^{137}Ba	840869	8068,8	2701,5	103,9	108,9
				Mittelwert	110,0

Der Bariumgehalt der verdünnten Rückstandslösung beträgt 110,0 ppb und wird in den nachfolgenden Rechnungen eingesetzt.

Für die Kalibrierung des Bariums mittels Standardaddition ist die Konzentration zu hoch, so dass der Detektor das Signal nicht verarbeiten kann bzw. bei niedrigen Aufstockungen ist der Anstieg der Kalibriergerade zu flach, so dass die Methode der externen Kalibrierung eingesetzt wird.

5.2.5.3.2 Ermittlung der Signalintensität des Bariumoxids in der Rückstandslösung ohne Bariumzusatz

Die Kalibriergeraden der Isotope 151 und 153 werden aus den gespikten Bariumrückstandslösungen gegen die Signalintensitäten erhalten.

Aus dem Bariumgehalt 110,0 ppb und dem Anstieg der Kalibriergeraden der Isotope 151 und 153 werden die Signalintensitäten des Bariumoxids in der verdünnten Rückstandslösung ohne Bariumzusatz ermittelt und in der Tabelle 5-10 für den Wein 105 aufgelistet.

Tabelle 5-10. Anteil des Bariumoxids auf den Isotopen 151 und 153 im Wein 105

Isotop	Anstieg m	Signalintensität des BaO cps
¹⁵¹ BaO	4,1285	454,0
¹⁵³ BaO	7,1082	781,7

Die spektralen Interferenzen, die durch Barium auf dem Isotop 151 verursacht werden betragen 454 cps und 782 cps auf dem Isotop 153.

5.2.5.3.3 Ermittlung des Europiumgehaltes im Weinrückstand

Aus der Differenz der gemessenen Signalintensität und des Anteils des Bariumoxids wird der Europiumgehalt anhand der Isotope 151 und 153 ermittelt. Die Berechnung der Konzentration im Wein erfolgt analog zur Yttriumberechnung (Kapitel 5.2.5.1) und die Ergebnisse werden in der Tabelle 5-11 aufgeführt.

Wein 105

Faktor_{interner Standard} = 1,0190

Wein_{Einwaage} = 300,03 g

Wein_{Auswaage} = 267,32 g

Rückstand_{Einwaage} = 4,0035 g

Volumenmasse = 0,99168 g/ml

Tabelle 5-11 Europiumgehalt im Wein 105 aus der bariumgespikten Rückstandsmatrix

Isotop	Intensität _{Summe} cps	Intensität _{BaO} cps	Intensität _{Eu} cps	m	n	c _{Rohdaten} ppt	c _{nt. Std.} ppt	c _{Wein} ppt
151	1406,2	454,0	952,4	36,93	-3,69	25,8	26,8	47,4
153	1893,5	781,7	1111,8	40,45	23,66	26,9	27,9	49,3
						Mittelwert		48,3

Der Europiumgehalt im Wein 105 beträgt 48 ppt, erhalten aus der Rückstandsmatrix, die mit Barium versetzt wurde.

5.2.5.3.4 Ermittlung der Europiumkonzentration des Weines 105 aus dem Oxidfaktor

Am Beispiel des Weines 105 wird der Rechenweg des Europiums korrigiert mit dem Oxidfaktor gezeigt. Aus den Intensitäten des Bariums 135 und 137 wird der Anteil der Oxide auf den Isotopen 151 und 153 berechnet und die Differenz wird analog zu Punkt 5.2.5.1.4 zur Berechnung des Europiums im Wein eingesetzt. Die zusätzlichen Daten sind den Angaben unter Kapitel 5.2.5.3.3 zu entnehmen. Die Ergebnisse werden in der Tabelle 5-12 aufgeführt.

Tabelle 5-12. Europiumgehalt im Wein 105 korrigiert mit dem Oxidfaktor

Isotop	Faktor * 10 ⁻³	Intensität _{Summe} cps	Intensität _{BaO} cps	Intensität _{Differenz} cps	c _{Wein} ppt
135		504405			
137		840869			
151	0,8844	1406	446,1	959,9	47,7
153	1,0826	1893	910,3	982,8	43,4
				Mittelwert	45,6

Die Europiumkonzentration im Wein 105 beträgt 46 ppt, durch Korrektur der spektralen Interferenzen mit Hilfe des Oxidfaktors.

5.2.6 Konzentrationen der Seltenen Erden im Chondrite

Tabelle 5-13. Konzentrationen der Seltenen Erden im Chondrite [Dulski 1998]

Element	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
c in ppb	235	603	89	452	147	56	197	36	243	56	159	24	163	24

5.3 Anorganische Parameter - Hauptelemente

5.3.1 Na

Methode: VO (EWG) 2676/90 vom 17.09.1990, Anhang, Kapitel 26
Chemikalien: Na- Standardlösung, CsCl
Messprinzip: AAS bei $\lambda = 589$ nm; Brenngas: Luft / Acetylen

5.3.2 K

Methode: VO (EWG) 2676/90 vom 17.09.1990, Anhang, Kapitel 27
Chemikalien: K-Standardlösung, CsCl
Messprinzip: AAS bei $\lambda = 766,5$ nm, Brenngas: Luft / Acetylen

5.3.3 Ca

Methode: VO (EWG) 2676/90 vom 17.09.1990, Anhang, Kapitel 28
Chemikalien: K-Standardlösung, LaCl₃
Messprinzip: AAS bei $\lambda = 422,7$ nm, Brenngas: Luft / Acetylen

5.3.4 Mg

Methode: VO (EWG) 2676/90 vom 17.09.1990, Anhang, Kapitel 29
Chemikalien: K-Standardlösung, LaCl₃
Messprinzip: AAS bei $\lambda = 285,2$ nm, Brenngas: Luft / Acetylen

5.3.5 Phosphat

Methode: Allgemeine Verwaltungsvorschrift 09.1969
Chemikalien: Stark saurer Kationenaustauscher, CeCl₃, 0,1 M NaOH
Messprinzip: Neutralisation (Titration)

5.3.6 Sulfat

Methode: VO (EWG) 2676/90 vom 17.09.1990,, Anhang, Kapitel 12
Chemikalien: 2 M HCl, BaCl₂
Messprinzip: Fällung mit anschließender gravimetrischer Bestimmung

5.3.7 Chlorid

Methode: VO (EWG) 2676/90 vom 17.09.1990, Anhang, Kapitel 11
Chemikalien: KCl, AgNO₃

Messprinzip: potentiometrische Titration mit einer Ag/AgCl – Elektrode

5.3.8 Nitrat

s. Organische Säuren unter Allgemeine Verbindungen

5.4 **Allgemeine Verbindungen**

5.4.1 Alkohol

Methode: VO (EWG) 2676/90 vom 17.9.1990 Anhang, Kapitel 1, 3

Chemikalien: 1 M NaOH

Messprinzip: Pyknometrisch bei 20 °C

5.4.2 Invertzucker

Methode: VO (EWG) 2676/90 vom 17.09.1990 Anhang, Kapitel 5

Chemikalien: Carrez I, Carrez II

Messprinzip: Bestimmung nach Luff-Schoorl

5.4.3 Glucose und Fructose

Methode: Enzymatisch nach Boehringer

Chemikalien: gemäß Boehringer Test Nr. 139109

Messprinzip: UV-Extinktion bei $\lambda=340$ nm

5.4.4 Freie und Gesamt SO₂

Methode: VO (EWG) 2676/90 vom 17.09.1990, Anhang, Kapitel 25

Chemikalien: 85 % H₃PO₄, 0,3 % H₂O₂

Messprinzip: Destillation mit anschließender Neutralisation (Titration)

5.4.5 Gesamtsäure

Methode: VO (EWG) 2676/90 vom 17.09.1990, Anhang, Kapitel 13

Chemikalien: 0,1 M NaOH

Messprinzip: potentiometrische Titration mit einer Glaselektrode

5.4.6 pH

Methode: VO (EWG) vom 17.09.1990, 2676/90, Anhang, Kapitel 24

Messprinzip: pH - Meter

5.4.7 Flüchtige Säuren

Methode: VO (EWG) 2676/90 vom 17.09.1990, Anhang, Kapitel 14
Chemikalien: 0,01 M NaOH
Messprinzip: Wasserdampfdestillation mit anschließender Neutralisation (Titration)

5.4.8 Asche

Methode: VO (EWG) 2676/90 vom 17.09.1990, Anhang, Kapitel 9
Messprinzip: Vollständige Verbrennung bei $\vartheta = 525 \text{ }^\circ\text{C}$

5.4.9 Alkalität der Asche

Methode: VO (EWG) 2676/90 vom 17.09.1990 Anhang, Kapitel 10
Chemikalien: 0,05 M H₂SO₄, 0,1 M NaOH
Messprinzip: Titration

5.4.10 D- und L- Milchsäure

Methode: Enzymatik nach Boehringer
Chemikalien: Boehringer Test Nr. 1112821 (1997)
Messprinzip: UV- Extinktion bei $\lambda = 340 \text{ nm}$

5.4.11 D- und L- Äpfelsäure

Methode: Enzymatik nach Boehringer
Chemikalien: Boehringer Test [D-] Nr. 1215558 (1997), [L-] Nr. 139068 (1997)
Messprinzip: UV-Extinktion bei $\lambda = 340 \text{ nm}$

5.4.12 Glycerin

Methode: Recueil des OIV (Internationales Amt für Rebe und Wein)
Chemikalien: BaOH, Aceton, 1 M NaOH, 0,5 M H₂SO₄, 0,05 M NaJO₄,
0,2% Phloroglucin
Messprinzip: Photometrie bei $\lambda = 490 \text{ nm}$

5.4.13 1,2-Butandiol

Methode: Recueil des OIV (Internationales Amt für Rebe und Wein)
Chemikalien: BaOH, Aceton, 1 M NaOH, 0,5 M H₂SO₄, 0,05 M NaJO₄
27% CH₃COONa, 2% Nitroprussid, 10% Piperidinlösung
Messprinzip: Photometrie bei $\lambda = 578 \text{ nm}$

5.4.14 Gluconsäure

Methode: Enzymatik nach Boehringer
Chemikalien: Boehringer Test [D-] Nr. 1215558 (1997), [L-] Nr. 139068 (1997)
Messprinzip: UV-Extinktion bei $\lambda = 340 \text{ nm}$

5.4.15 Organische Säuren und Nitrat

Organische Säuren: Wein-, Shikimi-, Citronen-, Bernsteinsäure
Methode: nach Weinlabor BgVV
Chemikalien: 0,02 M H₂SO₄, Standards: Weinsäure, Shikimisäure, Citronensäure
Bernsteinsäure, Nitrat (KNO₃)
Messprinzip: HPLC, Fließmittel: 0,02 M H₂SO₄, Säulentemperatur: 68 °C
Kationenaustauschersäule H⁺ (300 x 4,6 mm, 8 μm)
RP 18 Vorsäule spez. Material (150 x 4,6 mm, 5 μm)
Flow: 0,5ml/min, UV-Detektor ($\lambda = 225 \text{ nm}$)

5.5 **Flüchtige Verbindungen**

Verbindungen: Ethylacetat, Methanol, Acetaldehyd, Acetal, Butanol-2, 1-Propanol
2-Methylpropanol-1, Butanol-1, 2-Methylbutanol-1, 3-Methylbutanol-1
Methode: Journal of AOAC International, Vol. 82 (6), 1375-1388 (1999)
Chemikalien: Ethanol absolut, Standards der oben aufgeführten Verbindungen
Messprinzip: Gaschromatographie, Säule: DB-Wax, (50 m x 0,32 mm x 0,25 μm)
Temperatur: 40 °C / 6 min ^{5 °C / min} 110 °C ^{10 °C / min} 165 °C Trägergas: H₂
Flow: 1,9 ml / min, Detektor: FID, 250 °C: KAS
Temp: 150 °C ^{10 °C / s} 200 °C / 1 min

5.6 **Anthocyane**

Methode: Weinlabor BgVV
Chemikalien: CH₃CN, CH₂O₂ 98-100%,
Messprinzip: Gradienten-HPLC,
Fließmittel A: 30 ml CH₃CN + 100 ml CH₂O₂ in 1 l Wasser
Fließmittel B: 500 ml CH₃CN + 100 ml CH₂O₂ in 1 l Wasser
Säulentemp.: 50 °C, RP 18 Säule (150 x 2 mm, 3 μm) Flow: 0,3 ml /
min
UV-Detektor (525 nm)

5.7 Biogene Amine

Verbindungen:	Ethanolamin, Histamin, Tyramin, 2-Phenylethylamin, Putrescin, Isopentylamin, Cadaverin, Ethylamin, Methylamin
Methode:	FG 223 BgVV
Chemikalien:	Na ₂ HPO ₄ , Bideest. CH ₃ CN, Tetrahydrofuran, o-Phthaldialdehyd, Mercaptoethanol, Borsäure, Standards der oben genannten Verbindungen
Messprinzip:	Gradienten-HPLC nach Vorsäulenderivatisierung mit OPA (o-Phthaldialdehyd), Fließmittel A: Na ₂ HPO ₄ -Puffer +20% CH ₃ CN+1 % THF, Fließmittel B: CH ₃ CN, Säulentemperatur: 25°C, RP 18 Säule (250 x 4 mm, 5 µm), RP 18 Vorsäule (40 x 40 mm, 5 µm), Flow: 1,0 ml/min, Fluoreszenzdetektor (Extinktion 344 nm, Emission 450 nm)

5.8 Kenndaten des SPSS- Programms

Standarddiskriminanzanalyse	Unabhängige Variablen zusammen aufnehmen
schrittweise Diskriminanzanalyse	schrittweise Methode: Wilks Lamda Kriterien: F – Wert verwenden Aufnahme 3,84 Ausschluss = 2,71
Klassifizieren	A priori Wahrscheinlichkeit: Alle Gruppen gleich

6 Literaturverzeichnis

Abkommen zwischen der Europäischen Gemeinschaft und Australien über den Handel von Wein (1994): *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften Nr. L 86/3*

Agenda 2000: Gemeinsame Marktorganisation für Wein

Augagneur S, Medina B, Szpunar J, Lobinski R (1996): Determination of Rare Earth Elements in Wine by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Using a Microconcentric Nebulizer. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 11: 713-721

Backhaus K, Erichson B, Plinke W, Weiber R (2000): Multivariate Analysenmethoden. *Springer Verlag Berlin New York*

Bauer KH, Hinkel S, Neeb R, Eichler P, Eschnauer HR (1994): Gehalte von Fe, Cu, Zn, Mn und Al in deutschen Weinen Simultan-Bestimmung mit ICP-OES. *Vitic Enol Sci* 49: 209-214

Baxter MJ, Crews HM, Dennis MJ, Goodall I, Anderson D (1997): The determination of the authenticity of wine from its trace element composition. *Food Chemistry* 60, 3: 443-450

Bergner KG (1993): Weinkompodium. *Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart*

Borszéki J, Koltay L, Inczédy J, Gegus E (1983): Untersuchung der Mineralstoffzusammensetzung von Weinen aus Transdanubien und ihre Klassifikation nach Weingegenden. *Z Lebensm Unters Forsch* 177: 15-18

Boutton TW (1991): Stable Carbon Isotope Ratios of Natural Materials: II Atmospheric, Terrestrial, Marine and Freshwater Environments. In *Carbon Isotope Techniques*. Coleman DC Eds., *Academic Press INC*.

Bowen R (1991): Isotopes and Climate. *Elsevier Applied Science*

Brand WA (1996): High Precision Isotope Ratio Monitoring Techniques in Mass Spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry* 31: 225-235

Breas O, Reniero F, Serrini G (1994): Isotope Ratio Mass Spectrometry: Analysis of Wines from Different European Countries. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 8: 967-970

Bricout J (1982): Possibilities of Stable Isotope Analysis In The Control Of Food Products. In *Stable Isotopes*, Schmidt HL, Förstel H and Heinzinger K Eds., *Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam: 483-493*

Christoph C (1999): Persönliche Mitteilung

Craig H (1961): Isotopic variations in meteoric waters. *Science. 133: 1702-1703*

Dams RFJ, Goosens J, Moens L (1995): Spectral and Non-Spectral Interferences in Inductively Coupled Plasma Mass-Spectrometry. *Mikrochim Acta 119: 277-286*

Danzer K, De la Calle Garcia D, Thiel G, Reichenbächer M (1999): Classification of wine samples according to origin and grape varieties on the basis of inorganic and organic trace analyses. *American Laboratory 10: 26-34*

Danzer K, Thiel G (1996): Analytisch-chemische und mathematisch-statistische Herkunftsbestimmung von Weinen - Stand und Perspektiven. *Niederschrift des Bundesausschusses für Weinforschung 5, 28-30: 246-261*

Danzer K, Thiel G, de la Calle D, Reichenbächer M, Wittkowski R, Droß A, Olschimke D (1997): Weinunterscheidung mittels multivariater Datenanalyse. *Niederschrift des Bundesausschusses für Weinforschung 5, 20-22: 238-250*

Day MP, Zhang B, Martin GJ (1995): Determination of the Geographical Origin of Wine Using Joint Analysis of Elemental and Isotopic Composition. II-Differentiation of the Principal Production Zones in France for the 1990 Vintage. *J Sci Food Agric 67: 113-123*

De la Calle D, Reichenbächer M, Danzer K, Hurlbeck C (1998): Use of solid-phase microextraction-capillary-gas chromatography (SPME-CGC) for the varietal characterization of wines by means of chemometrical methods. *Fresenius J Anal Chem 360: 784-787*

Dennis MJ, Wilson P, Kelly S, Parker I (1998): The use of pyrolytic techniques to estimate site specific isotope data of vanillin. *J Anal Appl Pyrolysis 47: 95-103*

DIN 32645 (1994): Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze

Dulski (1999): Persönliche Mitteilung der Gehalte der Seltenen Erden im Chondrite

Dulski P (1994): Interferences of oxid, hydroxide and chloride analyt species in the determination of rare earth elements in geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Fresenius J Anal Chem 350: 194-203*

Dunbar J (1982): Detection Of Added Water And Sugar In New Zealand Commercial Wines. In *Stable Isotopes*, Schmidt H-L, Förstel H and Heinzinger K Eds., *Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam* 495-507

Dunbar J, Schmidt HL (1984): Measurement of the $^2\text{H}/^1\text{H}$ Ratios of the Carbon Bound Hydrogen Atoms in Sugars. *Fresenius Z Anal Chem* 317: 853-857

Ehleringer JR, Rundel P W (1993): Stable Isotopes: History, Units and Instrumentations. In *Stable isotopes and plant carbon water relations*, Ehleringer JR et al. Eds., *Academic Press*

Enkelmann R (1992): Spurenelement-Abgabe von Weinbehandlungsmitteln. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau* 88, 7

Epstein S, Mayeda T (1953): Variation of O^{18} content of waters from natural sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 4: 213-224

Eschnauer H, Hölzl S, Horn P (1994): Isotopensignaturen schwerer Elemente als Parameter zur Charakterisierung von Weinen: Isotopen – Vinogramme. *Vitic Enol Sci* 49, 3:125-129

Eschnauer H (1993): Zur Ursache überhöhter Blei-Gehalte (Sekundär-Gehalte) in Wein. *Niederschrift des Bundesausschusses für Weinforschung*: 179-191

Fauhl C (1996): Oenologische Einflüsse auf die D/H-Verhältnisse von Weinalkohol. *Dissertation an der TU Berlin*

Fauhl C, Wittkowski R (2000): Oenological Influences on the D/H Ratios of Wine Ethanol. *J Agric Food Chem* 48: 3979-3984

Fauhl C (2003): Persönliche Mitteilung

Fernandez - Pereira C (1988): The importance of metallic elements in wine, A literature survey. *Z Lebensm Unters Forsch* 186: 295-300

Ferreira V, Fernández P, Cacho JF (1996): A Study of Factors Affecting Wine Volatile Composition and its Application in Discriminant Analysis. *Lebensm Wiss Technol.* 29: 251-259

Firmeninformation Thermo Finnigan (2001): Triton Neptun. 04/01 Part Nr 1990920

Firmeninformation Thermo Finnigan (2001): Element 2. 12/01 Part Nr 1125881

Firmeninformation Thermo Quest FininniganMAT (1999): Gasbench II. 03/99 Part Nr. 1125880

Firmeninformation Thermo Quest FininniganMAT (1993): Isodat Manual ConfloII.

Forcén M, Berna A, Mulet A (1992): Characterization of Majorcan red wines in terms of conventional parameters. *Rev Esp Cienc Tecnol Aliment* 32, 5: 517-527

Forcén M, Berna A, Mulet A (1993): Using Aroma Components to Characterize Majorcan Varietal Red Wines and Musts. *Lebensm Wiss Technol* 26: 54-58

Förstel H (1986): Neue Möglichkeiten der Weinanalyse – Die natürliche Variation der stabilen Isotope. *Die Weinwirtschaft Technik* 5: 202-208

Förstel H (1994): Elemente und Isotope. *Flüssiges Obst* 61, 1: 15-19

Förstel H (1998): Persönliche Mitteilung der Ergebnisse der Validierungsmessung der Datenbankweine 1997

Förstel H, Hützen H (1984): Stabile Sauerstoff - Isotope als natürliche Markierung von Weinen. *Die Weinwirtschaft Technik* 3: 71-76

Frias S, Perez Trujillo P, Pena E M, Conde JE (2001): Classification and differentiation of bottled sweet wines of Canary Islands (Spain) by their metallic content. *Eur Food Res Technol* 213: 145-149

Fribolin H (1988): Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie. *VCH Weinheim*

Funk W, Dammann V, Donnert G (1992): Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie. *VCH Weinheim*

García-Jares C, García-Martín S, Cela-Torrijos R (1995): Analysis of Some Highly Volatile Compounds of Wine by Means of Purge and Cold Trapping Injector Capillary Gas Chromatography. Application to the Differentiation of Rias Baixas Spanish White. *J Agric Food Chem* 43: 764-768

Gießmann U, Greb U (1994): High resolution ICP-MS-a new concept for elemental mass spectrometry. *Fresenius J Anal Chem* 350: 186-193

Gómez-Cordovés C, Gonzáles-San José ML, Junquera B, Estrella I (1995): Correlation between Flavonoids and Color in Red Wines Aged in Wood. *Am J Enol Vitic* 46, 3: 295-298

Greb U. (1992): Neue massenspektrometrische Methoden in der anorganischen Spurenanalytik. *Vakuum in der Praxis* 1: 15-20

Greenough JD, Longerich HP, Jackson SE (1997): Element fingerprinting of Okanagan wines using ICP-MS: Relationship between wine composition, vineyard and wine colour. *Australien Journal of Grape and Wine Research* 3: 75-83

Haba M, Mulet A, Berna A (1997): Stability in Wine Differentiation of Two Close Viticultural Zones. *Am J Enol Vitic* 48, 3: 285-290

Hartung J (1995): Multivariate Statistik. *Oldenbourg – Verlag München*

Hayes JM (1982): Fractionation et al.: An Introduction to Isotopic Measurements and Terminology. *Spectra – A FinniganMAT Publication* 8, 4: 3-8

Hener U, Brand W A, Hilkert A W, Juchelka D, Mosandl A, Podebrad F (1998): Simultaneous on-line Analysis of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of organic compounds using GC-pyrolysis-IRMS. *Z Lebensm Unters Forsch A* 206: 230-232

Henrion R, Henrion G (1995): Multivariate Datenanalyse. *Springer Verlag Berlin*

Hesse M, Meier H, Zeeh B (2002): Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. *Thieme Verlag Stuttgart*

Hilkert A (2001): Persönliche Mitteilung

Hollemann AF, Wiberg E (1995): Lehrbuch der anorganischen Chemie. *Walter de Gruyter & Co Berlin*

Horn P, Schaaf P, Holbach B, Hölzl S, Eschnauer H (1993): $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ from rock and soil into vine and wine. *Z Lebensm Unters Forsch* 196: 407-409

Huerta-Diaz-Reganon M D, Salinas Fernandez M R, Masoud T (1997): Study of major volatiles in wines and discriminant analysis applied to classification according to region. *Bollettino chimico farmaceutico* 136, 9: 674-679

Jakob L (1995): Lexikon der Önologie. *Verlag Meininger GmbH Neustadt*

Jakubowski N, Brandt R, Eschnauer HR, Görtges (1998): Eignen sich die Seltenen Erden für die Herkunftsbestimmung von Weinen?. *Posterbeitrag, IGAS Mainz*

Jakubowski N, Brandt R, Stuewer D, Eschnauer HR, Görtges (1999): Analysis of wines by ICP-MS: Is the pattern of the rare earth elements a reliable fingerprint for the provenance?. *Fresenius J Anal Chem 364: 424-428*

Jamin E (1997-1999): Persönliche Mitteilung der Ergebnisse der Ringversuche im Rahmen des FIT – Forschungsprojektes der EU

Kaufmann A (1994): Ansätze zur Bestimmung der Weinprovinz mittels Routineanalysendaten. *Mitt Gebiete Lebensm Hyg 85: 566-578*

Kaufmann A (1996): Prognostischer Einsatz von multivariaten Techniken in der Weinanalytik. *Mitt Gebiete Lebensm Hyg 87: 604-622*

Kaufmann A (1997): Multivariate Statistics as a Classification Tool in the Food Laboratory. *Journal of AOAC International 80, 3: 665-675*

Krüger HW, Reesman RH (1982): Carbon Isotope Analyses in Food Technology. *Mass Spectrometry Reviews 1, 3: 1-190*

Kwan WO, Kowalski BR (1978): Classification Of Wines By Applying Pattern Recognition To Chemical Composition Data. *Journal of Food Science 43: 1320-1323*

Latorre MJ, García-Jares C, Mèdina B, Herrero C (1994): Pattern Recognition Analysis Applied to Classification of Wines from Galicia (Northwestern Spain) with Certified Brand of Origin. *J Agric Food Chem 42: 1451-1455*

Lehninger AL, Nelson DL, Cox MM (1998): Prinzipien der Biochemie. *Spektrum Heidelberg Akademischer Verlag*

Lexikon der Chemie (1998): Jakubke HD, Karcher R Eds. *Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg*

Li P, Hardy J K (1999): Characterization and Classification of Ohio Wines Using Multivariate Data Analysis. *Journal of Wine Research 10, 3: 197-206*

Longerich HP, Fryer BJ, Strong DF, Kantipuly CJ (1987): Effects of operating conditions on the determination of the rare earth elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). *Spectrochimica Acta 42B, 1/2: 75-92*

Martin GJ, Danho D, Vallet C (1991): Natural Isotope Fractionation in the Discrimination of Sugar Origins. *J Sci Food Agric* 56: 419-434

Martin GJ, Martin ML (1981): Deuterium labelling at the natural abundance level as studied by high field quantitative $^2\text{H-NMR}$. *Tetrahedron Lett* 22: 3525-3528

Martin GJ, Guillou C, Martin ML, Cabanis MT, Tep Y, Aerny J (1988): Natural Factors of Isotope Fractionation and the Characterization of Wines. *J Agric Food Chem.* 36: 316-322

Michalke B, Schramel P (1997): Coupling of capillary electrophoresis with ICP-MS for speciation investigations. *Fresenius J Anal Chem* 357: 594-599

Moens L, Jakubowski N (1998): Double-Focusing Mass Spectrometers in ICP-MS. *Analytical Chemistry News & Features, April 1, 251A-256A*

Moret I, Scarponi G, Cescon P (1994): Chemometric Characterization of Five Venetian White Wines. *J Agric Food Chem* 42: 1143-1153

Mulet A, Berna A, Forcen (1992): Differentiation and Grouping Characteristics of Varietal Grape Musts and Wines from Majorcan Origin. *Am J Enol Vitic* 43, 3: 221-225

Müller (2002): Persönliche Mitteilung

Ogrinc N, Kosir I J, Kocjancic M, Kidric J (2001): Determination of Authenticity, Regional Origin, and Vintage of Slovenian Wines Using a Combination Of IRMS and SNIF-NMR Analyses. *J Agric Food Chem* 49: 1432-1440

Parker IG, Kelly SD, Sharman M, Dennis MJ, Howie D (1998): Investigation into the use of carbon isotope ratios ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) of Scotch Whisky congeners to establish brand authenticity using gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry. *Food Chem.* 63 (3): 423-428

Pena-Neira A, Hernández T, García-Vallejo C, Estrella I, Suarez J A (2000): A survey of phenolic compounds in Spanish wines of different geographical origin. *Eur Food Technol* 210: 445-448

Perez-Magarino S, Revilla I, Izacara E, Gonzalez-San Jose ML (1999): Discrimination of D.O.C. wine vintages as a function of chemical composition. *Quimica Analitica* 18: 133-136

Pickhardt C, Becker JS (2001): Trace analysis of high-Purity graphite by LA-ICP-MS. *Fresenius J Anal Chem* 370: 534-540

Rapp A, Suckrau I, Versini G (1993): Untersuchungen des Trauben- und Weinaromas. *Z Lebensm Unters Forsch* 197: 249-254

Reinhardt K (1994): Seltene Erden. *Chemie in unserer Zeit* 1: 24-34

Römpps Lexikon Chemie (1997). Falbe J, Regitz M Eds., *Thieme Verlag Stuttgart*

Rossmann A (1999): Persönliche Mitteilung der Ergebnisse der Validierungsmessungen der Datenbankweine 1998

Rossmann A, Schmidt HL (1989): Nachweis der Herkunft von Ethanol und der Zuckering von Wein durch positionelle Wasserstoff- und Kohlenstoff Isotopen-Messung. *Z Lebensm Unters Forsch.* 188: 434-438

Rozanski K, Araguas-Araguas L, Gonfianti R (1993): Isotopic Pattern in Global Precipitation. In *Climate Change in Continental Isotopic Records Geophysical Monograph* 78

Ruff C, Hör K, Weckerle B, König T, Schreier P (2000): Authentizitätskontrolle von Aromastoffen: Gaschromatographie - Isotopenverhältnis - Massenspektrometrie zur Bestimmung des $^2\text{H}/^1\text{H}$ -Verhältnisses von Benzaldehyd in Lebensmitteln. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau* 96, 7: 243-247

Sargent M, Webb K (1993): Instrumental aspects of inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Spectroscopy Europe* 5, 2: 21-28

Savarino V, Landi F, Dulbecco P, Ricci C, Tessieri L, Biagini R, Gatta L, Miglioli M, Celle G, Vaira D (2000): Isotope ratio mass spectrometry (IRMS) versus laser-assisted ratio analyser (LARA): a comparative study using two doses of. *Digestive diseases and sciences.* 45, 11: 2168-2174

Schadewaldt P, Schommartz B, Wienrich G, Brösicke H, Piolot R, Ziegler D (1997): Application of isotope-selective nondispersiv infrared spectrometry (IRIS) for evaluation of [^{13}C]octanoic acid gastric-emptying breath tests: comparison with isotope ratio-mass spectrometry. *Clinical chemistry.* 43, 3: 518-522

Schmidt HL (1996): Development of a community method of analysis based on the quantitative determination of isotopes for detecting the addition of water and sugar to wine and wine products. Final report of the contract AIR 3 – ST92 - 005

Seeber R, Sferlazzo G, Leardi R, Dalla Serra A, Versini G (1991): Multivariate Data Analysis in Classification of Musts and Wines of the Same Variety to Vintage Year. *J Agric Food Chem* 39: 1764-1769

Shimoda M, Shibamoto T, Noble AC (1993): Evaluation of Headspace Volatiles of Cabernet Sauvignon Wines Sampled by an On-Column Method. *J Agric Food Chem* 41: 1664-1668

Siegmund H, Bächmann K (1977): Die Lagezuordnung von Weinen durch Bestimmung des Spurenelementmusters. *Z Lebensm Unters Forsch* 164: 1-7

Siret R, Boursiquot J M, Merle M H, Cabanis J C, This P (2000): Toward the Authentication of Varietal Wines by the Analysis of Grape (*Vitis vinifera* L.) Residual DNA in Must and Wine Using Microsatellite Markers. *J Agric Food Chem.* 48, 10: 5035-5040

Sivertsen H, Holen B, Nicolaysen F, Risvik E (1999): Classification of French red wines according to their geographical origin by the use of multivariate analyses. *J Sci Food Agric* 79: 107-115

Stroh A, Brückner P, Völlkopf U (1994): Multielement Analysis of Wine Samples Using ICP-MS. *Atomic Spectroscopy*, 03/04 : 100-106

Sutton K L, Ponce de Leon C A, Ackley K L, Sutton R M, Stalcup A M, Caruso J A (2000): Development of chiral HPLC for selenoamino acids with ICP-MS detection: application to selenium nutritional supplements. *The Analyst* 125, 2: 281-286

Suzuki K T, Sasakura C, Ohmichi M (1997): Binding of endogenous and exogenous cadmium to glutelin in rice grains as studied by HPLC / ICP-MS with use of stable isotope. *Journal of trace elements in medicine and biology: organ of the Society for Minerals and Trace Elements (GMS)* 11, 2: 71-76

Thiel G (1998): Atomemissionsspektrometrische und multivariat-statistische Untersuchungen zur Bestimmung der Herkunft von Weinen. *Dissertation an der Schiller Universität Jena*

Tittes W (1994): Untersuchung zur analytischen Charakterisierung eines neuen hochauflösenden ICP - Massenspektrometers. *Dissertation am Institut für Spektrochemie und Angewandte Spectroskopie Dortmund*

Troost G (1988): Technologie des Weines. *Ulmer – Verlag Stuttgart*

Vaamonde A, Sánchez P, Vilarino F, Pazo M, Travesso C (1997): On Consistency of Qualifications Winetasting Panels. Application of Multivariate Statistical Methods. *Am J Enol Vitic* 48, 2: 177-180

Verordnung (EWG) Nr. 2676/90 der Kommission vom 17. September 1990: Methode 8, Anhang. *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft L* 272

Verordnung (EWG) Nr. 3201/90 der Kommission vom 16. Oktober 1990: Anhang II. In Beck'sche Textausgaben - Lebensmittelrecht

Verordnung (EWG) Nr. 822/97 der Kommission vom 6. Mai 1997: Bestimmung des Verhältnisses der Isotope $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ im Wasser des Weins. *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften Nr. L 117/10-12*

Verordnung (EWG) Nr. 822/97 der Kommission vom 6. Mai 1997: *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften Nr. L 117/11, Anhang - Nr. 43*

Verordnung (EWG) Nr. 2729 der Kommission vom 14. Dezember 2000: *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften Nr. L 316, Anhang - Nr. 43*

Versini G, Monetti A, Remiero F (1997): Monitorino Authenticity and Regional Origin of Wines by Natural Stable Isotope Analysis. *ACS Symposium 661: 113-131*

Winkler FJ, Schmidt H-L (1980): Einsatzmöglichkeiten der ^{13}C -Isotopen-Massenspektrometrie in der Lebensmitteluntersuchung. *Z Lebensm Unters Forsch 171: 85-94*

Wittkowski (1999): Persönliche Mitteilung über nicht handelsübliche Gehalte an biogenen Aminen im Wein

Würdig G, Woller R (1989): Chemie des Weines. *Eugen Ulmer Verlag Stuttgart*

Anhang I – Datensatz der Überseeweine

Nr.	Land	Art	Jahrgang	Anbaugebiet	Rebsorte
1	Argentinien	Ww	1996	Mendoza	
2	Argentinien	Rw	1997	Mendoza	Malbec
3	Argentinien	Ww	1995	Mendoza	Chardonnay
4	Argentinien	Ww	1998	Mendoza	Pinot Gris
5	Argentinien	Rw	1998	Mendoza	Bonarda
6	Argentinien	Rw	1998	Mendoza	Bonarda
7	Argentinien	Rw	1998	Mendoza	Bonarda/Tempranillo
8	Argentinien	Ww	1999	Mendoza	Pinot Gris
9	Argentinien	Ww	1998	Mendoza	Chardonnay
10	Argentinien	Rw	1997	Mendoza	Merlot
11	Argentinien	Rw	1991	Mendoza	Syrah (Shiraz)
12	Argentinien	Rw	1997	Mendoza	Tempranillo
13	Argentinien	Rw	1995	Mendoza	Malbec/Merlot
14	Argentinien	Rw	1998	Mendoza	Merlot
15	Argentinien	Rw	1996	Mendoza	Syrah (Shiraz)
16	Argentinien	Rw	1994	Mendoza	Cabernet Sauvignon
17	Argentinien	Rw	1999	Mendoza	Malbec
18	Argentinien	Rw	1999	Mendoza	Cabernet Sauvignon
19	Argentinien	Rw	1999	Mendoza	Syrah (Shiraz)
20	Argentinien	Rw	1997	Mendoza	Malbec
21	Argentinien	Rw	1996	Mendoza	Cabernet Sauvignon
22	Argentinien	Rw	1998	Mendoza	Malbec
23	Argentinien	Rw	1997	Mendoza	Merlot
24	Argentinien	Rw	1997	Mendoza	Cabernet Sauvignon
25	Argentinien	rose	1996	Mendoza	Merlot
26	Argentinien	Ww	1999	Mendoza	Torrontes
27	Argentinien	Rw	1998	Mendoza	Merlot/Cab. Sauv./Mal.
28	Argentinien	Rw	1997	Mendoza	Merlot

Nr.	Land	Art	Jahrgang	Anbaugebiet	Rebsorte
29	Australien	Ww	1997	New South Wales	Chardonnay
30	Australien	Rw	1997	South Eastern Australia	Shiraz
31	Australien	Rw	1997	South Eastern Australia	Shiraz/Cab. Sav.
32	Australien	Ww	1997	South Eastern Australia	Chardonnay
33	Australien	Rw	1997	South Eastern Australia	Shiraz
34	Australien	Rw	1997	South Australia	Cabernet Sauvignon
35	Australien	Rw	1997	South Australia	Cab. Sauv./Merlot
36	Australien	Rw	1997	South Australia	Cab. Sauv./Merlot
37	Australien	Rw	1997	South Australia	Shiraz
38	Australien	Rw	1998	South Australia	Cab. Sauv./Shiraz
39	Australien	Rw	1998	South Eastern Australia	Cab. Sauv./Shiraz
40	Australien	Rw	1997	South Australia	Cabernet Sauvignon
41	Australien	Rw	1997	South Eastern Australia	Cab. Sauv./Merlot
42	Australien	Rw	1998	South Australia	Cabernet Sauvignon
43	Australien	Ww	1999	South Eastern Australia	Chardonnay
44	Australien	Ww	1997	South Australia	Chardonnay
45	Australien	Ww	1998	South Eastern Australia	Chardonnay
46	Australien	Ww	1998	South Eastern Australia	Semillion/Chardonnay
47	Australien	Rw	1998	South Eastern Australia	Grenache/Shiraz
48	Australien	Rw	1998	New South Wales	Shiraz/Cabernet Sauv.
49	Australien	Rw	1998	South Eastern A.	Shiraz/Cabernet Sauv.
50	Australien	Ww	1998	South Eastern A.	Semillon/Chardonnay
51	Australien	Ww	1998	New South Wales	Chardonnay
52	Australien	Ww	1999	South Australia	Chardonnay
53	Australien	Ww	1999	South Australia	Sauvignon Blanc
54	Australien	Rw	1998	South Eastern Australia	Shiraz/Cabernet Franc
55	Australien	Rw	1997	South Eastern Australia	Shiraz/Cabernet Franc
56	Australien	Rw	1997	South Australia	Cabernet Sauvignon

Nr.	Land	Art	Jahrgang	Anbaugebiet	Rebsorte
57	Chile	Ww	1996		Chardonnay
58	Chile	Ww	1997	Maule	Chardonnay
59	Chile	Rw		Maule	Cabernet Sauvignon
60	Chile	Rw	1997	Rapel	Cabernet Sauvignon
61	Chile	Ww	1997	Rapel	Chardonnay
62	Chile	Rw	1996	Rapel / Colchagua	Cabernet Sauvignon
63	Chile	Rw	1992	Rapel	Cabernet Sauvignon
64	Chile	Rw	1995	Maule	Cabernet Sauvignon
65	Chile	Ww	1998	Maipo Valley	Chardonnay
66	Chile	Ww	1997	Maipo Valley	Sauvignon Blanc
67	Chile	Rw	1996	Maule	Cabernet Sauvignon
68	Chile	Rw	1995	Maipo Valley	Cabernet Sauvignon
69	Chile	Rw	1996	Coquimbo	Cabernet Sauvignon
70	Chile	Rw	1996	Maule	Cabernet Sauvignon
71	Chile	Rw	1997	Rapel	Merlot
72	Chile	Rw	1997	Maipo Valley	Merlot
73	Chile	Rw	1997	Rapel	Cabernet Sauvignon
74	Chile	Rw	1996	Maule	Cabernet Sauvignon
75	Chile	Rw	1995	Rapel	Cabernet Sauvignon
76	Chile	Rw	1995	Maipo Valley	Cabernet Sauvignon
77	Chile	Ww	1998	Maipo Valley	Chardonnay
78	Chile	Ww	1998	Maule	Chardonnay
79	Chile	Ww	1999	Maipo Valley	
80	Chile	Ww	1999	Maule	
81	Chile	Ww	1996		Sauvignon Blanc
82	Chile	Rw	1999		Cabernet Sauvignon
83	Chile	Rw	1998		Cabernet Sauvignon
84	Chile	Rw	1998	Maipo Valley	Cabernet Sauvignon

Nr.	Land	Art	Jahrgang	Anbaugebiet	Rebsorte
85	Kalifornien	Rw	1995		Cabernet Sauvignon
86	Kalifornien	Rw	1995	Monterey	Cabernet Sauvignon
87	Kalifornien	Rw	1995		Zinfandel
88	Kalifornien	Rw	1995		Zinfandel
89	Kalifornien	Ww	1995		Sauvignon Blanc
90	Kalifornien	Ww			
91	Kalifornien	Rw			
92	Kalifornien	Rw	1996		Zinfandel
93	Kalifornien	Rw	1997		Cabernet Sauvignon
94	Kalifornien	Rw	1997		Merlot
95	Kalifornien	Rw	1997		Cabernet Sauvignon
96	Kalifornien	Rw	1997		Cabernet Sauvignon
97	Kalifornien	Rw	1997		Zinfandel
98	Kalifornien	Ww	1997		Chardonnay
99	Kalifornien	Rw	1996		Zinfandel
100	Kalifornien	Ww	1995	Sonoma Country	Chardonnay
101	Kalifornien	Rw	1997		Merlot
102	Kalifornien	Rw	1997		Ruby Cabernet
103	Kalifornien	Rw	1997		Cabernet Sauvignon
104	Kalifornien	Ww	1997		Chardonnay
105	Kalifornien	Ww	1997	Livermore Valley	Sauvignon Blanc
106	Kalifornien	Rw	1997	Central Coast	Cabernet Sauvignon
107	Kalifornien	Rw	1996	Sonoma Country	Zinfandel
108	Kalifornien	Ww	1996		Chardonnay
109	Kalifornien	Ww	1996		Chardonnay

Nr.	Land	Art	Jahrgang	Anbaugebiet	Rebsorte
110	Südafrika	Ww	1998	Western Cape	
111	Südafrika	Rw	1996	Western Cape	Cabernet Sauvignon
112	Südafrika	Rw	1996	Stellenbosch	Cabernet Sauvignon
113	Südafrika	Rw	1995	Paarl	Cab. Sauv./Merlot
114	Südafrika	Ww	1998	Paarl	Chenin Blanc
115	Südafrika	Rw	1996	Western Cape	
116	Südafrika	Ww	1997	Western Cape	Riesling
117	Südafrika	Ww	1998	Western Cape	Chenin Blanc
118	Südafrika	Ww	1999	Western Cape	Sauvignon Blanc
119	Südafrika	Rw	1997	Western Cape	Cabernet Sauvignon
120	Südafrika	Rw	1997	Western Cape	Merlot
121	Südafrika	Rw	1996	Paarl	Cabernet Sauvignon
122	Südafrika	Rw	1997	Coastal Region	Merlot
123	Südafrika	Ww	1997	Robertson	Chardonnay
124	Südafrika	Ww	1998	Paarl	Riesling
125	Südafrika	Ww	1998	Robertson	Sauvignon Blanc
126	Südafrika	Ww	1999	Robertson	Chenin Blanc/Sauv. Blanc
127	Südafrika	Ww	1999	Western Cape	Chenin Blanc
128	Südafrika	Ww	1999	Robertson	Ruby Cabernet
129	Südafrika	Ww	1999	Robertson	Sauvignon Blanc
130	Südafrika	Ww	1998	Paarl	Pinotage
131	Südafrika	Rw	1998	Paarl	Shiraz/Merlot
132	Südafrika	Rw	1998	Paarl	Sauvignon Blanc
133	Südafrika	Rw	1996	Paarl	Cab.Sauv./Merlot/Cab.Franc
134	Südafrika	Rw	1997	Coastal Region	Sauvignon Blanc
135	Südafrika	Rw	1996	Western Cape	Cabernet Sauvignon
136	Südafrika	Rw	1996	Swartland	Shiraz
137	Südafrika	Rw	1998		

Nr.	Stabilisotopen				Anorganische Parameter			
	(D/H) _I	(D/H) _{II}	$\delta^{13}\text{C}$ Ethanol	$\delta^{18}\text{O}$ Wein	K	Na	Ca	Mg
	ppm	ppm	‰	‰	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
1	96,37	124,49	-26,72	-0,64	621	37	70	74
2	97,11	123,94	-27,24	0,49	1120	15	63	74
3	95,17	124,14	-27,83	-0,95	855	17	56	83
4	97,90	125,25	-28,07	-2,79	571	44	123	79
5	99,43	127,12	-27,31	0,08	1283	39	101	98
6	99,77	126,03	-27,28	1,33	1312	50	95	101
7	99,32	126,55	-27,56	0,49	1086	105	79	96
8	97,74	124,56	-27,64	-1,01	425	64	78	74
9	99,85	124,34	-27,08	-1,85	639	44	95	84
10	100,13	127,82	-27,62	2,04	1298	94	82	93
11	97,78	126,35	-27,38	0,01	1330	43	64	105
12	99,29	126,21	-27,20	0,07	1158	48	42	93
13	97,80	125,62	-27,23	-1,01	1295	41	81	94
14	100,20	128,19	-27,63	0,12	1294	104	85	91
15	99,26	127,31	-26,83	0,85	1354	68	59	107
16	98,28	126,14	-27,28	-0,15	1313	55	73	102
17	98,72	125,00	-27,81	0,25	1371	53	80	98
18	98,49	127,73	-26,64	1,28	1146	70	68	108
19	98,52	124,57	-27,50	-1,63	1167	74	84	95
20	98,47	127,65	-27,44	-0,49	1112	25	62	99
21	99,93	128,73	-27,18	1,64	1180	24	67	99
22	97,51	124,97	-27,32	-1,03	1134	53	62	96
23	100,92	128,73	-27,53	4,01	1429	84	71	101
24	98,61	127,50	-27,47	2,61	1456	69	62	100
25	99,25	125,41	-27,89	2,40	558	92	123	93
26	98,67	124,92	-26,63	2,08	1015	109	84	70
27	99,11	127,08	-26,65	-0,43	1352	41	56	95
28	98,81	126,64	-26,82	-0,22	1295	52	75	103

Nr.	Stabilisotopen				Anorganische Parameter			
	(D/H) _I	(D/H) _{II}	$\delta^{13}\text{C}$ Ethanol	$\delta^{18}\text{O}$ Wein	K	Na	Ca	Mg
	ppm	ppm	‰	‰	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
29	106,07	130,49	-27,24	7,08	489	59	105	113
30	105,38	132,13	-26,77	7,43	1053	99	66	154
31	106,24	132,07	-27,25	7,07	930	50	79	151
32	106,36	133,62	-27,45	8,94	435	64	75	119
33	104,71	131,96	-26,79	4,94	996	57	54	128
34	105,19	132,02	-25,67	7,28	1163	60	49	134
35	104,35	133,02	-26,76	7,10	858	40	62	159
36	105,74	131,74	-26,10	7,52	885	66	53	144
37	105,36	130,14	-26,49	6,48	1152	88	56	144
38	107,30	134,72	-27,35	12,33	1190	86	52	161
39	107,52	133,59	-27,31	10,69	1056	83	78	168
40	104,92	133,42	-26,57	6,80	992	58	68	139
41	105,20	132,55	-26,63	5,73	967	39	59	131
42	105,40	133,73	-26,06	9,50	1044	59	51	129
43	106,85	133,01	-27,79	8,92	525	62	74	110
44	104,47	130,59	-27,11	5,80	600	34	70	104
45	106,49	134,04	-27,41	10,39	552	69	72	106
46	105,75	131,43	-27,78	9,17	670	84	93	97
47	107,22	133,77	-26,90	10,07	815	99	73	137
48	107,57	132,87	-27,32	12,44	1078	79	74	155
49	106,40	133,28	-26,77	9,29	1006	112	64	139
50	106,21	132,48	-27,41	8,41	623	69	82	106
51	106,24	131,95	-27,93	10,20	760	49	70	109
52	107,35	132,75	-27,26	8,84	513	98	64	111
53	105,39	132,32	-27,60	10,21	420	95	62	89
54	104,90	134,15	-27,22	6,89	969	28	64	130
55	106,97	133,04	-27,23	11,89	1067	77	69	154
56	106,06	133,55	-25,84	10,95	1042	74	59	145

Nr.	Stabilisotopen				Anorganische Parameter			
	(D/H) _I	(D/H) _{II}	$\delta^{13}\text{C}$ Ethanol	$\delta^{18}\text{O}$ Wein	K	Na	Ca	Mg
	ppm	ppm	‰	‰	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
57	101,15	126,94	-27,08	3,96	764	17	69	89
58	101,30	128,99	-27,47	5,40	521	11	70	99
59	101,16	129,68	-26,31	4,87	915	8	53	104
60	101,32	128,76	-26,19	5,54	1103	6	46	115
61	101,53	127,69	-26,98	4,19	671	28	69	89
62	101,87	130,57	-26,33	6,59	1091	7	80	118
63	101,29	129,79	-26,59	4,34	1073	6	52	100
64	102,18	131,07	-26,99	5,12	1524	8	64	107
65	100,80	127,69	-27,85	1,43	572	24	81	83
66	100,47	128,26	-27,39	2,19	678	25	70	67
67	100,87	130,69	-27,59	3,47	748	9	60	118
68	100,09	128,67	-27,01	1,35	1297	15	62	88
69	102,97	131,87	-26,98	5,59	1293	30	63	120
70	101,74	129,31	-27,48	5,40	1258	7	59	107
71	101,36	129,41	-27,03	5,84	1236	6	62	104
72	100,87	128,33	-27,01	0,98	1150	8	71	88
73	102,51	130,56	-26,31	7,42	1305	9	58	110
74	101,22	129,53	-27,12	3,95	826	19	58	114
75	102,05	129,48	-26,62	4,07	1118	6	51	100
76	99,97	127,10	-26,90	1,21	1278	22	61	92
77	102,09	127,25	-27,97	1,40	569	26	74	79
78	102,23	127,97	-27,68	3,73	608	17	51	93
79	100,49	127,43	-27,03	2,62	547	27	72	71
80	101,25	127,16	-27,44	2,53	312	50	95	72
81	101,55	128,07	-27,53	3,70	860	19	70	75
82	100,89	128,40	-26,82	2,32	1193	11	63	96
83	101,46	131,02	-27,44	3,60	1332	6	65	105
84	101,57	128,45	-26,82	3,57	972	25	80	92

Nr.	Stabilisotopen				Anorganische Parameter			
	(D/H) _I	(D/H) _{II}	$\delta^{13}\text{C}$ Ethanol	$\delta^{18}\text{O}$ Wein	K	Na	Ca	Mg
	ppm	ppm	‰	‰	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
85	101,64	127,13	-27,13	5,66	1231	31	74	116
86	102,23	130,12	-26,60	6,57	1413	22	70	118
87	102,65	130,57	-26,16	5,69	1078	30	55	117
88	101,99	129,32	-26,20	6,11	1086	31	70	110
89	101,87	127,61	-27,54	4,31	692	37	53	87
90	101,46	125,49	-27,41	3,57	681	37	72	68
91	101,11	126,57	-28,03	2,56	1066	78	82	105
92	102,75	131,30	-27,25	5,51	1178	31	79	113
93	102,89	131,46	-27,19	6,12	1168	36	91	131
94	103,76	129,67	-27,16	4,90	1090	25	87	115
95	102,79	129,91	-27,24	6,23	1242	19	62	123
96	102,19	128,47	-27,49	5,08	1344	21	82	98
97	102,78	129,37	-26,70	5,40	1126	27	74	110
98	102,30	127,10	-27,47	4,79	850	22	82	97
99	102,36	130,12	-27,00	5,40	1360	18	73	124
100	104,09	128,99	-27,07	6,38	545	11	52	117
101	103,37	129,87	-26,89	6,16	1065	18	61	115
102	101,78	128,04	-27,72	3,76	1235	27	67	95
103	103,01	130,53	-27,42	6,56	1247	30	82	127
104	102,77	128,38	-27,63	4,23	1121	28	90	106
105	103,49	129,27	-26,47	5,52	548	61	63	112
106	102,93	131,85	-27,33	6,93	969	24	65	118
107	103,69	132,18	-26,88	6,27	1109	13	51	87
108	104,13	130,04	-27,76	5,63	726	34	53	120
109	104,23	129,59	-27,39	6,71	808	24	51	120

Nr.	Stabilisotopen				Anorganische Parameter			
	(D/H) _I	(D/H) _{II}	$\delta^{13}\text{C}$ Ethanol	$\delta^{18}\text{O}$ Wein	K	Na	Ca	Mg
	ppm	ppm	‰	‰	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
110	104,23	131,00	-25,92	6,50	701	49	88	98
111	104,85	133,26	-25,86	8,44	1238	38	60	124
112	105,35	132,92	-25,33	7,93	1681	17	54	114
113	105,84	132,40	-27,35	9,94	1187	16	41	96
114	106,15	132,91	-26,36	7,93	474	22	57	78
115	106,07	133,59	-26,78	8,90	1197	30	54	122
116	105,66	131,56	-25,37	6,17	450	51	77	89
117	105,85	131,89	-26,94	7,42	618	36	65	85
118	104,54	131,59	-26,93	6,13	1129	45	70	86
119	105,56	134,17	-26,42	8,44	1082	33	57	121
120	105,26	132,92	-25,79	7,17	956	42	56	114
121	105,97	134,48	-27,13	8,84	1055	23	66	113
122	104,77	133,42	-26,41	5,46	891	52	47	103
123	104,35	131,34	-27,25	8,13	354	24	65	93
124	106,34	133,50	-27,22	8,89	557	30	98	90
125	104,19	132,40	-27,26	6,74	672	28	66	82
126	104,30	132,66	-28,03	7,91	521	20	69	79
127	104,34	131,05	-27,10	5,95	725	35	74	72
128	105,84	133,18	-26,44	7,43	851	28	85	93
129	106,56	132,50	-25,85	7,42	701	38	75	90
130	104,36	132,84	-27,31	5,44	548	48	76	88
131	107,63	135,13	-25,75	9,14	880	25	46	142
132	107,80	135,49	-25,59	10,47	1001	34	68	184
133	105,17	133,32	-27,72	8,68	885	36	73	134
134	105,14	133,71	-27,17	7,95	1270	19	62	104
135	107,15	136,31	-26,31	9,67	1313	22	63	157
136	105,96	133,96	-27,28	9,91	1101	26	58	116
137	106,25	134,92	-25,61	9,27	1456	26	55	169

Anorganische Parameter								
Nr.	Y	La	Ce	Pr	Ne	Sm	Eu	Gd
	µg/l	µg/l						
1	2,992	1,396	2,212	0,350	1,504	0,331	0,0774	0,370
2	1,218	0,621	1,322	0,168	0,731	0,161	0,0415	0,169
3	1,876	1,363	2,574	0,341	1,431	0,427	0,0820	0,318
4	0,508	0,316	0,486	0,089	0,371	0,092	0,0230	0,106
5	0,319	0,383	0,335	0,069	0,277	0,067	0,0182	0,072
6	0,331	0,222	1,324	0,049	0,208	0,050	0,0164	0,057
7	0,605	0,514	4,624	0,093	0,414	0,099	0,0492	0,126
8	0,381	0,261	0,403	0,044	0,221	0,050	0,0095	0,061
9	1,573	0,990	1,765	0,261	1,159	0,272	0,0647	0,294
10	1,062	0,908	1,647	0,246	1,045	0,257	0,0687	0,272
11	0,786	0,355	0,585	0,089	0,384	0,086	0,0134	0,095
12	1,163	0,491	1,139	0,140	0,627	0,159	0,0448	0,189
13	1,176	0,576	0,924	0,141	0,582	0,125	0,0264	0,137
14	0,777	0,598	1,075	0,148	0,634	0,189	0,0300	0,160
15	0,171	0,199	0,210	0,028	0,120	0,030	0,0033	0,030
16	0,502	0,328	0,547	0,069	0,293	0,069	0,0115	0,085
17	0,519	0,378	0,918	0,099	0,416	0,097	0,0176	0,112
18	0,116	0,088	0,377	0,007	0,053	0,008	0,0007	0,015
19	0,502	0,407	0,665	0,064	0,248	0,060	0,0085	0,078
20	0,206	0,191	0,433	0,035	0,160	0,030	0,0053	0,035
21	0,312	0,395	0,389	0,039	0,154	0,035	0,0005	0,040
22	0,451	0,291	0,443	0,046	0,173	0,035	0,0061	0,039
23	0,247	0,270	0,320	0,034	0,133	0,032	0,0084	0,034
24	0,295	0,281	0,583	0,057	0,233	0,060	0,0108	0,061
25	0,242	0,260	0,338	0,025	0,109	0,024	0,0002	0,027
26	0,844	0,343	0,802	0,089	0,411	0,101	0,0147	0,112
27	0,421	0,265	0,654	0,057	0,236	0,053	0,0100	0,064
28	1,021	0,261	0,649	0,073	0,337	0,086	0,0154	0,110

Anorganische Parameter								
Nr.	Y	La	Ce	Pr	Ne	Sm	Eu	Gd
	µg/l	µg/l						
29	3,227	1,393	3,049	0,396	1,721	0,429	0,0674	0,480
30	1,065	0,981	1,709	0,230	0,900	0,181	0,0372	0,172
31	0,553	0,414	0,548	0,094	0,351	0,084	0,0164	0,095
32	1,082	0,349	0,741	0,118	0,488	0,146	0,0193	0,176
33	0,083	0,122	0,090	0,014	0,045	0,012	0,0019	0,016
34	0,230	0,159	2,307	0,034	0,130	0,030	0,0091	0,037
35	0,154	0,153	2,597	0,019	0,078	0,021	0,0161	0,028
36	0,115	0,212	0,719	0,013	0,051	0,013	0,0074	0,015
37	0,348	0,324	1,441	0,044	0,159	0,035	0,0186	0,044
38	0,446	0,230	0,575	0,022	0,092	0,029	0,0193	0,043
39	0,392	0,302	0,320	0,048	0,199	0,048	0,0232	0,056
40	0,981	0,824	1,515	0,160	0,624	0,144	0,0421	0,168
41	0,496	0,285	0,473	0,061	0,235	0,057	0,0246	0,063
42	0,119	0,217	1,357	0,020	0,072	0,020	0,0165	0,022
43	1,412	0,477	1,073	0,154	0,704	0,183	0,0204	0,216
44	0,792	0,202	0,496	0,067	0,309	0,090	0,0046	0,110
45	1,448	0,604	1,185	0,164	0,700	0,158	0,0216	0,178
46	0,719	0,126	0,358	0,056	0,278	0,069	0,0095	0,081
47	1,195	0,798	1,423	0,182	0,741	0,159	0,0269	0,161
48	0,455	0,209	0,360	0,051	0,202	0,055	0,0004	0,056
49	1,126	0,835	1,342	0,169	0,668	0,140	0,0202	0,168
50	1,371	0,442	0,707	0,088	0,382	0,094	0,0106	0,142
51	1,443	0,490	0,973	0,127	0,584	0,149	0,0170	0,196
52	0,385	0,181	0,293	0,034	0,141	0,033	0,0005	0,040
53	0,791	0,317	0,568	0,087	0,402	0,087	0,0096	0,105
54	0,612	0,360	0,511	0,072	0,312	0,078	0,0088	0,085
55	0,831	0,909	1,216	0,149	0,598	0,125	0,0342	0,132
56	0,680	0,553	0,792	0,091	0,337	0,070	0,0105	0,081

Anorganische Parameter								
Nr.	Y	La	Ce	Pr	Ne	Sm	Eu	Gd
	µg/l	µg/l						
57	0,351	0,105	0,228	0,035	0,173	0,042	0,0124	0,048
58	0,704	0,155	0,368	0,059	0,293	0,094	0,0125	0,109
59	0,278	0,096	0,136	0,030	0,118	0,027	0,0041	0,036
60	0,213	0,188	0,310	0,048	0,174	0,037	0,0063	0,040
61	0,873	0,430	0,908	0,144	0,600	0,165	0,0411	0,191
62	0,367	0,347	0,464	0,091	0,334	0,081	0,0186	0,085
63	0,128	0,121	0,115	0,016	0,051	0,019	0,0029	0,027
64	0,225	0,197	0,202	0,036	0,124	0,033	0,0089	0,044
65	0,737	0,769	1,287	0,184	0,718	0,179	0,0493	0,192
66	0,263	0,338	0,197	0,036	0,137	0,033	0,0060	0,038
67	0,151	0,223	0,251	0,037	0,117	0,035	0,0071	0,037
68	0,186	0,285	0,230	0,054	0,191	0,041	0,0114	0,043
69	0,264	0,339	0,904	0,064	0,281	0,067	0,0403	0,071
70	0,265	0,904	0,258	0,044	0,172	0,042	0,0454	0,049
71	0,293	0,866	0,547	0,069	0,282	0,072	0,0226	0,079
72	0,235	0,266	1,161	0,053	0,188	0,041	0,0067	0,042
73	0,191	0,092	0,211	0,034	0,102	0,021	0,0037	0,025
74	0,139	0,173	0,238	0,028	0,105	0,022	0,0014	0,023
75	0,072	0,124	0,150	0,014	0,047	0,012	0,0009	0,010
76	0,208	0,281	0,270	0,056	0,215	0,037	0,0074	0,036
77	0,558	0,346	0,440	0,063	0,288	0,062	0,0100	0,073
78	0,717	0,243	0,362	0,049	0,244	0,058	0,0019	0,080
79	0,374	0,119	0,202	0,044	0,197	0,066	0,0048	0,046
80	3,066	0,738	1,751	0,254	1,226	0,342	0,0345	0,441
81	0,788	0,429	0,693	0,076	0,341	0,086	0,0120	0,113
82	0,342	0,697	0,892	0,109	0,412	0,078	0,0184	0,075
83	0,184	0,115	0,259	0,023	0,089	0,018	0,0020	0,020
84	0,488	0,296	0,560	0,063	0,274	0,063	0,0133	0,073

Anorganische Parameter								
Nr.	Y	La	Ce	Pr	Ne	Sm	Eu	Gd
	µg/l	µg/l						
85	0,802	0,591	0,877	0,150	0,611	0,126	0,0253	0,143
86	0,337	0,136	0,252	0,030	0,136	0,025	0,0037	0,035
87	0,312	0,197	0,304	0,048	0,222	0,041	0,0077	0,048
88	0,742	0,663	0,870	0,166	0,691	0,146	0,0278	0,129
89	1,036	0,250	0,639	0,095	0,442	0,123	0,0150	0,154
90	0,879	0,312	0,558	0,092	0,400	0,105	0,0184	0,106
91	0,963	0,462	0,886	0,126	0,559	0,126	0,0281	0,135
92	1,020	1,030	1,693	0,287	1,015	0,224	0,0453	0,215
93	0,903	0,472	0,739	0,134	0,558	0,136	0,0250	0,151
94	0,698	0,359	0,529	0,108	0,448	0,105	0,0073	0,107
95	0,333	0,150	0,201	0,046	0,189	0,047	0,0003	0,046
96	0,808	0,380	0,694	0,120	0,517	0,117	0,0167	0,123
97	0,691	0,411	0,688	0,118	0,513	0,122	0,0188	0,123
98	1,189	0,220	0,584	0,093	0,447	0,109	0,0184	0,134
99	0,732	0,436	0,769	0,109	0,416	0,106	0,0176	0,109
100	0,774	0,333	0,650	0,100	0,450	0,102	0,0155	0,112
101	0,441	0,200	0,256	0,061	0,264	0,066	0,0003	0,068
102	0,677	0,355	0,590	0,102	0,427	0,096	0,0179	0,106
103	1,386	0,699	1,497	0,217	0,935	0,200	0,0343	0,215
104	0,699	0,222	0,464	0,072	0,325	0,071	0,0050	0,078
105	2,617	1,046	2,197	0,298	1,375	0,369	0,0476	0,456
106	0,365	0,475	0,691	0,091	0,351	0,067	0,0003	0,071
107	0,582	0,558	0,748	0,115	0,438	0,087	0,0113	0,104
108	1,338	0,413	1,060	0,108	0,489	0,133	0,0154	0,165
109	1,097	0,369	0,753	0,094	0,431	0,110	0,0143	0,133

Anorganische Parameter								
Nr.	Y	La	Ce	Pr	Ne	Sm	Eu	Gd
	µg/l	µg/l						
110	0,584	0,736	1,100	0,125	0,485	0,105	0,0244	0,114
111	0,417	0,475	0,923	0,093	0,382	0,082	0,0242	0,086
112	0,387	0,291	0,378	0,066	0,277	0,075	0,0145	0,064
113	0,393	0,167	0,392	0,051	0,225	0,058	0,0108	0,075
114	0,761	0,241	0,410	0,069	0,287	0,069	0,0161	0,091
115	0,645	0,642	1,320	0,115	0,449	0,103	0,0252	0,116
116	2,043	0,592	1,220	0,196	0,900	0,197	0,0286	0,237
117	1,190	0,542	1,230	0,151	0,682	0,171	0,0194	0,203
118	1,923	0,518	1,166	0,183	0,879	0,213	0,0350	0,267
119	0,741	0,474	0,796	0,113	0,442	0,106	0,0188	0,126
120	0,808	0,525	0,908	0,144	0,578	0,141	0,0250	0,139
121	1,064	0,612	1,040	0,131	0,554	0,122	0,0115	0,149
122	0,286	0,326	0,395	0,053	0,199	0,042	0,0031	0,047
123	0,372	0,244	0,409	0,053	0,231	0,058	0,0060	0,070
124	1,041	0,857	1,602	0,207	0,847	0,193	0,0379	0,210
125	1,470	0,769	1,605	0,190	0,835	0,230	0,0244	0,290
126	0,916	1,185	1,451	0,158	0,631	0,144	0,0271	0,168
127	0,179	0,246	0,214	0,023	0,106	0,021	0,0005	0,022
128	0,639	0,271	0,379	0,048	0,233	0,052	0,0064	0,072
129	1,749	0,833	1,491	0,206	0,886	0,244	0,0225	0,301
130	1,423	0,458	0,869	0,120	0,595	0,161	0,0219	0,215
131	2,046	2,039	3,571	0,443	1,812	0,385	0,0997	0,393
132	1,274	0,987	1,723	0,217	0,915	0,200	0,0394	0,215
133	2,337	1,631	3,375	0,403	1,693	0,422	0,0898	0,483
134	0,904	1,267	2,299	0,249	0,971	0,191	0,0630	0,202
135	0,285	0,195	0,357	0,034	0,137	0,028	0,0006	0,033
136	0,340	0,251	0,368	0,049	0,192	0,039	0,0037	0,044
137	1,110	1,027	1,921	0,259	1,137	0,259	0,0672	0,274

Nr.	Anorganische Parameter							Phosphat mg/l
	Tb µg/l	Dy µg/l	Ho µg/l	Er µg/l	Tm µg/l	Yb µg/l	Lu µg/l	
1	0,059	0,401	0,092	0,310	0,046	0,350	0,058	219
2	0,028	0,191	0,047	0,169	0,030	0,251	0,050	255
3	0,045	0,295	0,065	0,233	0,044	0,420	0,091	247
4	0,016	0,098	0,023	0,069	0,013	0,098	0,019	297
5	0,009	0,061	0,014	0,038	0,008	0,056	0,013	271
6	0,008	0,052	0,012	0,038	0,006	0,049	0,009	266
7	0,018	0,100	0,021	0,060	0,010	0,069	0,012	269
8	0,004	0,057	0,010	0,039	0,004	0,052	0,007	284
9	0,042	0,256	0,053	0,162	0,027	0,208	0,038	488
10	0,038	0,215	0,040	0,113	0,017	0,116	0,020	357
11	0,015	0,097	0,021	0,071	0,011	0,076	0,014	361
12	0,031	0,186	0,041	0,129	0,019	0,146	0,025	241
13	0,022	0,151	0,035	0,114	0,018	0,132	0,023	298
14	0,022	0,134	0,027	0,085	0,014	0,106	0,020	394
15	0,004	0,027	0,006	0,018	0,002	0,021	0,004	357
16	0,013	0,076	0,016	0,047	0,007	0,056	0,009	325
17	0,016	0,104	0,023	0,067	0,009	0,078	0,014	325
18	0,001	0,015	0,001	0,012	0,001	0,021	0,002	306
19	0,012	0,090	0,020	0,066	0,010	0,090	0,017	202
20	0,001	0,035	0,002	0,020	0,001	0,026	0,002	397
21	0,006	0,043	0,010	0,035	0,006	0,052	0,010	386
22	0,007	0,052	0,012	0,046	0,009	0,091	0,017	315
23	0,005	0,034	0,007	0,024	0,004	0,036	0,006	404
24	0,008	0,053	0,010	0,033	0,005	0,042	0,007	263
25	0,004	0,030	0,007	0,032	0,006	0,062	0,012	401
26	0,018	0,131	0,029	0,095	0,017	0,121	0,020	248
27	0,009	0,065	0,013	0,044	0,007	0,067	0,013	339
28	0,020	0,143	0,034	0,111	0,019	0,157	0,028	348

Nr.	Anorganische Parameter							Phosphat
	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	mg/l
29	0,079	0,537	0,122	0,375	0,057	0,390	0,064	517
30	0,025	0,161	0,035	0,108	0,015	0,114	0,021	524
31	0,014	0,100	0,024	0,071	0,015	0,112	0,026	405
32	0,033	0,202	0,046	0,134	0,022	0,145	0,026	452
33	0,002	0,017	0,003	0,008	0,002	0,013	0,003	449
34	0,006	0,034	0,008	0,023	0,004	0,027	0,006	618
35	0,003	0,024	0,006	0,018	0,003	0,028	0,006	354
36	0,002	0,017	0,004	0,014	0,003	0,022	0,005	414
37	0,007	0,051	0,012	0,038	0,006	0,045	0,008	522
38	0,008	0,059	0,015	0,048	0,008	0,059	0,011	563
39	0,008	0,055	0,013	0,044	0,008	0,058	0,011	491
40	0,024	0,154	0,033	0,102	0,015	0,097	0,016	430
41	0,011	0,068	0,016	0,053	0,009	0,069	0,013	320
42	0,002	0,018	0,005	0,014	0,002	0,017	0,002	506
43	0,036	0,235	0,052	0,168	0,026	0,186	0,030	440
44	0,019	0,130	0,028	0,084	0,012	0,092	0,018	487
45	0,022	0,199	0,047	0,166	0,027	0,217	0,037	450
46	0,013	0,101	0,026	0,098	0,018	0,144	0,027	399
47	0,020	0,165	0,033	0,114	0,016	0,131	0,022	526
48	0,008	0,061	0,014	0,046	0,007	0,061	0,012	465
49	0,025	0,156	0,035	0,108	0,016	0,111	0,020	542
50	0,024	0,170	0,043	0,151	0,026	0,189	0,033	508
51	0,032	0,227	0,052	0,173	0,027	0,198	0,033	475
52	0,007	0,052	0,013	0,051	0,012	0,080	0,015	510
53	0,015	0,112	0,027	0,096	0,016	0,120	0,023	348
54	0,013	0,091	0,019	0,070	0,011	0,089	0,017	618
55	0,019	0,129	0,028	0,091	0,015	0,105	0,019	438
56	0,012	0,086	0,020	0,066	0,010	0,082	0,016	490

Anorganische Parameter								
Nr.	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Phosphat
	µg/l	mg/l						
57	0,008	0,060	0,013	0,051	0,009	0,079	0,016	446
58	0,019	0,128	0,028	0,091	0,014	0,101	0,017	436
59	0,006	0,038	0,008	0,030	0,005	0,040	0,007	361
60	0,005	0,036	0,007	0,023	0,004	0,031	0,006	388
61	0,030	0,177	0,038	0,115	0,019	0,147	0,025	330
62	0,011	0,075	0,016	0,049	0,008	0,077	0,015	554
63	0,002	0,028	0,006	0,017	0,004	0,033	0,008	370
64	0,005	0,046	0,010	0,030	0,007	0,044	0,010	424
65	0,028	0,167	0,035	0,097	0,017	0,124	0,023	329
66	0,005	0,040	0,010	0,033	0,007	0,051	0,010	319
67	0,002	0,035	0,006	0,014	0,004	0,022	0,005	453
68	0,002	0,036	0,007	0,021	0,003	0,029	0,007	313
69	0,010	0,059	0,012	0,035	0,006	0,047	0,009	420
70	0,007	0,051	0,012	0,039	0,006	0,050	0,009	432
71	0,012	0,074	0,016	0,043	0,007	0,047	0,008	357
72	0,006	0,037	0,008	0,025	0,004	0,034	0,007	296
73	0,003	0,028	0,007	0,026	0,004	0,045	0,009	513
74	0,003	0,022	0,004	0,014	0,003	0,021	0,004	457
75	0,001	0,012	0,002	0,010	0,001	0,018	0,005	356
76	0,001	0,031	0,003	0,017	0,001	0,026	0,002	309
77	0,007	0,078	0,016	0,062	0,008	0,082	0,012	342
78	0,010	0,096	0,023	0,076	0,010	0,094	0,015	418
79	0,005	0,047	0,012	0,049	0,008	0,071	0,012	232
80	0,073	0,489	0,107	0,328	0,048	0,339	0,055	348
81	0,013	0,126	0,026	0,089	0,012	0,112	0,018	413
82	0,010	0,060	0,011	0,040	0,006	0,050	0,010	281
83	0,003	0,025	0,006	0,025	0,005	0,042	0,008	389
84	0,012	0,082	0,017	0,060	0,009	0,072	0,012	373

Anorganische Parameter								
Nr.	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Phosphat
	µg/l	mg/l						
85	0,017	0,124	0,027	0,090	0,013	0,115	0,022	499
86	0,003	0,045	0,007	0,047	0,006	0,066	0,014	481
87	0,003	0,048	0,008	0,039	0,005	0,045	0,010	488
88	0,020	0,131	0,027	0,090	0,015	0,111	0,021	473
89	0,028	0,190	0,042	0,133	0,021	0,148	0,025	328
90	0,020	0,124	0,029	0,106	0,017	0,122	0,023	314
91	0,021	0,141	0,032	0,112	0,018	0,143	0,026	462
92	0,032	0,193	0,043	0,124	0,022	0,142	0,028	390
93	0,025	0,165	0,040	0,128	0,024	0,175	0,034	482
94	0,016	0,104	0,023	0,075	0,012	0,092	0,017	610
95	0,008	0,046	0,011	0,037	0,006	0,049	0,010	585
96	0,019	0,123	0,028	0,097	0,016	0,119	0,021	430
97	0,019	0,113	0,023	0,074	0,011	0,075	0,014	431
98	0,022	0,163	0,040	0,147	0,027	0,206	0,036	286
99	0,016	0,104	0,023	0,076	0,012	0,088	0,016	474
100	0,017	0,117	0,025	0,082	0,012	0,085	0,014	461
101	0,011	0,068	0,014	0,049	0,008	0,055	0,010	601
102	0,017	0,102	0,023	0,078	0,014	0,103	0,018	348
103	0,031	0,213	0,046	0,150	0,023	0,171	0,028	502
104	0,011	0,095	0,024	0,100	0,019	0,166	0,031	400
105	0,072	0,447	0,090	0,259	0,035	0,224	0,035	372
106	0,010	0,064	0,014	0,043	0,007	0,052	0,009	476
107	0,014	0,091	0,020	0,063	0,010	0,075	0,014	354
108	0,026	0,198	0,043	0,132	0,018	0,135	0,021	490
109	0,022	0,159	0,035	0,114	0,017	0,116	0,019	381

Nr.	Anorganische Parameter							Phosphat mg/l
	Tb µg/l	Dy µg/l	Ho µg/l	Er µg/l	Tm µg/l	Yb µg/l	Lu µg/l	
110	0,016	0,096	0,022	0,069	0,013	0,099	0,019	352
111	0,013	0,078	0,015	0,055	0,008	0,053	0,012	438
112	0,010	0,061	0,014	0,045	0,006	0,047	0,009	423
113	0,012	0,080	0,015	0,052	0,008	0,051	0,009	724
114	0,013	0,115	0,031	0,112	0,025	0,178	0,033	409
115	0,017	0,108	0,022	0,067	0,010	0,069	0,012	462
116	0,037	0,266	0,066	0,224	0,036	0,254	0,044	369
117	0,033	0,213	0,044	0,139	0,020	0,138	0,023	395
118	0,045	0,318	0,074	0,253	0,041	0,301	0,049	426
119	0,020	0,121	0,025	0,080	0,012	0,081	0,013	495
120	0,021	0,131	0,027	0,087	0,015	0,102	0,017	550
121	0,024	0,158	0,036	0,111	0,018	0,118	0,020	343
122	0,006	0,042	0,009	0,027	0,004	0,032	0,006	389
123	0,010	0,069	0,016	0,048	0,006	0,053	0,008	255
124	0,029	0,183	0,037	0,109	0,015	0,116	0,019	345
125	0,047	0,297	0,058	0,165	0,024	0,160	0,024	485
126	0,023	0,156	0,032	0,103	0,016	0,120	0,020	463
127	0,002	0,026	0,006	0,027	0,005	0,050	0,010	330
128	0,010	0,081	0,020	0,074	0,013	0,112	0,020	283
129	0,050	0,329	0,069	0,204	0,031	0,211	0,031	406
130	0,033	0,243	0,051	0,160	0,021	0,159	0,024	440
131	0,058	0,333	0,067	0,189	0,027	0,188	0,031	480
132	0,031	0,196	0,040	0,123	0,019	0,130	0,021	596
133	0,075	0,435	0,086	0,223	0,032	0,203	0,029	460
134	0,030	0,173	0,033	0,090	0,012	0,076	0,011	491
135	0,005	0,036	0,008	0,026	0,004	0,029	0,005	627
136	0,007	0,045	0,009	0,032	0,006	0,039	0,007	672
137	0,038	0,224	0,045	0,125	0,017	0,112	0,018	595

Nr.	Anorganische Parameter			Allgemeine Verbindungen				
	Sulfat mg/l	Chlorid mg/l	Nitrat mg/l	Alkohol vol %	Gesamtextrakt g/l	Invertzucker g/l	Glucose g/l	Fructose g/l
1	468	58	3,35	13,52	20,1	3,7	0,40	2,46
2	480	125	10,18	12,77	26,0	4,4	1,43	1,45
3	448	73	0,60	14,26	23,8	4,3	0,18	3,40
4	423	76	6,58	11,89	22,9	5,7	1,80	2,60
5	664	161	0,03	11,60	29,7	3,0	0,32	0,17
6	657	161	0,03	11,70	30,1	3,1	0,37	0,05
7	683	199	1,37	11,63	27,0	2,7	0,30	0,12
8	476	130	12,94	13,56	23,2	5,5	2,00	2,23
9	502	102	3,98	11,96	25,4	3,4	0,96	1,11
10	762	193	1,12	12,52	27,1	3,2	0,32	0,45
11	712	177	1,94	13,52	27,7	3,3	0,30	0,49
12	505	90	0,03	13,82	26,5	2,5	0,32	0,09
13	774	138	0,03	12,26	27,0	2,3	0,09	0,05
14	756	160	0,54	11,98	27,8	3,0	0,37	1,03
15	677	202	2,22	13,58	29,3	3,5	0,66	0,94
16	957	163	0,03	12,78	28,4	3,8	0,31	0,37
17	664	103	7,82	12,40	29,0	2,8	0,39	0,31
18	960	175	2,06	14,11	33,0	3,4	0,50	0,48
19	645	127	6,73	12,53	28,5	3,3	0,54	0,35
20	576	224	2,23	13,99	30,6	3,6	0,47	0,68
21	727	199	7,55	13,55	31,3	4,0	0,34	0,71
22	700	129	4,92	13,22	26,5	2,6	0,30	0,24
23	681	217	4,28	13,12	29,7	3,5	0,22	0,77
24	736	187	2,92	13,02	29,0	3,2	0,28	0,59
25	396	148	2,04	13,26	28,1	9,7	0,34	7,99
26	506	96	5,82	12,52	19,7	1,5	0,18	0,52
27	823	200	10,64	13,70	28,7	3,2	0,31	0,45
28	688	149	1,57	13,53	29,0	3,2	0,26	0,65

Nr.	Anorganische Parameter			Allgemeine Verbindungen				
	Sulfat mg/l	Chlorid mg/l	Nitrat mg/l	Alkohol vol %	Gesamtextrakt g/l	Invertzucker g/l	Glucose g/l	Fructose g/l
29	443	111	17,45	12,22	27,2	6,3	1,84	2,83
30	471	318	3,83	13,23	31,4	4,5	0,91	1,11
31	606	146	42,77	12,08	28,4	2,9	0,30	0,37
32	554	127	15,31	13,20	25,5	5,7	0,37	3,53
33	438	336	5,76	14,04	27,7	2,1	0,13	0,12
34	693	199	4,19	14,44	32,5	2,9	0,01	0,05
35	583	179	2,68	14,22	29,1	2,6	0,10	0,11
36	575	176	14,69	14,29	29,1	2,8	0,26	0,21
37	527	342	9,26	13,89	30,5	3,1	0,02	0,11
38	527	287	13,85	14,01	32,4	3,5	0,61	0,27
39	699	221	27,77	13,49	32,5	3,6	0,56	0,25
40	790	223	5,50	14,01	31,4	3,6	0,38	0,18
41	631	119	4,36	12,64	28,5	2,9	0,29	0,22
42	625	263	0,03	14,24	30,7	3,1	0,39	0,29
43	429	86	4,48	13,13	25,3	4,7	0,78	2,39
44	455	118	6,36	13,71	23,5	2,7	0,31	1,05
45	832	104	10,38	13,20	25,8	4,6	0,31	2,73
46	416	131	10,19	13,02	28,8	8,8	2,01	4,85
47	320	245	16,06	13,75	33,3	7,6	2,27	2,82
48	482	232	36,35	12,66	29,6	2,9	0,38	0,25
49	511	213	17,12	13,18	36,1	8,6	2,67	3,23
50	397	142	12,70	13,04	24,8	5,3	0,54	3,40
51	486	112	12,85	13,03	26,3	5,7	0,32	3,82
52	461	114	17,55	12,68	23,7	3,3	0,86	0,93
53	379	76	14,60	11,06	20,4	3,1	0,60	1,06
54	536	101	6,71	12,71	28,2	3,2	0,22	0,28
55	531	228	2,35	13,25	30,5	3,3	0,43	0,32
56	616	345	3,58	14,71	29,8	3,0	0,38	0,23

Nr.	Anorganische Parameter			Allgemeine Verbindungen				
	Sulfat mg/l	Chlorid mg/l	Nitrat mg/l	Alkohol vol %	Gesamtextrakt g/l	Invertzucker g/l	Glucose g/l	Fructose g/l
57	548	37	4,61	13,19	20,8	2,4	0,47	0,91
58	516	28	6,22	13,47	22,6	4,6	0,20	2,82
59	717	34	0,03	12,80	24,7	2,8	0,28	0,24
60	696	44	0,03	13,50	29,3	3,3	0,41	0,28
61	606	72	6,93	13,41	22,1	3,9	0,43	2,33
62	821	41	0,23	13,48	29,6	3,5	0,28	0,28
63	900	33	0,03	13,16	28,4	3,0	0,13	0,12
64	806	73	1,16	13,03	32,0	3,7	0,24	0,67
65	717	43	4,98	13,79	19,9	2,0	0,31	0,53
66	417	66	6,54	13,42	20,2	3,9	0,58	2,01
67	682	38	2,59	13,73	29,3	2,9	0,24	0,23
68	899	90	0,03	12,54	28,4	3,0	0,20	0,22
69	731	69	1,96	12,82	30,1	3,4	0,23	0,12
70	718	53	0,03	13,14	29,7	2,9	0,23	0,17
71	1089	27	3,13	14,02	30,7	3,5	0,36	0,76
72	864	66	0,03	13,28	28,1	3,7	0,42	0,20
73	1036	30	1,93	13,61	30,6	3,1	0,30	0,44
74	690	54	1,83	13,76	29,2	2,9	0,29	0,22
75	1015	28	0,03	13,48	29,2	2,8	0,22	0,14
76	913	97	0,03	12,52	27,9	3,2	0,33	0,18
77	654	43	5,04	13,75	19,3	2,0	0,48	0,72
78	509	29	5,44	13,66	23,8	5,7	0,32	4,06
79	494	48	4,59	13,77	18,8	2,1	0,22	0,59
80	532	60	6,79	13,18	19,7	2,7	0,22	1,31
81	260	34	6,47	12,71	19,8	1,9	0,34	0,42
82	991	82	1,36	12,46	27,8	2,3	0,13	0,08
83	703	35	0,40	13,31	28,6	3,1	0,35	0,18
84	895	66	1,89	12,22	24,4	2,2	0,17	0,25

Nr.	Anorganische Parameter			Allgemeine Verbindungen				
	Sulfat mg/l	Chlorid mg/l	Nitrat mg/l	Alkohol vol %	Gesamtextrakt g/l	Invertzucker g/l	Glucose g/l	Fructose g/l
85	1010	64	10,66	12,42	30,4	3,0	0,55	0,45
86	1601	39	7,11	13,52	31,7	2,8	0,36	0,39
87	669	51	15,85	13,38	30,5	4,0	0,69	0,87
88	628	71	14,10	13,17	30,4	4,6	0,71	1,63
89	370	29	10,97	12,78	19,9	1,7	0,58	0,43
90	448	61	20,62	11,02	33,2	15,7	7,17	7,19
91	959	73	25,33	12,20	41,5	14,6	5,50	6,35
92	700	43	0,03	12,58	29,2	3,7	0,51	0,24
93	921	66	13,11	12,74	33,7	6,1	0,66	2,13
94	879	54	31,19	13,21	30,0	4,3	0,72	0,30
95	931	43	4,37	13,35	30,8	3,3	0,35	0,21
96	969	43	22,92	13,12	36,8	9,2	3,51	3,55
97	640	43	27,29	13,67	33,0	7,5	2,60	2,51
98	753	25	16,70	13,34	25,0	5,4	0,49	3,41
99	696	46	25,29	13,80	31,1	3,3	0,39	0,21
100	502	19	5,26	13,62	25,5	6,7	1,04	4,44
101	779	45	13,51	13,44	30,2	3,8	0,68	0,25
102	824	54	10,00	12,89	33,8	9,2	3,29	3,17
103	996	77	12,14	13,02	30,7	3,5	0,51	0,29
104	784	46	30,80	12,67	29,8	7,3	2,92	2,86
105	452	73	6,82	13,28	27,8	7,6	1,48	2,86
106	657	50	6,43	13,65	29,7	4,3	0,65	3,37
107	620	26	4,25	13,70	27,6	3,5	0,68	0,55
108	700	48	6,43	13,70	31,5	9,1	2,83	4,71
109	620	36	14,30	13,72	21,6	1,4	0,32	0,30

Nr.	Anorganische Parameter			Allgemeine Verbindungen				
	Sulfat mg/l	Chlorid mg/l	Nitrat mg/l	Alkohol vol %	Gesamtextrakt g/l	Invertzucker g/l	Glucose g/l	Fructose g/l
110	192	33	2,24	12,43	23,2	5,1	2,04	2,29
111	614	52	0,99	12,22	29,0	2,4	0,23	0,40
112	737	37	0,82	11,98	28,5	2,0	0,09	0,08
113	422	33	0,03	11,96	29,9	2,6	0,19	0,15
114	126	23	3,50	11,81	22,8	7,3	2,95	3,00
115	649	38	1,06	12,54	27,7	2,5	0,25	0,18
116	275	38	4,52	11,24	18,8	1,7	0,44	0,20
117	257	28	3,89	12,23	25,5	8,4	3,35	3,68
118	378	36	0,03	11,41	21,5	1,6	0,24	0,22
119	600	42	1,45	13,27	29,0	3,4	0,22	0,54
120	453	57	0,53	12,83	27,6	2,9	0,45	0,28
121	486	29	0,92	12,55	27,4	2,5	0,38	0,61
122	391	63	0,03	13,14	27,4	2,9	0,37	0,25
123	422	22	3,80	12,95	22,1	3,4	0,23	1,85
124	608	37	4,64	12,24	20,7	1,9	0,21	0,24
125	238	26	4,35	11,58	21,7	3,1	0,89	0,90
126	180	16	2,00	13,01	20,6	2,2	0,54	0,72
127	192	53	1,72	10,95	24,6	5,8	2,35	2,68
128	234	29	2,81	12,01	21,3	1,8	0,30	0,29
129	329	34	7,34	12,19	25,9	8,1	3,34	3,26
130	137	40	1,61	12,85	23,9	3,4	1,09	1,05
131	484	41	0,58	12,50	27,9	2,9	0,19	0,18
132	804	69	2,40	13,33	31,2	3,2	0,40	0,23
133	528	47	1,26	13,56	29,6	3,4	0,29	0,59
134	516	28	0,48	13,16	28,0	2,5	0,24	0,14
135	718	60	0,64	14,30	32,8	3,6	0,41	0,49
136	642	56	0,03	12,27	28,7	2,1	0,13	0,14
137	506	57	0,03	12,96	32,1	3,3	0,28	0,25

Allgemeine Verbindungen								
Nr.	Freie SO ₂	Gesamt SO ₂	Gesamt- säure	Flüchtige Säure	L-Milch- säure	D-Milch- säure	L-Äpfel- säure	Weinsäure
	mg/l	mg/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l
1	24	79	4,70	0,54	0,670	0,13	0,95	1,52
2	36	130	4,87	0,48	0,840	0,26	1,22	1,08
3	10	30	4,95	0,67	1,990	0,46	0,06	1,55
4	26	121	5,75	0,48	0,040	0,15	2,55	1,35
5	19	63	4,98	0,58	1,980	0,64	0,06	1,66
6	19	69	4,89	0,72	2,130	0,73	0,16	1,41
7	18	86	4,66	0,57	1,700	0,46	0,13	1,57
8	25	107	5,74	0,68	0,030	0,15	1,63	1,66
9	31	153	6,44	0,64	0,300	0,21	2,19	1,83
10	23	123	4,96	0,62	1,430	0,38	0,42	1,72
11	23	72	5,00	0,64	1,600	0,48	0,20	1,92
12	13	29	4,54	0,58	1,840	0,76	0,15	1,38
13	13	40	4,83	0,63	2,070	0,65	0,15	1,47
14	25	91	4,77	0,57	1,710	0,50	0,16	2,09
15	12	46	4,26	0,49	1,110	0,32	0,25	1,89
16	19	81	4,93	0,78	1,850	0,66	0,15	1,56
17	19	70	5,77	0,50	1,290	0,43	0,62	2,50
18	11	46	5,94	0,72	1,340	0,49	0,30	1,94
19	22	99	5,62	0,51	1,210	0,38	0,44	2,59
20	18	76	5,60	0,93	1,390	0,48	0,16	1,97
21	14	59	5,36	0,69	1,640	0,58	0,18	2,02
22	24	79	5,02	0,63	1,710	0,41	0,17	1,84
23	17	52	4,68	0,49	1,690	0,53	0,13	1,73
24	21	62	4,82	0,55	1,950	0,67	0,17	1,82
25	10	56	5,50	0,39	0,130	0,16	1,19	2,31
26	30	93	4,97	0,36	0,010	0,10	1,95	1,90
27	7	21	4,63	0,65	1,350	0,57	0,20	1,69
28	20	54	4,75	0,65	1,600	0,55	0,15	2,13

Allgemeine Verbindungen								
Nr.	Freie SO ₂	Gesamt SO ₂	Gesamt- säure	Flüchtige Säure	L-Milch- säure	D-Milch- säure	L-Äpfel- säure	Weinsäure
	mg/l	mg/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l
29	21	108	6,62	0,39	0,010	0,15	2,41	1,74
30	8	27	5,36	0,59	1,410	0,55	0,08	2,49
31	13	56	5,70	0,46	1,670	0,48	0,08	2,77
32	26	110	6,21	0,68	0,840	0,15	1,09	1,93
33	10	38	5,97	0,50	1,720	0,37	0,07	2,21
34	11	34	5,65	0,60	1,130	0,39	0,27	2,26
35	10	45	6,15	0,71	1,750	0,48	0,25	2,16
36	9	43	5,52	0,57	1,390	0,34	0,11	2,52
37	9	42	5,76	0,64	1,480	0,36	0,18	2,36
38	11	33	5,42	0,70	1,460	0,48	0,18	1,96
39	16	54	5,75	0,57	1,370	0,40	0,26	2,51
40	14	45	5,96	0,56	1,290	0,38	0,24	2,53
41	11	45	5,45	0,52	2,040	0,49	0,15	1,92
42	9	32	5,83	0,51	1,280	0,38	0,16	2,38
43	24	124	5,91	0,50	0,300	0,12	1,73	1,64
44	24	116	5,91	0,60	0,290	0,11	1,87	2,01
45	30	126	6,28	0,49	0,280	0,11	2,33	1,85
46	22	112	5,49	0,38	0,140	0,15	2,23	2,16
47	10	28	5,78	0,55	1,190	0,42	0,18	2,47
48	18	43	5,48	0,42	1,560	0,39	0,17	2,21
49	8	25	5,60	0,62	1,430	0,52	0,22	2,44
50	25	133	5,33	0,53	0,450	0,15	1,58	1,75
51	26	142	5,49	0,52	1,330	0,21	1,13	1,47
52	18	99	5,23	0,44	0,470	0,12	1,85	1,66
53	23	140	5,45	0,38	0,020	0,10	2,37	2,04
54	5	28	5,87	0,65	1,460	0,59	0,17	2,08
55	15	38	5,59	0,46	1,520	0,41	0,20	2,17
56	21	47	5,30	0,48	1,620	0,37	0,16	1,75

Allgemeine Verbindungen								
Nr.	Freie SO ₂	Gesamt SO ₂	Gesamt- säure	Flüchtige Säure	L-Milch- säure	D-Milch- säure	L-Äpfel- säure	Weinsäure
	mg/l	mg/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l
57	16	78	4,88	0,43	0,260	0,11	1,48	2,04
58	19	90	5,11	0,62	0,460	0,13	1,23	1,49
59	11	32	4,44	0,56	1,020	0,43	0,08	1,96
60	20	56	4,60	0,53	0,980	0,39	0,16	2,28
61	26	125	2,90	0,47	0,120	0,11	1,68	1,75
62	13	48	4,48	0,48	0,750	0,32	0,18	1,89
63	10	35	4,67	0,53	1,130	0,47	0,08	1,68
64	22	70	5,02	0,82	1,310	0,61	0,11	1,36
65	25	84	4,56	0,54	0,660	0,14	0,99	1,18
66	27	137	4,55	0,55	0,080	0,13	1,37	1,24
67	19	93	6,68	0,53	1,410	0,30	0,16	2,35
68	11	44	4,82	0,57	1,830	0,16	0,06	1,44
69	4	22	5,44	0,62	2,050	0,56	0,21	1,87
70	15	47	4,97	0,65	1,680	0,63	0,15	1,77
71	9	23	4,56	0,52	1,060	0,50	0,13	1,90
72	7	25	4,72	0,59	1,140	0,51	0,13	1,89
73	20	64	4,84	0,60	1,240	0,51	0,18	1,86
74	16	68	6,23	0,54	1,290	0,34	0,25	2,11
75	7	32	4,99	0,59	1,010	0,40	0,14	1,88
76	11	39	4,98	0,59	1,740	0,63	0,13	1,70
77	18	74	4,26	0,50	0,660	0,15	0,85	1,23
78	30	105	4,63	0,56	1,060	0,16	0,43	1,36
79	25	94	4,56	0,55	0,070	0,13	1,38	1,44
80	38	161	5,28	0,59	0,020	0,13	1,39	1,94
81	14	79	4,89	0,46	0,040	0,14	2,07	1,67
82	13	73	5,49	0,83	1,800	0,73	0,14	1,97
83	21	54	4,66	0,56	1,720	0,67	0,17	1,61
84	32	121	5,30	0,58	1,120	0,32	0,09	2,57

Allgemeine Verbindungen								
Nr.	Freie SO ₂	Gesamt SO ₂	Gesamt- säure	Flüchtige Säure	L-Milch- säure	D-Milch- säure	L-Äpfel- säure	Weinsäure
	mg/l	mg/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l
85	8	31	5,96	0,55	1,190	0,58	0,28	2,11
86	20	49	5,91	0,83	1,310	0,50	0,13	1,77
87	5	29	4,93	0,67	1,290	0,57	0,05	1,79
88	15	41	5,50	0,74	1,410	0,61	0,22	1,78
89	19	92	4,58	0,39	0,290	0,19	1,55	1,72
90	29	104	6,10	0,40	0,570	0,16	1,74	1,68
91	18	92	6,37	0,69	0,660	0,51	0,61	1,64
92	17	62	5,02	0,67	1,570	0,58	0,18	1,87
93	23	81	5,65	0,72	0,830	0,52	0,70	1,60
94	23	85	5,37	0,60	0,630	0,49	0,38	2,06
95	24	80	5,25	0,71	1,330	0,55	0,23	1,77
96	11	37	5,74	0,24	0,100	0,40	1,84	1,56
97	12	33	4,84	0,48	1,250	0,55	0,12	1,80
98	1	5	5,35	0,27	0,370	0,28	2,31	1,26
99	10	65	5,13	0,78	2,330	0,72	0,08	1,74
100	7	53	5,60	0,68	1,170	0,22	0,35	2,57
101	14	50	5,07	0,67	0,960	0,44	0,29	2,07
102	6	37	5,52	0,27	0,080	0,39	1,96	1,28
103	16	58	5,20	0,56	1,220	0,50	0,32	1,77
104	19	98	5,64	0,49	0,220	0,21	2,60	1,26
105	19	82	5,43	0,47	0,260	0,28	0,99	2,54
106	10	29	5,00	0,66	1,010	0,52	0,25	1,76
107	7	35	4,82	0,65	1,600	0,43	0,18	1,49
108	20	65	6,00	0,71	1,600	0,25	0,94	1,22
109	18	84	4,49	0,48	1,210	0,58	0,95	1,32

Allgemeine Verbindungen								
Nr.	Freie SO ₂	Gesamt SO ₂	Gesamt- säure	Flüchtige Säure	L-Milch- säure	D-Milch- säure	L-Äpfel- säure	Weinsäure
	mg/l	mg/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l
110	23	89	5,88	0,37	0,080	0,11	3,15	1,51
111	25	79	5,48	0,87	0,860	2,31	0,12	1,10
112	20	99	5,45	1,12	2,540	1,50	0,05	0,93
113	10	48	6,15	0,60	1,550	0,75	0,50	1,38
114	8	87	5,40	0,31	0,010	0,16	2,84	1,30
115	23	113	5,52	0,95	2,330	1,00	0,15	1,48
116	23	118	4,99	0,36	0,003	0,14	1,65	1,73
117	30	102	5,23	0,47	0,060	0,11	2,98	0,99
118	15	85	5,03	0,38	0,010	0,13	3,90	1,11
119	32	104	5,52	0,91	1,690	0,77	0,17	1,69
120	11	43	5,43	0,71	1,410	0,47	0,16	2,09
121	16	50	5,26	0,70	2,240	1,06	0,13	1,18
122	7	24	5,44	0,64	1,500	0,62	0,15	2,20
123	20	76	6,07	0,60	0,050	0,09	2,06	2,38
124	21	74	5,21	0,31	0,440	0,15	1,52	1,81
125	22	81	5,19	0,29	0,020	0,11	2,71	1,43
126	34	111	5,66	0,31	0,020	0,14	2,31	1,86
127	24	80	6,63	0,41	0,010	0,11	3,66	1,53
128	24	89	5,60	0,39	0,020	0,11	3,35	1,54
129	66	155	5,34	0,46	0,070	0,13	2,81	0,94
130	22	77	6,35	0,45	0,230	0,15	3,16	1,15
131	12	36	5,06	0,68	1,750	0,66	0,22	2,19
132	8	34	5,97	0,63	1,260	0,84	0,23	2,22
133	22	58	5,96	0,49	1,460	0,50	0,13	1,87
134	21	71	5,77	0,82	1,660	1,28	0,13	1,55
135	7	42	5,73	0,81	1,810	0,96	0,13	1,21
136	10	73	5,49	0,61	1,510	0,47	0,12	1,99
137	33	95	5,33	0,91	1,830	0,70	0,14	1,65

Allgemeine Verbindungen									
Nr.	Citronensäure	Shikimi-säure	Bernstein-säure	Glucon-säure	pH	Asche	Alkalität	Glycerin	Butan-diol
	mg/l	mg/l	g/l	g/l		g/l	mval/l	g/l	g/l
1	224	12	0,261	0,055	3,44	1,72	18,0	5,50	0,59
2	2	40	1,135	0,150	3,54	2,60	22,9	8,98	0,8
3	16	20	0,454	0,001	3,61	2,15	22,4	8,59	0,64
4	377	12	0,804	0,333	3,31	1,74	17,3	5,57	0,69
5	2	35	1,725	0,355	3,65	3,24	30,4	10,24	0,76
6	123	36	0,910	0,364	3,72	3,35	31,6	10,61	0,73
7	132	19	0,555	0,704	3,55	2,88	26,2	9,79	0,71
8	2	9	0,003	0,064	3,28	1,55	12,1	6,38	0,72
9	565	24	0,003	0,136	3,28	2,14	12,2	7,60	0,45
10	51	32	0,685	0,065	3,61	3,54	26,0	7,85	0,64
11	114	40	0,690	0,047	3,65	3,38	27,7	9,28	0,92
12	231	77	0,510	0,072	3,73	2,90	28,2	9,10	0,98
13	177	28	0,505	0,089	3,70	3,45	27,9	8,38	0,95
14	161	36	0,635	0,229	3,67	3,42	28,9	8,42	0,76
15	63	40	0,675	0,038	3,77	3,52	29,2	8,60	1,14
16	104	26	0,805	0,143	3,64	3,45	25,8	8,85	0,99
17	286	14	0,800	0,203	3,59	3,59	32,0	7,91	0,87
18	2	53	0,810	0,091	3,53	3,08	23,3	8,57	0,91
19	282	29	0,785	0,154	3,52	3,00	29,2	8,37	0,8
20	2	13	0,685	0,080	3,47	2,85	20,4	9,78	1,25
21	2	40	0,820	0,070	3,59	2,98	20,8	8,27	0,96
22	48	13	0,765	0,077	3,55	2,86	24,0	8,94	0,82
23	2	32	0,920	0,034	3,75	3,67	30,8	8,85	0,87
24	2	50	0,945	0,015	3,73	3,48	30,6	9,09	0,81
25	368	30	0,515	0,061	3,21	1,93	17,7	6,07	1,02
26	710	11	0,535	0,046	3,47	2,54	25,4	5,15	0,66
27	2	16	0,805	0,073	3,65	3,17	24,5	8,66	1,03
28	2	20	0,765	0,080	3,63	3,15	29,1	8,56	1,06

Allgemeine Verbindungen									
Nr.	Citronen- säure	Shikimi- säure	Bernstein- säure	Glucon- säure	pH	Asche	Alkalität	Glycerin	Butan- diol
	mg/l	mg/l	g/l	g/l		g/l	mval/l	g/l	g/l
29	645	20	0,003	0,124	3,22	1,85	15,3	4,56	0,49
30	2	52	1,295	0,050	3,54	3,04	24,7	9,43	1,27
31	2	51	1,315	0,099	3,39	2,66	23,9	8,43	0,9
32	405	16	1,230	0,075	3,30	1,67	14,0	5,46	0,66
33	2	59	1,760	0,005	3,44	2,81	21,6	10,23	1,08
34	132	61	0,970	0,032	3,54	3,16	22,8	10,71	1,23
35	85	63	1,265	0,054	3,44	2,43	22,4	10,02	0,87
36	55	40	0,520	0,031	3,45	2,53	21,4	8,87	1,05
37	101	57	0,850	0,021	3,49	3,09	23,8	10,17	1,27
38	53	45	0,760	0,058	3,63	3,29	26,4	10,13	1,09
39	153	46	0,710	0,054	3,47	2,95	25,2	8,83	0,8
40	200	64	0,800	0,026	3,38	2,82	21,3	8,9	1,00
41	108	69	0,635	0,044	3,43	2,49	23,2	8,26	0,75
42	149	72	0,935	0,045	3,39	2,81	20,9	9,38	1,13
43	114	15	0,003	0,133	3,39	1,87	14,3	5,72	0,78
44	145	29	0,003	0,023	3,29	1,89	14,2	6,04	0,74
45	123	18	0,003	0,040	3,20	1,95	14,1	5,58	1,03
46	120	12	0,003	0,173	3,36	2,10	19,1	5,66	0,88
47	118	26	0,530	0,075	3,42	2,54	20,6	9,37	1,46
48	74	41	0,735	0,037	3,53	2,94	26,7	10,11	1,18
49	142	44	0,600	0,070	3,52	2,87	23,8	9,10	1,38
50	2	14	0,003	0,082	3,37	2,02	16,3	5,80	0,73
51	71	22	0,003	0,032	3,42	2,25	18,1	5,97	0,78
52	88	18	0,003	0,047	3,43	1,97	14,6	5,57	0,79
53	123	12	0,003	0,040	3,26	1,57	14,0	4,21	0,55
54	2	63	0,660	0,036	3,47	2,64	19,5	7,90	0,9
55	73	45	0,985	0,039	3,52	2,86	25,9	9,29	1,14
56	307	66	0,570	0,051	3,49	2,88	19,6	8,28	1,19

Allgemeine Verbindungen									
Nr.	Citronen- säure	Shikimi- säure	Bernstein- säure	Glucon- säure	pH	Asche	Alkalität	Glycerin	Butan- diol
	mg/l	mg/l	g/l	g/l		g/l	mval/l	g/l	g/l
57	159	23	0,003	0,020	3,47	2,18	17,2	4,83	0,7
58	122	30	0,003	0,014	3,34	1,80	11,8	5,01	0,94
59	2	63	1,165	0,041	3,56	2,50	18,5	7,79	0,81
60	2	58	1,320	0,033	3,63	2,93	24,1	8,53	0,85
61	340	20	0,003	0,038	3,42	1,93	16,8	5,29	0,77
62	2	51	1,185	0,072	3,61	2,95	21,9	8,31	0,76
63	2	61	1,605	0,012	3,66	2,88	21,2	8,51	0,75
64	2	54	1,710	0,081	3,69	3,18	25,7	8,74	0,79
65	319	13	0,863	0,174	3,43	1,75	12,3	6,37	0,8
66	377	9	0,710	0,177	3,46	1,84	15,2	6,22	0,6
67	2	61	1,095	0,057	3,21	2,20	16,0	9,27	0,56
68	2	77	1,455	0,061	3,67	3,01	24,1	8,05	0,67
69	125	85	0,715	0,116	3,66	3,46	29,1	8,53	0,63
70	170	68	0,550	0,073	3,69	3,37	26,6	8,71	0,7
71	125	38	0,595	0,051	3,70	3,17	22,8	9,27	0,94
72	132	30	0,515	0,094	3,68	2,93	21,8	8,36	0,72
73	117	64	0,545	0,077	3,73	3,31	23,5	9,19	0,68
74	116	66	0,805	0,049	3,28	2,38	16,5	9,71	0,54
75	147	50	0,615	0,037	3,62	2,90	19,4	9,09	0,66
76	147	81	0,680	0,085	3,59	3,21	24,3	8,87	0,58
77	112	16	0,003	0,177	3,50	1,75	12,1	6,40	0,79
78	187	21	0,003	0,037	3,52	1,78	13,3	5,91	0,85
79	91	14	0,003	0,172	3,33	1,56	13,7	6,14	0,73
80	92	14	0,003	0,179	3,02	1,39	11,3	6,14	0,8
81	139	19	0,360	0,048	3,43	2,34	18,8	5,13	0,63
82	2	51	0,725	0,051	3,48	2,90	21,4	7,96	0,78
83	37	91	0,805	0,070	3,73	3,24	28,5	7,75	0,76
84	128	30	0,550	0,121	3,23	2,52	17,2	7,14	0,72

Allgemeine Verbindungen									
Nr.	Citronensäure	Shikimisäure	Bernsteinsäure	Gluconsäure	pH	Asche	Alkalität	Glycerin	Butandiol
	mg/l	mg/l	g/l	g/l		g/l	mval/l	g/l	g/l
85	60	39	0,230	0,051	3,51	3,23	24,4	9,06	0,86
86	2	69	0,424	0,036	3,56	3,66	22,6	9,06	0,86
87	2	23	0,316	0,139	3,71	2,87	23,1	8,94	1,21
88	2	17	0,186	0,176	3,56	2,86	24,2	8,67	0,96
89	258	13	0,003	0,063	3,57	2,03	18,6	5,55	0,79
90	993	15	0,003	0,063	3,28	2,07	16,6	4,94	0,51
91	2	12	0,310	0,164	3,43	2,95	22,1	8,40	0,78
92	2	16	0,003	0,127	3,67	3,12	27,1	7,64	0,84
93	2	32	1,305	0,145	3,59	3,27	26,8	8,79	0,78
94	103	9	0,430	0,154	3,48	3,01	19,9	8,71	0,95
95	154	43	0,680	0,082	3,60	3,30	23,7	9,10	0,89
96	78	27	0,855	0,342	3,56	3,51	27,0	8,64	0,67
97	187	13	0,585	0,257	3,66	3,03	24,9	9,50	0,91
98	166	33	0,003	0,079	3,48	2,30	20,5	6,28	0,62
99	171	15	0,470	0,580	3,76	3,50	30,4	8,68	1,35
100	368	32	0,003	0,018	3,29	1,78	13,0	6,48	0,7
101	135	12	0,515	0,089	3,56	2,95	19,9	8,93	1
102	375	14	0,505	0,244	3,56	3,23	25,7	7,30	0,58
103	113	35	0,565	0,125	3,61	3,44	26,5	8,20	0,8
104	2	31	0,003	0,136	3,64	3,05	26,6	5,76	0,55
105	1,5	9	0,003	0,288	3,30	1,79	16,0	6,94	0,84
106	94	43	0,685	0,072	3,56	2,62	19,8	8,63	0,82
107	196	26	0,765	0,053	3,73	2,79	22,5	8,76	0,92
108	54	31	0,230	0,075	3,45	2,18	14,7	6,34	0,82
109	207	30	0,350	0,027	3,57	2,27	18,8	5,46	1,08

Allgemeine Verbindungen									
Nr.	Citronensäure	Shikimi-säure	Bernstein-säure	Glucon-säure	pH	Asche	Alkalität	Glycerin	Butan-diol
	mg/l	mg/l	g/l	g/l		g/l	mval/l	g/l	g/l
110	222	20	0,003	0,104	3,40	2,00	21,1	5,69	0,67
111	2	66	0,426	0,060	3,70	3,05	28,6	9,06	0,88
112	2	76	0,580	0,056	3,86	4,18	37,2	7,51	1,01
113	2	39	1,750	0,028	3,64	3,29	21,5	9,95	0,89
114	189	14	0,510	0,282	3,24	1,54	13,4	5,00	0,78
115	150	32	0,620	0,057	3,63	3,05	25,9	8,46	0,96
116	2	28	0,003	0,345	3,16	1,51	14,3	5,90	0,45
117	61	15	0,003	0,270	3,43	1,85	17,4	5,36	0,66
118	119	22	0,003	0,186	3,72	2,85	28,0	4,96	0,6
119	78	46	0,740	0,051	3,57	2,92	23,8	9,35	1,17
120	113	20	0,575	0,036	3,57	2,83	21,5	9,29	0,84
121	117	53	0,675	0,041	3,63	2,79	25,5	8,38	0,95
122	100	23	0,650	0,032	3,54	2,41	19,9	8,58	0,94
123	43	33	0,003	0,067	3,23	1,29	11,2	5,68	0,85
124	2	24	0,003	0,670	3,22	1,77	14,3	5,44	0,52
125	327	18	0,295	0,103	3,42	1,89	16,4	5,41	0,87
126	281	16	0,300	0,072	3,22	1,52	12,9	5,33	0,73
127	283	23	0,235	0,527	3,27	1,95	20,0	4,79	0,66
128	299	30	0,315	0,146	3,56	2,18	25,1	4,99	0,76
129	265	14	0,260	0,347	3,44	2,00	17,5	5,37	0,64
130	346	26	0,380	0,214	3,33	1,80	16,6	6,57	0,84
131	2	22	0,530	0,070	3,75	2,40	21,3	7,29	1,27
132	15	31	1,010	0,097	3,45	2,88	23,4	9,05	1,23
133	2	22	1,280	0,184	3,43	2,53	22,6	9,91	0,92
134	2	34	0,930	0,038	3,65	3,19	28,1	7,41	0,98
135	2	41	0,970	0,079	3,72	3,54	27,5	9,58	1,36
136	151	45	0,620	0,072	3,47	3,07	16,2	8,4	1,31
137	2	48	0,960	0,184	3,82	3,62	34,7	9,1	1,04

Flüchtige Verbindungen								
Nr.	Acet- aldehyd	Ethyl- acetat	Methanol	Propa- nol-1	2-Methyl- propanol-1	Buta- nol-1	2-Methyl- butanol-1	3-Methyl- butanol-1
Alle Angaben beziehen sich auf mg / 100 ml reines Destillat								
1	20	47	64	23	23	0,7	19	99
2	31	34	88	17	67	0,6	56	199
3	3,5	56	53	15	35	2,1	84	221
4	37	34	87	29	17	0,8	16	104
5	12	42	174	24	58	2,0	63	216
6	15	49	166	22	56	1,9	58	217
7	27	39	143	23	45	2,3	49	190
8	41	46	53	19	15	1,2	12	81
9	57	56	57	41	44	1,1	18	115
10	47	47	114	16	73	1,2	53	211
11	15	52	121	13	47	1,2	46	180
12	7	46	108	21	36	1,3	39	159
13	11	46	140	24	40	1,2	41	164
14	27	37	116	17	83	0,9	55	209
15	12	41	148	13	35	1,4	36	141
16	24	68	143	19	39	1,6	41	167
17	15	29	132	34	33	1,2	45	183
18	12	64	118	12	48	1,2	48	200
19	18	27	149	24	43	1,1	52	196
20	17	80	115	19	44	1,1	32	112
21	13	63	130	18	41	1,6	46	181
22	12	48	105	17	45	1,3	48	193
23	11	31	111	15	78	1,0	57	231
24	10	45	85	13	82	0,8	59	242
25	20	34	53	27	17	0,9	14	105
26	22	31	49	17	18	0,7	18	99
27	7	49	122	19	43	1,5	45	176
28	12	41	123	17	42	1,4	44	174

Flüchtige Verbindungen								
Nr.	Acet- aldehyd	Ethyl- acetat	Methanol	Propa- nol-1	2-Methyl- propanol-1	Buta- nol-1	2-Methyl- butanol-1	3-Methyl- butanol-1
Alle Angaben beziehen sich auf mg / 100 ml reines Destillat								
29	31	29	69	42	19	1,0	12	72
30	7,3	52	159	67	33	1,7	37	156
31	9,4	40	134	66	37	1,2	41	179
32	32	57	73	21	13	0,7	13	78
33	10	47	112	48	28	1,9	48	182
34	8	51	107	41	41	1,5	45	207
35	12	61	113	38	28	1,3	54	198
36	13	42	117	68	24	1,2	31	163
37	14	53	108	57	30	1,4	35	166
38	8	51	158	49	32	1,4	42	179
39	11	42	158	37	38	1,4	46	194
40	6	51	130	25	40	1,3	55	215
41	9	44	156	54	32	1,2	45	204
42	7	45	125	42	35	1,1	42	188
43	47	41	49	32	15	1,0	12	92
44	37	47	49	32	16	1,0	12	85
45	46	42	51	44	16	1,1	14	103
46	41	38	55	42	17	1,3	13	97
47	6	57	153	70	23	1,5	21	117
48	5	34	137	59	29	1,5	41	182
49	5	52	153	48	27	1,4	29	137
50	48	38	51	35	18	1,3	14	87
51	47	38	46	33	30	1,1	15	74
52	41	46	49	40	13	1,2	14	97
53	68	31	58	31	9	1,0	11	87
54	9	67	177	71	31	1,2	41	172
55	5	39	131	57	28	1,4	37	168
56	4	45	91	54	18	1,0	25	148

Flüchtige Verbindungen								
Nr.	Acet- aldehyd	Ethyl- acetat	Methanol	Propa- nol-1	2-Methyl- propanol-1	Buta- nol-1	2-Methyl- butanol-1	3-Methyl- butanol-1
Alle Angaben beziehen sich auf mg / 100 ml reines Destillat								
57	21	30	74	40	16	0,9	14	95
58	26	49	77	35	12	1,3	12	90
59	7,0	47	125	24	35	1,1	42	166
60	10	55	119	29	37	2,0	45	174
61	42	35	71	30	18	0,8	16	91
62	11	42	165	17	60	1,7	52	191
63	7,6	55	137	18	43	2	61	197
64	18	83	149	17	58	4,0	59	217
65	22	39	67	30	18	0,9	17	99
66	48	39	67	19	25	0,8	19	104
67	16	58	133	19	35	1,5	64	231
68	14	60	174	20	58	1,8	73	257
69	6	53	183	19	77	1,1	52	210
70	12	50	150	20	51	1,2	48	194
71	7	39	108	18	60	1,0	43	168
72	7	43	200	15	70	1,1	54	204
73	15	45	114	15	58	1,2	44	183
74	10	45	124	19	35	1,1	56	215
75	11	53	125	16	52	1,1	55	204
76	9	51	164	19	55	1,5	66	250
77	19	48	46	31	18	1,1	17	101
78	29	42	53	33	17	1,4	16	80
79	41	42	43	21	17	0,8	15	99
80	59	45	50	22	22	1,1	17	95
81	28	37	56	33	18	0,9	15	103
82	23	73	137	20	71	1,2	50	226
83	5	39	149	16	65	1,1	60	233
84	34	38	103	23	41	1,4	33	146

Flüchtige Verbindungen								
Nr.	Acet- aldehyd	Ethyl- acetat	Methanol	Propa- nol-1	2-Methyl- propanol-1	Buta- nol-1	2-Methyl- butanol-1	3-Methyl- butanol-1
Alle Angaben beziehen sich auf mg / 100 ml reines Destillat								
85	11	52	167	45	37	1,7	56	192
86	15	86	149	26	56	1,2	61	211
87	12	64	178	57	30	1,6	24	118
88	13	75	166	44	39	1,4	32	132
89	28	29	60	60	18	0,9	16	111
90	19	25	98	71	20	0,9	16	102
91	40	55	204	46	37	1,3	35	134
92	18	60	184	52	42	2,1	29	142
93	15	53	176	30	41	1,9	64	208
94	21	49	194	36	37	1,5	36	154
95	20	57	152	31	40	1,4	45	179
96	15	26	135	28	28	1,6	54	212
97	5	40	158	40	34	1,7	36	175
98	18	30	62	58	33	1,2	18	106
99	25	64	152	71	26	1,4	20	128
100	22	76	45	26	25	1,3	17	90
101	14	55	170	28	40	1,4	39	159
102	14	19	152	38	32	1,5	55	200
103	14	42	151	26	50	1,2	52	211
104	31	32	68	42	30	0,8	23	111
105	25	37	30	43	19	0,9	17	102
106	4	53	121	18	48	1,2	51	204
107	9	61	132	20	47	1,0	41	176
108	11	63	39	30	26	0,8	18	92
109	23	37	35	47	16	1,0	14	104

Flüchtige Verbindungen								
Nr.	Acet- aldehyd	Ethyl- acetat	Methanol	Propa- nol-1	2-Methyl- propanol-1	Buta- nol-1	2-Methyl- butanol-1	3-Methyl- butanol-1
Alle Angaben beziehen sich auf mg / 100 ml reines Destillat								
110	25	32	71	30	18	0,9	21	116
111	31	76	155	31	40	1,6	59	202
112	32	85	111	53	48	1,3	58	191
113	15	49	153	56	65	2,5	63	208
114	56	29	50	53	9	3,2	14	104
115	34	86	139	47	38	1,4	38	164
116	46	25	66	27	30	0,5	25	120
117	32	44	44	29	18	1,0	19	104
118	44	54	59	41	17	1,3	18	104
119	28	73	134	36	39	1,3	37	165
120	14	65	143	32	41	1,3	42	171
121	8	66	140	45	29	1,3	42	170
122	7	62	165	30	41	1,1	41	170
123	22	57	52	25	12	0,7	12	88
124	16	22	70	42	16	0,8	18	107
125	29	37	64	52	9	1,8	14	99
126	30	18	38	60	11	0,9	14	93
127	23	32	44	27	16	1,0	14	108
128	24	32	79	42	13	0,9	13	106
129	30	39	52	33	19	1,0	18	111
130	22	42	48	43	15	1,0	15	103
131	12	67	130	102	28	1,3	20	103
132	8	60	152	36	33	1,5	35	161
133	5	37	119	39	29	1,8	53	185
134	12	77	138	50	48	1,1	50	193
135	12	76	147	26	32	1,8	40	147
136	31	57	101	54	25	1,3	21	151
137	20	77	149	65	36	1,7	46	168

Biogene Amine									
Nr.	Ethanol- amin mg/l	Hista- min mg/l	Methyl- amin mg/l	Ethyl- amin mg/l	Tyramin mg/l	Phenyl- ethylamin mg/l	Putres- cin mg/l	Isopen- tylamin mg/l	Cada- verin mg/l
1	16,3	0,7	0,9	0,8	0,1	0,1	2,3	0,4	0,1
2	16,2	0,4	0,1	0,9	0,3	0,3	2,0	0,4	0,1
3	13,8	0,4	0,1	0,3	0,1	0,1	3,0	0,1	0,1
4	16,0	0,2	0,1	0,6	0,1	0,6	1,8	1,0	0,1
5	18,5	5,6	0,1	1,4	5,3	0,3	14,7	0,4	0,3
6	18,7	5,0	0,1	1,4	4,9	0,3	13,5	0,3	0,2
7	17,4	2,4	0,2	1,4	1,4	0,5	6,5	0,7	0,2
8	14,1	0,1	0,3	0,7	0,1	0,3	2,4	0,7	0,1
9	14,1	0,1	0,3	0,4	0,3	1,1	2,2	3,6	0,1
10	14,6	0,1	0,2	0,8	0,1	0,1	3,8	0,1	0,1
11	15,6	1,9	0,1	1,0	1,2	0,1	7,2	0,1	0,1
12	14,3	4,6	0,2	1,7	5,0	0,2	15,6	0,4	0,3
13	16,4	6,8	0,2	1,1	7,4	0,3	16,2	0,1	0,7
14	15,1	0,1	0,3	0,7	2,8	0,2	3,0	0,1	0,1
15	18,7	0,1	0,2	1,5	0,1	0,1	7,0	0,1	0,1
16	13,7	3,7	0,2	1,2	3,5	0,4	10,0	0,4	0,3
17	13,4	0,9	0,1	1,7	0,4	0,1	4,7	0,2	0,1
18	17,0	2,6	0,1	0,9	2,2	0,1	12,6	0,1	0,6
19	10,5	0,1	0,1	1,0	0,1	0,2	2,4	0,3	0,1
20	18,6	5,2	0,3	2,8	4,9	2,4	9,8	2,4	0,4
21	16,3	5,6	0,2	1,5	5,0	0,2	15,0	0,3	0,5
22	14,1	1,9	0,1	1,0	2,9	0,4	6,1	0,6	0,1
23	13,5	0,1	0,1	0,7	0,1	0,1	4,1	0,1	0,1
24	13,1	0,1	0,1	0,4	0,1	0,1	4,0	0,1	0,3
25	12,8	0,1	0,2	1,0	0,1	0,1	2,8	0,1	0,1
26	10,8	0,1	0,1	0,8	0,1	0,1	1,2	0,1	0,1
27	15,8	7,0	0,4	1,5	5,3	0,1	18,5	0,2	0,2
28	17,6	5,8	0,2	1,7	6,1	0,2	13,5	0,3	0,3

Biogene Amine									
Nr.	Ethanol- amin mg/l	Hista- min mg/l	Methyl- amin mg/l	Ethyl- amin mg/l	Tyramin mg/l	Phenyl- ethylamin mg/l	Putres- cin mg/l	Isopen- tylamin mg/l	Cada- verin mg/l
29	17,1	0,4	0,3	0,8	0,1	0,2	3,0	0,5	0,1
30	27,0	3,6	0,4	3,3	1,2	0,2	18,6	0,3	0,1
31	23,3	0,5	0,2	1,8	0,2	0,1	5,8	0,1	0,1
32	23,7	7,3	0,6	1,1	2,1	0,3	10,3	0,5	0,3
33	22,0	0,5	0,1	1,3	0,5	0,2	6,5	0,1	0,3
34	20,4	3,1	0,2	1,9	0,6	0,1	7,3	0,1	0,3
35	16,9	0,1	0,1	0,7	1,6	0,1	10,1	0,1	0,8
36	19,4	1,1	0,3	1,6	0,1	0,1	6,2	0,1	0,2
37	23,9	0,7	0,3	2,6	0,7	0,1	7,7	0,1	0,1
38	22,0	0,1	0,3	2,7	0,1	0,1	6,6	0,1	1,0
39	21,6	1,9	0,2	2,4	0,3	0,1	8,6	0,1	0,5
40	21,0	5,8	0,2	1,6	0,7	0,1	9,2	0,1	0,4
41	16,0	0,1	0,1	0,7	0,1	0,2	4,7	0,1	0,5
42	16,0	0,1	0,1	1,7	0,1	0,1	6,8	0,1	0,3
43	19,0	0,7	0,3	0,8	0,1	0,1	6,0	0,2	0,1
44	13,8	0,1	0,5	0,5	0,1	0,1	1,6	0,2	0,1
45	16,0	0,1	0,5	1,0	0,3	0,2	2,3	0,3	0,1
46	15,8	0,1	0,5	0,9	0,1	0,1	3,1	0,1	0,1
47	20,2	3,4	0,2	3,8	0,9	0,1	12,1	0,3	0,1
48	21,1	0,1	0,2	2,4	0,1	0,1	6,4	0,1	0,1
49	23,1	6,2	0,3	2,8	1,5	0,1	16,4	0,1	0,3
50	17,2	4,8	0,4	1,1	0,2	0,1	3,8	0,2	0,1
51	18,3	0,1	0,3	1,0	0,1	0,1	4,6	0,2	0,1
52	14,8	0,1	0,5	0,6	0,2	0,1	2,2	0,3	0,1
53	15,5	0,1	0,4	0,6	0,1	0,1	3,0	0,1	0,1
54	18,3	0,9	0,1	1,4	0,2	0,1	22,4	0,2	0,3
55	23,3	0,9	0,1	2,9	0,1	0,1	9,8	0,1	0,1
56	21,8	4,8	0,1	1,5	0,8	0,1	8,0	0,1	0,6

Biogene Amine									
Nr.	Ethanol-amin mg/l	Hista-min mg/l	Methyl-amin mg/l	Ethyl-amin mg/l	Tyramin mg/l	Phenyl-ethylamin mg/l	Putres-cin mg/l	Isopen-tylamin mg/l	Cada-verin mg/l
57	14,6	1,1	0,3	0,7	0,7	0,1	2,4	0,1	0,1
58	15,1	0,6	0,3	0,7	0,2	0,1	2,1	0,2	0,2
59	16,9	4,1	0,1	0,9	2,1	0,1	12,9	0,1	0,5
60	21,7	5,5	0,2	1,2	3,5	0,2	18,9	0,1	1,0
61	15,9	0,3	0,3	0,7	0,1	0,1	2,1	0,1	0,1
62	20,0	3,0	0,1	1,1	1,7	0,1	13,2	0,1	0,1
63	18,1	2,2	0,1	1,0	9,3	0,1	35,7	0,1	1,4
64	17,9	8,4	0,1	1,2	5,5	0,1	20,8	0,2	0,7
65	16,0	2,5	0,2	0,7	0,1	0,5	1,8	1,3	0,1
66	16,4	0,5	0,1	0,5	0,1	0,3	2,1	0,6	0,1
67	9,9	1,0	0,1	0,4	0,1	0,1	11,9	0,1	0,7
68	17,9	6,9	0,1	0,9	5,5	0,2	10,6	0,3	0,6
69	16,8	6,6	0,1	0,9	5,2	0,1	11,7	0,1	1,0
70	17,2	7,3	0,2	0,9	5,4	0,1	20,4	0,1	0,6
71	18,4	6,1	0,2	1,3	6,6	0,2	26,9	0,1	0,6
72	20,1	11,3	0,3	1,0	5,9	0,3	24,8	0,3	0,3
73	17,7	7,9	0,2	0,9	6,2	0,1	19,5	0,1	0,8
74	11,3	2,4	0,1	0,5	1,6	0,1	10,8	0,1	0,6
75	15,5	0,8	0,2	0,9	5,0	0,1	19,2	0,2	1,1
76	16,3	6,0	0,1	0,8	5,9	0,3	13,2	0,3	0,4
77	13,1	2,3	0,3	0,5	0,1	0,5	2,0	1,1	0,4
78	12,5	0,2	0,3	0,5	0,4	0,1	3,5	0,4	0,1
79	13,2	0,1	0,3	0,5	0,1	0,3	2,5	0,6	0,1
80	13,7	0,1	0,3	0,7	0,1	0,9	2,0	0,8	0,1
81	8,1	0,1	0,3	0,4	0,2	0,6	1,8	0,4	0,1
82	20,6	9,5	0,4	1,2	10,0	0,5	37,0	0,1	0,8
83	13,3	7,9	0,3	0,9	7,2	0,3	20,1	0,5	0,5
84	18,9	0,6	0,1	1,6	0,4	0,2	7,1	0,4	0,3

Biogene Amine									
Nr.	Ethanol-amin mg/l	Hista-min mg/l	Methyl-amin mg/l	Ethyl-amin mg/l	Tyramin mg/l	Phenyl-ethylamin mg/l	Putres-cin mg/l	Isopen-tylamin mg/l	Cada-verin mg/l
85	21,5	3,0	0,5	1,4	1,8	0,2	16,8	0,3	0,6
86	22,2	1,9	0,1	1,8	0,6	0,1	28,2	0,2	0,9
87	27,6	12,3	0,4	3,4	6,4	0,6	56,6	1,7	0,9
88	23,5	2,1	0,2	2,6	2,3	0,4	25,2	0,6	0,9
89	17,1	0,9	0,2	0,9	0,4	0,2	3,8	0,4	0,1
90	14,1	0,7	0,3	0,7	0,1	0,1	3,0	0,1	0,2
91	20,9	2,1	0,5	2,4	1,8	0,1	5,4	0,1	0,2
92	24,1	1,6	0,4	3,3	0,2	0,1	9,0	0,2	0,8
93	20,4	3,6	0,1	1,4	0,7	0,3	13,6	0,2	0,6
94	18,1	1,2	0,2	2,8	1,8	0,1	13,2	0,2	0,1
95	18,2	2,9	0,2	1,8	1,3	0,1	14,2	0,2	0,6
96	17,7	0,1	0,2	0,9	0,1	0,1	9,1	0,1	0,6
97	19,3	5,3	0,2	2,7	4,0	0,2	13,9	0,1	0,6
98	14,5	0,1	0,3	0,7	0,1	0,5	3,6	0,4	0,1
99	22,2	7,1	0,2	5,3	1,1	0,2	53,8	0,1	0,8
100	14,6	0,1	0,4	0,7	0,5	0,1	10,3	0,4	0,2
101	20,4	4,7	0,4	2,4	1,8	0,1	10,7	0,1	0,1
102	14,7	0,1	0,2	0,6	0,1	0,1	5,8	0,1	0,1
103	18,1	0,1	0,2	1,2	0,2	0,1	10,5	0,1	0,5
104	21,0	0,5	0,6	1,1	3,3	0,3	9,1	0,7	0,1
105	17,7	0,1	0,3	1,5	0,1	0,1	5,6	0,1	0,1
106	16,4	0,1	0,1	1,2	0,3	0,1	11,0	0,1	0,5
107	14,5	2,5	0,2	2,4	0,4	0,1	9,2	0,1	0,3
108	14,1	3,3	0,7	0,9	4,3	0,8	13,4	2,2	0,3
109	13,0	0,4	0,2	1,0	3,2	0,3	5,5	0,8	0,1

Biogene Amine									
Nr.	Ethanol- amin mg/l	Hista- min mg/l	Methyl- amin mg/l	Ethyl- amin mg/l	Tyramin mg/l	Phenyl- ethylamin mg/l	Putres- cin mg/l	Isopen- tylamin mg/l	Cada- verin mg/l
110	16,7	0,3	0,2	0,9	0,1	0,1	2,5	0,1	0,1
111	16,3	5,2	0,2	1,3	0,4	0,1	9,8	0,1	0,6
112	16,7	0,9	0,2	1,2	0,1	0,1	7,3	0,1	0,7
113	14,2	0,6	0,2	1,0	0,1	0,1	4,7	0,1	0,5
114	14,4	0,3	0,4	0,6	0,1	0,1	2,5	0,1	0,1
115	17,1	3,1	0,2	1,7	1,6	0,1	13,8	0,1	0,3
116	15,5	0,1	0,2	0,4	0,1	0,2	2,2	0,1	0,1
117	12,9	0,1	0,3	0,7	0,1	0,1	2,4	0,2	0,1
118	17,8	0,1	0,7	1,0	0,2	0,1	2,7	0,1	0,1
119	16,1	2,1	0,2	1,5	0,2	0,1	10,8	0,1	0,3
120	17,2	0,1	0,2	1,4	0,6	0,1	10,9	0,1	0,1
121	15,6	4,4	0,3	1,1	0,1	0,1	20,0	0,1	0,6
122	18,2	1,7	0,3	1,2	1,5	0,1	18,1	0,1	0,8
123	10,0	0,1	0,4	0,4	0,2	0,1	1,8	0,1	0,1
124	12,0	0,1	0,3	1,0	0,1	0,2	2,1	0,5	0,1
125	12,5	0,1	0,6	1,5	0,3	0,3	4,1	0,6	0,1
126	11,7	0,1	0,4	0,9	0,1	0,2	2,8	0,5	0,1
127	9,2	0,1	0,4	0,5	0,2	0,2	2,4	0,3	0,1
128	11,1	0,1	0,4	0,7	0,2	0,3	2,6	0,6	0,1
129	13,1	0,2	0,5	1,1	0,5	0,1	4,6	0,2	0,1
130	10,9	0,1	0,4	0,9	0,3	2,8	3,5	4,3	0,1
131	22,6	0,1	0,6	4,9	0,1	0,1	4,4	0,1	0,6
132	22,6	0,1	0,2	3,9	0,7	0,1	7,0	0,2	0,1
133	16,1	0,1	0,2	1,8	0,1	0,1	3,2	0,1	0,1
134	16,8	2,8	0,1	1,4	5,4	0,1	19,1	0,2	0,7
135	26,2	0,1	0,8	4,4	0,1	0,1	25,7	0,3	1,3
136	15,3	1,8	0,1	2,2	0,4	0,1	7,8	0,1	0,3
137	18,7	1,2	0,1	2,5	0,6	0,1	27,1	0,1	0,5

Anthocyane									
Nr.	Delphinidin-3-g	Cyanidin-3-g	Petunidin-3-g	Peonidin-3-g	Malvidin-3-g	Peonidin-3-acetyl-g	Malvidin-3-acetyl-g	Peonidin-3-cumaryl-g	Malvidin-3-cumaryl-g
	Fläche	Fläche	Fläche	Fläche	Fläche	Fläche	Fläche	Fläche	Fläche
1									
2	0,050	0,003	0,077	0,035	0,661	0,008	0,099	0,009	0,061
3									
4									
5	0,080	0,009	0,109	0,058	0,622	0,006	0,061	0,008	0,048
6	0,068	0,007	0,113	0,050	0,641	0,008	0,063	0,007	0,044
7	0,064	0,003	0,109	0,057	0,621	0,003	0,067	0,012	0,071
8									
9									
10	0,069	0,010	0,084	0,064	0,539	0,016	0,142	0,014	0,062
11	0,077	0,003	0,091	0,065	0,547	0,014	0,113	0,020	0,073
12	0,129	0,003	0,137	0,042	0,584	0,003	0,040	0,007	0,061
13	0,100	0,007	0,091	0,056	0,584	0,009	0,100	0,008	0,045
14	0,081	0,007	0,086	0,055	0,554	0,016	0,129	0,016	0,053
15	0,042	0,003	0,079	0,071	0,617	0,003	0,126	0,003	0,065
16	0,067	0,003	0,079	0,046	0,664	0,003	0,099	0,003	0,045
17	0,028	0,003	0,062	0,026	0,673	0,127	0,007	0,008	0,068
18	0,003	0,003	0,062	0,039	0,693	0,003	0,136	0,003	0,070
19	0,025	0,003	0,052	0,036	0,646	0,014	0,145	0,014	0,067
20	0,062	0,003	0,096	0,041	0,646	0,006	0,075	0,010	0,065
21	0,062	0,003	0,074	0,044	0,636	0,003	0,134	0,003	0,050
22	0,050	0,003	0,100	0,044	0,672	0,003	0,070	0,003	0,064
23	0,064	0,003	0,083	0,063	0,529	0,022	0,163	0,014	0,062
24	0,072	0,003	0,082	0,046	0,563	0,012	0,159	0,009	0,057
25	0,003	0,003	0,051	0,070	0,628	0,026	0,147	0,019	0,059
26									
27	0,065	0,003	0,091	0,040	0,641	0,008	0,106	0,007	0,042
28	0,061	0,011	0,090	0,055	0,614	0,011	0,101	0,009	0,047

Anthocyane									
Nr.	Delphinidin-3-g	Cyanidin-3-g	Petunidin-3-g	Peonidin-3-g	Malvidin-3-g	Peonidin-3-acetyl-g	Malvidin-3-acetyl-g	Peonidin-3-cumaryl-g	Malvidin-3-cumaryl-g
	Fläche	Fläche	Fläche	Fläche	Fläche	Fläche	Fläche	Fläche	Fläche
29									
30	0,021	0,003	0,047	0,051	0,630	0,018	0,144	0,016	0,072
31	0,003	0,003	0,035	0,053	0,620	0,020	0,163	0,034	0,075
32									
33	0,024	0,003	0,058	0,050	0,647	0,016	0,127	0,017	0,060
34	0,065	0,003	0,063	0,037	0,595	0,009	0,154	0,009	0,068
35	0,068	0,003	0,083	0,049	0,565	0,011	0,152	0,009	0,065
36	0,040	0,003	0,060	0,046	0,637	0,011	0,148	0,003	0,059
37	0,035	0,003	0,075	0,059	0,608	0,014	0,117	0,020	0,071
38	0,024	0,003	0,039	0,031	0,612	0,013	0,214	0,008	0,059
39	0,032	0,003	0,047	0,035	0,606	0,016	0,198	0,009	0,057
40	0,050	0,003	0,057	0,029	0,629	0,009	0,148	0,003	0,078
41	0,071	0,003	0,075	0,052	0,572	0,014	0,172	0,003	0,044
42	0,077	0,006	0,077	0,043	0,571	0,010	0,157	0,006	0,055
43									
44									
45									
46									
47	0,031	0,003	0,054	0,046	0,705	0,003	0,096	0,003	0,068
48	0,024	0,003	0,044	0,035	0,581	0,017	0,194	0,017	0,088
49	0,039	0,005	0,054	0,033	0,640	0,010	0,155	0,009	0,054
50									
51									
52									
53									
54	0,057	0,003	0,069	0,049	0,657	0,003	0,131	0,003	0,036
55	0,025	0,003	0,049	0,037	0,597	0,019	0,187	0,015	0,069
56	0,054	0,003	0,062	0,031	0,599	0,011	0,180	0,007	0,056

Anthocyane									
Nr.	Delphinidin-3-g	Cyanidin-3-g	Petunidin-3-g	Peonidin-3-g	Malvidin-3-g	Peonidin-3-acetyl-g	Malvidin-3-acetyl-g	Peonidin-3-cumaryl-g	Malvidin-3-cumaryl-g
	Fläche	Fläche	Fläche	Fläche	Fläche	Fläche	Fläche	Fläche	Fläche
57									
58									
59	0,034	0,003	0,050	0,032	0,666	0,006	0,167	0,004	0,041
60	0,043	0,003	0,053	0,040	0,636	0,006	0,175	0,003	0,047
61									
62	0,036	0,003	0,052	0,035	0,598	0,004	0,208	0,003	0,060
63	0,046	0,003	0,069	0,040	0,633	0,003	0,170	0,003	0,042
64	0,040	0,003	0,046	0,029	0,634	0,006	0,202	0,003	0,042
65									
66									
67	0,079	0,003	0,072	0,041	0,637	0,003	0,103	0,003	0,068
68	0,038	0,003	0,057	0,044	0,664	0,003	0,166	0,003	0,030
69	0,068	0,003	0,086	0,068	0,624	0,003	0,110	0,003	0,045
70	0,056	0,003	0,054	0,027	0,626	0,009	0,196	0,003	0,033
71	0,081	0,005	0,075	0,038	0,560	0,011	0,172	0,008	0,050
72	0,086	0,010	0,085	0,048	0,615	0,003	0,120	0,003	0,036
73	0,041	0,003	0,054	0,033	0,598	0,010	0,208	0,003	0,057
74	0,058	0,003	0,078	0,038	0,637	0,003	0,123	0,003	0,065
75	0,044	0,003	0,056	0,035	0,680	0,003	0,140	0,003	0,045
76	0,050	0,003	0,057	0,036	0,667	0,003	0,149	0,003	0,041
77									
78									
79									
80									
81									
82	0,035	0,003	0,047	0,033	0,694	0,003	0,163	0,003	0,028
83	0,050	0,003	0,057	0,025	0,659	0,006	0,168	0,003	0,030
84	0,067	0,009	0,082	0,092	0,579	0,017	0,107	0,008	0,038

Anthocyane									
Nr.	Delphinidin-3-g	Cyanidin-3-g	Petunidin-3-g	Peonidin-3-g	Malvidin-3-g	Peonidin-3-acetyl-g	Malvidin-3-acetyl-g	Peonidin-3-cumaryl-g	Malvidin-3-cumaryl-g
	Fläche	Fläche	Fläche	Fläche	Fläche	Fläche	Fläche	Fläche	Fläche
110									
111	0,026	0,003	0,050	0,028	0,610	0,011	0,218	0,004	0,053
112	0,013	0,003	0,024	0,018	0,595	0,008	0,259	0,003	0,080
113	0,003	0,003	0,003	0,056	0,659	0,003	0,168	0,003	0,057
114									
115	0,051	0,003	0,065	0,040	0,623	0,004	0,132	0,008	0,077
116									
117									
118									
119	0,054	0,003	0,060	0,032	0,598	0,010	0,191	0,003	0,055
120	0,102	0,020	0,107	0,082	0,526	0,014	0,094	0,012	0,043
121	0,036	0,003	0,057	0,003	0,691	0,003	0,163	0,003	0,053
122	0,121	0,023	0,106	0,127	0,526	0,003	0,060	0,003	0,036
123									
124									
125									
126									
127									
128									
129									
130									
131	0,028	0,003	0,057	0,030	0,638	0,011	0,174	0,010	0,052
132	0,041	0,009	0,064	0,069	0,548	0,024	0,141	0,025	0,078
133	0,053	0,003	0,078	0,028	0,649	0,007	0,108	0,005	0,072
134	0,068	0,007	0,084	0,061	0,542	0,018	0,144	0,015	0,061
135	0,003	0,003	0,052	0,065	0,602	0,019	0,177	0,028	0,057
136	0,003	0,003	0,049	0,034	0,744	0,003	0,135	0,003	0,037
137	0,061	0,006	0,068	0,041	0,564	0,016	0,163	0,011	0,071

Anhang II – Teil A Lerndatensatz der Osteuropaweine

Nr.	Land	Art	Jahrgang	Rebsorte
1	Bulgarien	Ww		Riesling u. Dimiat
2	Bulgarien	Rw	1993	Kadarka
3	Bulgarien	Ww		
4	Bulgarien	Rw		Mavrud
5	Bulgarien	Rw	1993	Cabernet Sauvignon
6	Bulgarien	Rw	1993	Kadarka
7	Bulgarien	Ww	1993	Mädchentraube
8	Bulgarien	Rw	1992	Kadarka
9	Bulgarien	Rw	1993	Kadarka
10	Bulgarien	Rw	1993	Kadarka
11	Bulgarien	Rw	1993	Kadarka
12	Bulgarien	Rw	1993	
13	Bulgarien	Ww	1994	Chardonnay
14	Bulgarien	Rw	1993	Merlot
15	Bulgarien	Rw	1993	Cabernet Sauvignon
16	Bulgarien	Rw	1991	Cabernet Sauvignon
17	Bulgarien	Rw		Kadarka
18	Bulgarien	Rw	1990	
19	Bulgarien	Rw	1991	
20	Bulgarien	Rw	1992	
21	Bulgarien	Rw	1993	
22	Bulgarien	Rw	1993	
23	Bulgarien	Ww	1993	
24	Bulgarien	Rw	1994	
25	Bulgarien	Rw	1994	
26	Bulgarien	Rw		
27	Bulgarien	Rw		
28	Bulgarien	Rw		Cabernet
29	Bulgarien	Ww	1994	Chardonnay
30	Bulgarien	Rw	1994	Kadarka
31	Bulgarien	Rw	1994	Mavrud
32	Bulgarien	Rw	1989	Merlot
33	Bulgarien	Ww		
34	Bulgarien	Rw		Mavrud
35	Bulgarien	Ww		Riesling / Dimiat
36	Bulgarien	Rw	1995	Kadarka
37	Bulgarien	Rw	1993	Kadarka

Nr.	Land	Art	Jahrgang	Rebsorte
38	Rumänien	Ww	1994	Ruländer
39	Rumänien	Ww	1993	
40	Rumänien	Ww	1994	
41	Rumänien	Ww	1994	Muscat Ottonel
42	Rumänien	Ww	1992	Feteasca Regala
43	Rumänien	Rosé	1993	
44	Rumänien	Rw	1993	Kadarka
45	Rumänien	Rw	1994	Spätburgunder
46	Rumänien	Ww	1994	Feteasca Regala
47	Rumänien	Ww	1994	
48	Rumänien	Ww	1994	Muscat Ottonel
49	Rumänien	Rw	1995	Feteasca Neagra
50	Rumänien	Ww	1995	Grasa de Cotnari
51	Rumänien	Ww	1994	Mädchentraube
52	Rumänien	Ww	1995	Muscat Ottonel
53	Rumänien	Ww	1994	Pinot Gris/Ruländer
54	Rumänien	Ww	1993	Grasa de Cotnari
55	Rumänien	Rw	1995	Feteasca Neagra
56	Rumänien	Rw	1992	Feteasca Neagra
57	Rumänien	Rw	1994	Mädchentraube
58	Rumänien	Ww	1995	Mädchentraube
59	Rumänien	Ww	1995	Cabernet Sauvignon
60	Rumänien	Ww	1995	Chardonnay
61	Rumänien	Rosé	1994	Blauer Spätburgunder
62	Rumänien	Ww	1995	Feteasca Regala
63	Rumänien	Ww	1995	Mädchentraube

Nr.	Land	Art	Jahrgang	Rebsorte
64	Ungarn	Ww	1994	Muscat Ottonel
65	Ungarn	Ww	1994	grüner Veltiner
66	Ungarn	Ww	1994	grüner Veltiner
67	Ungarn	Ww	1994	grüner Veltiner
68	Ungarn	Ww	1993	Chardonnay
69	Ungarn	Ww	1994	Mädchentraube
70	Ungarn	Rosé	1994	Blaufränkisch
71	Ungarn	Rw	1993	Blaufränkisch
72	Ungarn	Rw	1993	
73	Ungarn	Rw	1994	
74	Ungarn	Ww	1994	
75	Ungarn	Ww	1994	
76	Ungarn	Ww	1994	
77	Ungarn	Ww	1995	
78	Ungarn	Ww	1995	
79	Ungarn	Ww	1995	
80	Ungarn	Ww	1995	
81	Ungarn	Ww	1995	Pinot Gris
82	Ungarn	Ww	1995	Chardonnay
83	Ungarn	Ww	1995	Pinot Blanc
84	Ungarn	Ww	1995	Furmint
85	Ungarn	Ww	1995	
86	Ungarn	Ww	1995	Riesling
87	Ungarn	Ww	1995	Riesling
88	Ungarn	Rw	1994	Kadarka, Cabernet, Gamay
89	Ungarn	Ww	1995	Veltliner
90	Ungarn	Rw	1993	
91	Ungarn	Ww	1994	Veltliner
92	Ungarn	Ww	1988	
93	Ungarn	Rw	1995	
94	Ungarn	Ww	1995	Muskat Ottonel
95	Ungarn	Ww	1995	Muskat
96	Ungarn	Ww	1995	Mädchentraube

Nr.	Land	Art	Jahrgang	Rebsorte
97	Mazedonien	Rw	1993	Kadarka
98	Mazedonien	Rw	1992	Kadarka
99	Mazedonien	Rw	1993	
100	Mazedonien	Rw	1988	
101	Mazedonien	Ww	1988	
102	Mazedonien	Ww	1995	Chardonnay
103	Mazedonien	Rw	1993	Cabernet Sauvignon
104	Mazedonien	Rosé	1994	
105	Mazedonien	Rw	1995	
106	Mazedonien	Rw	1995	
107	Mazedonien	Rosé		
108	Mazedonien	Rw		
109	Mazedonien	Rw		
110	Mazedonien	Rw		
111	Mazedonien	Rw		
112	Mazedonien	Rw		
113	Mazedonien	Rw		
114	Mazedonien	Rosé	1994	
115	Mazedonien	Rosé	1995	
116	Mazedonien	Rw	1995	Kadarka
117	Mazedonien	Rw	1995	
118	Mazedonien	Rosé	1995	
119	Mazedonien	Rw	1994	Kadarka
120	Mazedonien	Rw		
121	Mazedonien	Rw	1994	Vranac
122	Mazedonien	Rw		Blauer Spätburgunder
123	Mazedonien	Rw	1994	
124	Mazedonien	Rw	1993	
125	Moldawien	Rw	1992	
126	Moldawien	Rw		Cabernet Sauvignon
127	Moldawien	Rw	1991	
128	Moldawien	Rw	1992	Cabernet
129	Moldawien	Ww		Chardonnay
130	Moldawien	Rw		
131	Moldawien	Ww		
132	Moldawien	Rw		
133	Moldawien	Rw		Merlot,Cabernet Sauvignon
134	Moldawien	Rw	1994	Spätburgunder

Nr.	Stabilisotopenverhältnisse						
	A (D/H) _I	A (D/H) _{II}	A $\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	B (D/H) _I	B (D/H) _{II}	B $\delta^{13}\text{C}$
	ppm	ppm	‰	‰	ppm	ppm	‰
1	103,1	125,4	-25,2				
2	101,7	128,4	-25,4		103,0	131,0	-24,6
3	103,4	125,2	-23,6		103,2	130,1	
4	100,9	127,9	-23,6		103,0	129,9	-25,9
5*	100,7	127,1	-24,6		106,6	129,8	
6*	101,8	128,2	-24,2		106,9	130,2	-18,4
7	100,8	124,6	-26,2		101,1	128,2	-26,0
8*	103,5	129,8	-24,1		106,8	130,2	-18,5
9*	101,2	128,3	-24,8	2,6	104,1	130,5	-23,8
10	102,3	129,7	-24,6	2,6	101,0	130,7	-17,7
11*	102,4	127,1	-23,9	0,6	107,8	129,5	-11,1
12	101,5	127,3	-24,7	0,7	100,3	128,8	-26,1
13	102,1	125,6	-26,0	1,4			
14	101,3	128,7	-24,9	2,1			
15	101,4	128,7	-24,9	2,4			
16	102,7	126,7	-24,5	0,9			
17*	102,4	126,8	-24,2	0,5	107,6	129,2	-11,8
18	102,2	129,3	-24,5	3,7			
19	102,1	129,2	-24,6	3,4			
20	102,3	129,3	-24,5	3,7			
21	102,2	129,3	-24,3	1,0	100,5	129,3	-27,3
22	101,8	128,3	-24,9	2,5			
23*	103,1	127,0	-26,4	-1,0	108,4	125,8	-14,6
24	103,3	126,3	-21,8	-2,6	102,3	126,4	-24,4
25	101,9	128,4	-25,1	2,6			
26	102,1	125,9	-24,6	-1,5	101,8	128,3	-26,4
27*	102,6	127,0	-23,1	-1,0	107,3	126,4	-14,0
28	102,8	129,4	-23,4	1,9			
29	102,0	126,6	-25,4	-1,0			
30*	101,8	127,9	-24,8	0,8	105,9	128,4	
31*	101,6	127,5	-24,9	0,7	105,9	128,4	-19,3
32	101,4	129,5	-25,1	3,4			
33	103,3	126,2					
34	100,2	128,5	-22,4	-0,4	99,8	128,0	-26,2
35	101,8	125,7					
36*	100,6	125,9	-24,0	-2,6	104,8	127,0	-18,7
37*	103,9	127,4	-20,1	-1,4	101,1	128,1	-25,4

* Wein steht unter Verdacht der unerlaubten Zuckering

Nr.	Stabilisotopenverhältnisse						
	A (D/H) _I	A (D/H) _{II}	A $\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	B (D/H) _I	B (D/H) _{II}	B $\delta^{13}\text{C}$
	ppm	ppm	‰	‰	ppm	ppm	‰
38	101,0	126,6	-24,9		100,6	128,7	-26,1
39	100,3	124,6	-23,8		101,3	128,6	-25,2
40	101,1	125,0	-24,1		101,3	129,1	-24,8
41	102,6	129,0	-25,2	0,6	104,1	131,8	-21,9
42	101,8	127,9	-25,6	2,6	101,9	128,7	-25,2
43	101,1	127,1	-25,5	-0,6	102,3	129,4	-25,1
44	101,4	128,8	-24,6	1,4	102,0	128,5	-25,1
45	101,5	129,7	-25,5	2,4	102,5	130,5	-25,2
46*	102,1	126,4	-23,7	-0,9	98,6	126,6	-26,0
47	103,1	126,1	-23,1	-0,5	102,4	127,8	-24,7
48	100,3	126,2	-24,9	1,0	101,2	128,1	-25,2
49	101,2	127,4	-23,8	-1,0	101,8	128,4	-24,9
50*	100,5	125,0	-23,9	-1,0	98,1	127,0	-25,8
51	102,1	128,8	-24,8	1,9	102,6	129,0	-25,8
52	103,0	127,9	-23,2	0,7	101,3	127,5	-25,1
53	101,3	127,1	-24,9	0,6	101,2	129,0	
54*	100,4	126,0	-25,8	-0,3	102,5	128,2	
55	101,2	127,6	-23,3	-0,9	101,2	128,5	-25,6
56	101,6	129,7	-25,6	2,3	100,6	129,4	-25,1
57	99,7	127,2	-25,5	-0,2	101,4	129,3	-24,6
58	100,8	125,6			100,0	128,4	-24,0
59	101,7	128,9	-23,8	0,9			
60	102,9	126,1	-23,5	-2,6			
61	100,9	125,4	-25,2	-0,9	100,4	127,9	-25,7
62	101,7	126,1	-23,5	-1,3	100,3	127,0	-23,0
63	100,7	125,2	-26,3	-0,6	100,6	128,9	-26,5

* Wein steht unter Verdacht der unerlaubten Zuckering

Nr.	Stabilisotopenverhältnisse						
	A (D/H) _I ppm	A (D/H) _{II} ppm	A $\delta^{13}\text{C}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}$ ‰	B (D/H) _I ppm	B (D/H) _{II} ppm	B $\delta^{13}\text{C}$ ‰
64*	99,2	124,7	-26,0	-1,1	103,5	129,8	-24,1
65	101,2	126,5	-25,8		100,9	129,7	-25,4
66	100,7	126,6	-25,2	0,7			
67	102,3	129,9	-25,6	0,8			
68	101,7	127,0	-25,9	0,4			
69	101,0	126,4	-25,4	0,7	102,0	131,4	-25,8
70*	100,6	127,6	-26,5	-0,5	98,3	126,1	-27,2
71	100,4	129,0	-25,5	1,7	101,9	130,5	-25,4
72	100,9	131,3	-25,5	0,6			
73	101,6	129,9	-24,9	1,1	102,3	130,5	-25,3
74	101,8	126,8	-25,2	2,5	101,1	130,3	-25,5
75	101,4	126,1	-25,6	2,0	103,1	130,7	-24,7
76	100,9	128,2	-25,9	1,2	102,3	129,8	-25,1
77*	98,6	126,8		-0,7	100,6	128,0	-26,4
78*	99,7	125,8	-26,4	-0,9	101,1	128,4	-26,6
79*	100,8	126,6	-26,1	0,1	103,1	130,0	-24,8
80*	98,9	126,5	-26,3	-0,7	100,9	128,9	-26,3
81	100,5	127,0	-26,5	-1,2			
82	100,4	127,3	-27,0	-0,5			
83	99,5	125,4	-26,0	-0,7			
84	99,9	126,7	-26,8	-2,1			
85	100,7	127,1	-26,2	-1,6			
86	101,6	127,6	-26,8	-0,8			
87	99,1	126,5	-26,9	-3,1			
88	100,8	130,9	-25,1	1,4			
89	98,8	125,0					
90	101,3	130,1	-25,9	1,6			
91	100,6	128,4					
92*	99,5	126,4	-25,9	-2,3	101,7	128,3	-25,7
93	99,7	129,6	-26,0	-0,6			
94*	99,5	125,7	-26,1	-0,7	101,9	128,9	-26,0
95*	98,9	126,9	-26,4	-1,1	100,8	128,4	-26,2
96*	99,7	126,6	-26,0	-1,5	101,4	127,6	-26,3

* Wein steht unter Verdacht der unerlaubten Zuckering

Nr.	Stabilisotopenverhältnisse						
	A (D/H) _I	A (D/H) _{II}	A $\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	B (D/H) _I	B (D/H) _{II}	B $\delta^{13}\text{C}$
	ppm	ppm	‰	‰	ppm	ppm	‰
97	100,8	129,1	-25,2		101,7	131,0	-25,6
98	101,3	130,0	-25,8		100,9	129,4	-26,2
99	102,9	129,8	-24,6	5,9	102,8	133,5	
100	102,3	130,3	-26,5	5,8			
101	102,7	129,2	-26,8	5,0			
102	103,2	130,2	-26,3	6,1			
103	102,3	129,4	-24,5	6,2			
104	102,3	128,8	-25,6	4,5	102,5	130,7	
105	101,1	129,7	-25,6	2,0	101,6	128,7	-25,7
106	102,1	128,8	-25,1	2,5	102,6	131,3	
107	102,4	128,4	-26,6	3,4	103,2	131,5	-25,0
108	102,4	128,3	-25,6	3,6	103,8	131,0	-24,4
109	101,9	128,5	-26,7	3,2	102,8	131,5	-25,2
110	100,8	129,2	-26,2	2,1	101,4	129,8	-26,4
111*	102,1	128,9	-25,4	3,9	104,1	131,9	
112	101,9	127,4	-26,1	2,2			
113	102,5	129,6	-25,8	4,1	103,2	131,0	-23,2
114	102,5	128,8			103,1	131,3	
115	102,2	126,1	-25,3	3,8	102,6	131,3	-25,8
116	101,1	127,5	-25,6	1,1	101,5	128,7	-26,4
117	100,7	127,4	-25,4	2,1	101,2	130,5	-26,0
118	101,8	127,0	-26,0	2,2	102,2	129,5	-25,7
119	102,6	129,3	-24,6	3,1	103,0	130,8	-25,0
120	101,6	128,2	-24,6	3,6			
121	102,2	128,6	-24,5	2,9	102,8	130,8	-24,8
122	100,7	127,6	-25,9	2,6	101,6	130,4	-25,6
123	101,0	129,8	-25,4	2,8	101,1	131,2	-26,1
124	101,1	130,0	-25,4	3,3			
125	99,3	126,2	-26,2	0,6			
126	100,5	127,0	-25,7	-0,1			
127	100,8	127,2	-25,9	-0,2			
128	101,3	127,0	-25,6	1,0			
129	101,7	128,1	-25,4	0,6			
130*	99,6	126,6	-26,3	-1,5	93,8	127,7	-26,8
131*	100,5	126,8	-25,7	0,3	102,5	128,3	
132*	99,6	127,6	-25,6	-0,4	94,5	128,8	-26,5
133*	99,8	127,7	-25,5	-0,3	94,1	128,8	-26,3
134	100,8	127,5	-25,8	0,6	101,6	129,4	-25,8

* Wein steht unter Verdacht der unerlaubten Zuckering

Anorganische Parameter									
Nr.	K mg/l	Na mg/l	Ca mg/l	Mg mg/l	Y µg/l	Ce µg/l	Pr µg/l	Nd µg/l	Sm µg/l
1	520	21	92	83					
2	982	21	96	119					
3	550	30	94	85					
4	990	21	106	116					
5	781	21	72	102					
6	909	20	88	115					
7	528	19	91	74					
8	918	17	76	108					
9					0,685	0,925	0,115	0,470	0,114
10	833	71	73	113	0,826	1,593	0,198	0,841	0,184
11									
12					1,020	1,198	0,157	0,654	0,166
13	439	20	86	77	1,551	2,810	0,345	1,453	0,337
14	729	59	76	120	0,898	1,169	0,156	0,615	0,142
15	821	42	76	130	1,465	2,181	0,266	1,067	0,244
16	351	21	92	86	1,776	3,077	0,453	1,804	0,424
17					2,298	1,612	0,260	0,986	0,201
18	903	8	62	109	1,465	2,076	0,256	0,974	0,233
19	877	10	66	106	0,445	1,273	0,146	0,565	0,122
20	876	8	59	110	0,270	0,676	0,072	0,279	0,055
21	867	72	94	102	1,794	1,706	0,199	0,761	0,189
22	1022	23	156	123	0,150	0,043	0,000	0,012	0,001
23	624	25	61	73	1,803	1,702	0,216	1,041	0,248
24	687	38	90	105	0,309	0,228	0,025	0,110	0,021
25	1041	21	152	125	0,322	0,133	0,001	0,019	0,002
26	898	21	76	84	1,698	2,255	0,237	1,044	0,225
27	596	31	71	106	1,193	1,349	0,144	0,523	0,124
28	757	16	71	110	0,908	1,117	0,119	0,456	0,103
29	605	7	81	78	0,123	0,296	0,019	0,092	0,012
30	816	12	75	107	0,921	1,432	0,158	0,639	0,142
31	804	19	88	111	1,106	1,011	0,130	0,546	0,120
32	782	19	59	106	0,641	1,163	0,111	0,440	0,116
33									
34	1072	62	126	95	1,337	1,295	0,135	0,606	0,165
35									
36	661	35	81	100	1,426	1,475	0,178	0,684	0,172
37	940	41	75	85	0,803	1,105	0,147	0,606	0,140

Nr.	Anorganische Parameter								
	K mg/l	Na mg/l	Ca mg/l	Mg mg/l	Y µg/l	Ce µg/l	Pr µg/l	Nd µg/l	Sm µg/l
38	783	31	89	102					
39	791	25	146	96					
40	724	30	100	76					
41	1184	40	87	91	1,875	1,884	0,237	0,963	0,252
42	917	46	132	101	3,993	3,743	0,441	1,814	0,402
43	771	46	98	100	3,883	4,568	0,564	2,329	0,520
44	984	22	107	126	0,927	0,132	0,014	0,069	0,020
45	934	23	67	104	1,086	1,361	0,130	0,559	0,131
46	1028	49	125	111	0,899	0,041	0,001	0,022	0,002
47	878	17	102	98	1,803	2,605	0,280	1,126	0,246
48	926	30	73	91	4,570	4,328	0,351	1,480	0,315
49	983	16	66	100	0,740	1,492	0,147	0,605	0,117
50	621	19	97	84	3,122	3,325	0,366	1,386	0,293
51	852	30	93	105	1,668	2,069	0,243	1,024	0,235
52	778	23	67	88	3,051	3,782	0,353	1,463	0,318
53	817	34	90	11	3,591	2,828	0,293	1,237	0,283
54	917	30	124	112	2,568	2,265	0,223	0,990	0,232
55	990	18	71	119	2,085	3,963	0,351	1,495	0,352
56	1034	23	105	136	1,756	1,669	0,184	0,784	0,188
57	925	25	83	123	2,823	1,886	0,243	1,007	0,221
58	737	21	100	92	1,546	1,604	0,157	0,710	0,162
59	980	23	65	104	1,600	1,924	0,193	0,843	0,187
60	496	32	91	101	2,029	1,923	0,244	1,050	0,255
61	565	29	83	105	4,432	9,034	1,201	5,190	1,174
62	643	54	130	104	4,319	4,740	0,533	2,160	0,505
63	558	16	84	91	1,412	2,942	0,293	1,191	0,279

Anorganische Parameter									
Nr.	K	Na	Ca	Mg	Y	Ce	Pr	Nd	Sm
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
64	752	16	132	76	2,356	2,892	0,391	1,691	0,428
65	794	20	115	85					
66	738	28	84	86	2,090	2,227	0,260	1,040	0,206
67	813	21	98	70	1,905	1,420	0,170	0,787	0,202
68	711	15	92	81	2,351	2,416	0,278	1,157	0,293
69	662	27	138	121	2,196	1,493	0,215	0,982	0,273
70	1092	24	138	134	1,455	2,053	0,282	1,078	0,256
71	743	19	103	90	2,071	2,020	0,225	0,915	0,250
72	1015	14	75	87	1,033	1,242	0,159	0,703	0,173
73	890	7	102	98	0,541	0,183	0,019	0,085	0,019
74	627	19	85	93	1,665	1,312	0,156	0,697	0,149
75	965	31	98	119	1,900	1,394	0,165	0,632	0,140
76	911	30	108	118	3,540	1,691	0,194	0,846	0,240
77	838	28	122	92	1,650	2,445	0,232	0,983	0,213
78	847	27	125	103	3,277	4,522	0,541	2,328	0,538
79	982	28	106	100	2,130	2,450	0,210	0,940	0,216
80	871	20	102	75	0,846	1,735	0,138	0,551	0,111
81	729	28	93	99	1,319	1,909	0,158	0,657	0,125
82	815	26	130	97	3,209	1,842	0,217	0,952	0,244
83	706	23	97	73	1,736	2,365	0,256	1,076	0,255
84	659	13	122	97	1,074	1,723	0,190	0,775	0,161
85	816	41	134	80	4,592	4,387	0,563	2,397	0,571
86	502	33	110	88	3,069	3,988	0,462	1,996	0,466
87	825	45	124	79	1,262	0,873	0,101	0,423	0,102
88	879	15	66	97	2,163	3,241	0,370	1,543	0,370
89	762	37	113	84	4,205	8,914	0,459	1,903	0,474
90	678	12	66	112	1,427	1,930	0,216	0,911	0,235
91									
92	808	31	140	154	3,587	3,265	0,365	1,510	0,401
93	1049	18	96	112	2,009	1,788	0,218	0,939	0,259
94	896	29	118	106	2,014	5,422	0,326	1,321	0,309
95	935	21	114	86	1,706	5,479	0,292	1,192	0,289
96	836	25	125	105	1,694	4,005	0,316	1,277	0,304

Anorganische Parameter									
Nr.	K	Na	Ca	Mg	Y	Ce	Pr	Nd	Sm
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
97	710	21	78	90					
98	768	15	91	98					
99	1072	16	80	116	1,157	0,746	0,070	0,290	0,075
100	1185	9	89	96	1,364	2,335	0,302	1,176	0,265
101	1145	7	86	81	0,505	0,060	0,002	0,016	0,008
102	348	22	60	81	0,416	0,630	0,038	0,142	0,044
103	646	16	68	93	0,408	0,432	0,045	0,169	0,050
104	760	11	98	85	1,228	1,465	0,153	0,647	0,149
105	886	15	91	94	1,325	1,483	0,177	0,810	0,177
106	905	13	97	88	0,970	0,888	0,096	0,355	0,077
107	1057	13	120	82	0,588	0,513	0,058	0,224	0,039
108	1158	13	108	93	1,318	1,621	0,178	0,770	0,170
109	1192	8	112	97	0,130	0,020	0,000	0,006	0,001
110	755	16	89	87	1,482	2,090	0,205	0,929	0,209
111	1021	12	98	95	1,206	1,272	0,135	0,594	0,137
112	923	13	108	79	1,399	1,595	0,174	0,732	0,165
113	1228	13	98	88	0,840	1,400	0,168	0,780	0,164
114	801	17	99	92	0,978	1,029	0,116	0,508	0,115
115	812	18	121	98	0,819	0,853	0,100	0,424	0,108
116	889	9	112	101	1,172	1,481	0,182	0,807	0,218
117	872	11	105	105	1,097	1,194	0,133	0,575	0,139
118	790	10	107	94	0,665	0,467	0,061	0,268	0,075
119	905	14	102	106	0,777	0,999	0,074	0,299	0,086
120	900	21	72	104	1,520	1,737	0,204	0,844	0,241
121	842	16	91	98	0,777	0,948	0,114	0,511	0,142
122	850	13	100	107	1,157	1,238	0,155	0,596	0,159
123	914	15	77	104	1,277	1,116	0,138	0,558	0,153
124	806	16	81	101	1,073	1,047	0,124	0,515	0,133
125	701	65	60	114	3,579	1,036	0,124	0,529	0,180
126	701	45	75	152	3,464	2,587	0,258	1,049	0,291
127	596	100	68	133	4,895	4,261	0,580	2,485	0,687
128	654	59	51	138	1,939	0,638	0,073	0,314	0,114
129	418	33	80	82	4,088	3,661	0,465	2,069	0,533
130	719	42	59	114					
131	480	35	85	69	0,855	0,410	0,068	0,296	0,076
132	648	37	69	126					
133	627	37	63	128					
134	772	56	80	139	2,842	4,204	0,536	2,244	0,531

Nr.	Anorganische Parameter								
	Eu µg/l	Gd µg/l	Tb µg/l	Dy µg/l	Ho µg/l	Er µg/l	Tm µg/l	Yb µg/l	Lu µg/l
1									
2									
3									
4									
5									
6									
7									
8									
9	0,032	0,120	0,034	0,128	0,021	0,088	0,008	0,091	0,013
10	0,052	0,192	0,028	0,187	0,033	0,124	0,018	0,160	0,021
11									
12	0,043	0,189	0,030	0,190	0,042	0,151	0,023	0,192	0,033
13	0,086	0,324	0,049	0,312	0,069	0,223	0,037	0,302	0,051
14	0,041	0,170	0,028	0,172	0,042	0,131	0,023	0,203	0,033
15	0,068	0,252	0,042	0,309	0,065	0,218	0,035	0,268	0,040
16	0,104	0,414	0,059	0,369	0,079	0,257	0,041	0,352	0,069
17	0,059	0,286	0,045	0,343	0,075	0,267	0,044	0,330	0,057
18	0,057	0,219	0,032	0,303	0,064	0,194	0,032	0,237	0,032
19	0,039	0,100	0,080	0,090	0,019	0,049	0,016	0,049	0,003
20	0,024	0,055	0,020	0,055	0,003	0,029	0,001	0,035	0,003
21	0,050	0,173	0,030	0,277	0,060	0,200	0,036	0,226	0,035
22	0,005	0,003	0,001	0,012	0,001	0,025	0,000	0,080	0,012
23	0,064	0,255	0,046	0,320	0,079	0,287	0,046	0,424	0,066
24	0,014	0,023	0,001	0,050	0,001	0,055	0,011	0,098	0,015
25	0,009	0,005	0,001	0,029	0,003	0,037	0,010	0,086	0,003
26	0,039	0,236	0,049	0,402	0,093	0,326	0,062	0,515	0,076
27	0,029	0,115	0,019	0,181	0,041	0,146	0,025	0,190	0,028
28	0,027	0,113	0,018	0,194	0,043	0,160	0,028	0,274	0,040
29	0,003	0,016	0,001	0,019	0,001	0,016	0,000	0,028	0,001
30	0,035	0,144	0,020	0,193	0,042	0,142	0,018	0,199	0,027
31	0,039	0,124	0,021	0,174	0,042	0,142	0,024	0,212	0,032
32	0,032	0,109	0,020	0,119	0,027	0,095	0,016	0,133	0,020
33									
34	0,043	0,200	0,043	0,260	0,062	0,231	0,040	0,338	0,054
35									
36	0,035	0,166	0,032	0,224	0,053	0,182	0,031	0,263	0,046
37	0,042	0,137	0,022	0,137	0,028	0,090	0,014	0,095	0,014

Nr.	Anorganische Parameter								
	Eu µg/l	Gd µg/l	Tb µg/l	Dy µg/l	Ho µg/l	Er µg/l	Tm µg/l	Yb µg/l	Lu µg/l
38									
39									
40									
41	0,066	0,333	0,060	0,367	0,089	0,296	0,053	0,443	0,069
42	0,073	0,450	0,085	0,704	0,166	0,563	0,106	0,847	0,131
43	0,094	0,497	0,083	0,756	0,175	0,555	0,096	0,740	0,117
44	0,012	0,038	0,003	0,141	0,041	0,156	0,032	0,291	0,048
45	0,041	0,141	0,019	0,181	0,040	0,120	0,017	0,118	0,018
46	0,012	0,023	0,003	0,096	0,035	0,158	0,039	0,368	0,069
47	0,062	0,244	0,035	0,340	0,076	0,259	0,048	0,357	0,056
48	0,084	0,427	0,070	0,691	0,154	0,486	0,071	0,497	0,083
49	0,038	0,113	0,016	0,125	0,026	0,089	0,013	0,099	0,017
50	0,046	0,307	0,057	0,522	0,116	0,406	0,075	0,539	0,083
51	0,065	0,306	0,044	0,292	0,062	0,216	0,030	0,250	0,042
52	0,085	0,405	0,056	0,497	0,109	0,352	0,045	0,333	0,051
53	0,076	0,417	0,068	0,580	0,136	0,490	0,078	0,611	0,104
54	0,060	0,257	0,041	0,330	0,077	0,267	0,041	0,338	0,058
55	0,084	0,381	0,058	0,400	0,085	0,282	0,042	0,319	0,050
56	0,056	0,236	0,034	0,295	0,068	0,231	0,032	0,266	0,036
57	0,073	0,281	0,052	0,343	0,084	0,267	0,041	0,281	0,045
58	0,042	0,173	0,024	0,234	0,057	0,215	0,037	0,310	0,051
59	0,060	0,250	0,036	0,292	0,061	0,188	0,024	0,180	0,026
60	0,059	0,305	0,046	0,413	0,094	0,345	0,060	0,509	0,078
61	0,332	1,105	0,164	0,945	0,198	0,606	0,097	0,673	0,110
62	0,092	0,637	0,102	0,868	0,198	0,725	0,122	0,990	0,155
63	0,064	0,271	0,044	0,337	0,073	0,251	0,045	0,350	0,054

Anorganische Parameter									
Nr.	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	µg/l								
64	0,148	0,448	0,109	0,422	0,097	0,336	0,054	0,389	0,078
65									
66	0,067	0,275	0,061	0,320	0,078	0,292	0,049	0,433	0,078
67	0,068	0,222	0,051	0,308	0,074	0,274	0,046	0,342	0,063
68	0,072	0,360	0,071	0,370	0,089	0,326	0,053	0,417	0,070
69	0,094	0,330	0,053	0,355	0,091	0,312	0,058	0,430	0,085
70	0,067	0,286	0,054	0,284	0,063	0,214	0,035	0,313	0,059
71	0,084	0,228	0,036	0,332	0,076	0,217	0,037	0,260	0,042
72	0,063	0,207	0,034	0,204	0,048	0,149	0,023	0,181	0,029
73	0,014	0,042	0,003	0,073	0,019	0,074	0,011	0,098	0,017
74	0,055	0,168	0,026	0,253	0,071	0,268	0,046	0,412	0,069
75	0,041	0,179	0,027	0,292	0,076	0,274	0,045	0,379	0,060
76	0,051	0,273	0,056	0,532	0,135	0,478	0,075	0,583	0,089
77	0,063	0,204	0,035	0,291	0,068	0,246	0,041	0,344	0,056
78	0,179	0,490	0,076	0,622	0,137	0,441	0,067	0,496	0,078
79	0,053	0,236	0,036	0,342	0,084	0,299	0,049	0,399	0,065
80	0,035	0,114	0,015	0,150	0,032	0,119	0,020	0,163	0,028
81	0,048	0,139	0,025	0,227	0,054	0,208	0,039	0,327	0,055
82	0,050	0,253	0,045	0,456	0,121	0,453	0,081	0,643	0,114
83	0,086	0,262	0,036	0,321	0,075	0,235	0,039	0,291	0,043
84	0,042	0,151	0,021	0,188	0,046	0,143	0,021	0,195	0,033
85	0,195	0,674	0,085	0,755	0,180	0,598	0,105	0,749	0,123
86	0,167	0,457	0,070	0,551	0,127	0,399	0,060	0,431	0,071
87	0,041	0,117	0,020	0,195	0,049	0,163	0,025	0,226	0,035
88	0,113	0,355	0,054	0,408	0,089	0,263	0,035	0,273	0,039
89	0,098	0,523	0,086	0,739	0,171	0,604	0,090	0,688	0,110
90	0,055	0,249	0,041	0,263	0,062	0,200	0,030	0,225	0,037
91									
92	0,071	0,436	0,079	0,581	0,140	0,486	0,071	0,540	0,089
93	0,070	0,301	0,050	0,342	0,080	0,283	0,047	0,334	0,053
94	0,077	0,304	0,047	0,393	0,094	0,343	0,062	0,506	0,093
95	0,071	0,294	0,040	0,368	0,076	0,250	0,041	0,298	0,050
96	0,076	0,295	0,044	0,346	0,078	0,283	0,047	0,411	0,068

Nr.	Anorganische Parameter								
	Eu µg/l	Gd µg/l	Tb µg/l	Dy µg/l	Ho µg/l	Er µg/l	Tm µg/l	Yb µg/l	Lu µg/l
97									
98									
99	0,028	0,108	0,086	0,153	0,039	0,146	0,031	0,224	0,051
100	0,080	0,251	0,031	0,268	0,052	0,154	0,022	0,145	0,013
101	0,006	0,020	0,003	0,066	0,019	0,073	0,015	0,108	0,018
102	0,013	0,041	0,137	0,068	0,017	0,066	0,064	0,127	0,071
103	0,017	0,044	0,014	0,066	0,017	0,049	0,008	0,059	0,001
104	0,039	0,136	0,027	0,229	0,054	0,180	0,030	0,217	0,037
105	0,052	0,181	0,029	0,269	0,066	0,204	0,035	0,233	0,037
106	0,022	0,083	0,014	0,150	0,038	0,132	0,024	0,158	0,027
107	0,012	0,048	0,003	0,071	0,020	0,088	0,016	0,122	0,017
108	0,048	0,182	0,035	0,292	0,066	0,222	0,037	0,290	0,045
109	0,006	0,005	0,003	0,013	0,003	0,023	0,001	0,054	0,003
110	0,053	0,197	0,033	0,289	0,071	0,218	0,035	0,233	0,042
111	0,058	0,145	0,027	0,254	0,062	0,194	0,037	0,256	0,044
112	0,042	0,171	0,031	0,287	0,069	0,220	0,040	0,311	0,053
113	0,060	0,178	0,030	0,187	0,039	0,119	0,018	0,135	0,025
114	0,034	0,129	0,015	0,172	0,037	0,140	0,016	0,182	0,029
115	0,037	0,100	0,014	0,127	0,026	0,100	0,016	0,125	0,018
116	0,065	0,225	0,035	0,220	0,051	0,174	0,028	0,215	0,032
117	0,047	0,147	0,028	0,175	0,044	0,152	0,027	0,213	0,039
118	0,027	0,067	0,013	0,086	0,022	0,079	0,015	0,128	0,018
119	0,030	0,094	0,015	0,116	0,027	0,106	0,017	0,130	0,020
120	0,071	0,267	0,043	0,288	0,066	0,222	0,031	0,240	0,039
121	0,038	0,150	0,023	0,150	0,036	0,117	0,020	0,159	0,024
122	0,062	0,149	0,027	0,180	0,042	0,141	0,025	0,183	0,030
123	0,060	0,152	0,025	0,188	0,047	0,148	0,026	0,182	0,031
124	0,042	0,161	0,027	0,184	0,045	0,164	0,025	0,235	0,037
125	0,066	0,294	0,070	0,446	0,129	0,520	0,100	0,822	0,164
126	0,075	0,363	0,162	0,595	0,144	0,497	0,097	0,707	0,121
127	0,203	0,684	0,109	0,810	0,186	0,588	0,096	0,622	0,103
128	0,047	0,175	0,041	0,304	0,078	0,255	0,042	0,287	0,050
129	0,140	0,554	0,083	0,714	0,161	0,512	0,081	0,584	0,097
130									
131	0,024	0,071	0,003	0,120	0,034	0,140	0,027	0,277	0,057
132									
133									
134	0,137	0,533	0,085	0,541	0,121	0,390	0,063	0,463	0,078

Nr.	Anorganische Parameter			Allgemeine Verbindungen					
	Phosphat mg/l	Sulfat mg/l	Chlorid mg/l	Alkohol Vol. %	Gesamt- extrakt g/l	Invert- zucker g/l	Glucose g/l	Fructose g/l	Freie SO ₂ mg/l
1	192	494	14	11,35	35,7	13,7			26
2	264	855	27	10,75	73,6	40,5			13
3	226	453	16	11,32	47,0	22,9			29
4	268	952	16	11,33	69,9	38,0			20
5	224	1006	16	11,67	48,6	23,2	9,3	13,0	12
6	231	1267	27	10,99	80,2	46,8			26
7	186	828	14	11,32	49,8	26,7			38
8	220	1041	25	11,35	74,8	42,9			9
9									
10	310	952	38	10,83	79,3	58,1			23
11									
12									
13	209	496	11	11,56	23,0	8,6			16
14	219	784	72	11,85	26,3	3,1			14
15	205	866		11,34	25,5	3,0			10
16	310	473		12,35	28,1	9,9			14
17									
18	235	890	18	11,87	26,6	3,0	0,3	0,4	10
19	230	620	14	11,87	26,8	2,9	0,2	0,4	23
20	247	880	18	11,62	25,5	3,0	0,2	0,4	19
21	291	820	42	11,10	82,1	58,4	28,6	29,3	21
22	259	960	26	11,02	77,7	52,3	24,1	30,0	21
23	94	550	22	10,51	59,2	40,0	21,8	18,3	34
24	300	1020	34	11,02	76,9	52,3	28,3	27,3	17
25	258	940	18	10,85	77,2	51,0	25,0	30,2	24
26	229	510	26	11,02	50,7	28,8	15,0	15,1	24
27	141	600	9	10,68	70,2	49,3	26,3	21,0	16
28	195	650	19	11,44	25,0	2,7	0,3	0,3	15
29	170	480	10	12,05	22,7	5,3	1,8	2,2	33
30	188	760	24	10,60	72,5	50,7	20,6	26,9	25
31	228	840	26	10,43	75,1	51,5	25,2	27,7	20
32	257	590	10	12,13	25,5	2,5	0,3	0,3	16
33	230	550	18	11,19	36,2	18,5	5,3	12,8	28
34	300	980	28	11,36	69,9	46,3	22,2	23,3	34
35	166	620	19	10,93	30,7	14,6	7,1	7,4	22
36	177	710	29	10,85	68,6	48,5	25,1	24,1	21
37	232	760	28	11,19	71,7	43,7	20,7	22,5	22

Nr.	Anorganische Parameter			Allgemeine Verbindungen					
	Phosphat mg/l	Sulfat mg/l	Chlorid mg/l	Alkohol Vol. %	Gesamt- extrakt g/l	Invert- zucker g/l	Glucose g/l	Fructose g/l	Freie SO ₂ mg/l
38	209	677	28	11,96	75,5	44,4			27
39	209	812	17	11,72	84,7	52,8			36
40	142	817	18	10,93	86,4	73,3			42
41	263	820	42	11,62	70,5	48,1			37
42	164	810	40	11,36	70,7	49,3	23,8	25,0	33
43	150	860	44	11,19	72,5	50,7	26,2	26,5	14
44	254	840	30	10,43	77,7	51,5	25,7	26,1	19
45	196	880	35	11,36	48,6	24,8	12,5	12,4	30
46	189	770	41	10,85	82,4	59,4	29,1	31,8	38
47	147	550	26	11,10	67,8	47,6	23,1	25,5	29
48	161	800	11	11,27	66,5	45,0	21,2	25,1	26
49	150	700	28	11,36	77,4	53,7	25,2	27,7	18
50	125	480	29	11,87	85,5	68,7	28,5	32,1	36
51	187	650	25	10,34	71,7	51,5	23,1	27,4	32
52	137	600	24	11,36	63,1	42,1	21,7	25,3	18
53	139	620	19	11,70	72,2	51,0	26,4	28,2	27
54	160	820	20	11,79	87,8	63,4	28,4	40,4	26
55	149	760	25	11,44	77,7	51,9	27,5	30,1	22
56	233	1020	33	11,19	76,4	51,1	25,7	27,5	14
57	167	770	22	11,27	81,9	57,6	24,6	35,4	43
58	113	600	14	10,76	80,3	61,1	25,1	38,8	50
59	226	980	231	11,96	26,8	4,8	1,1	1,6	14
60	73	510	24	11,27	28,4	4,7	3,2	3,6	35
61	125	500	11	10,26	44,9	27,5	12,5	16,1	21
62	149	640	41	11,36	79,0	56,3	28,4	32,3	46
63	147	420	11	10,85	49,4	30,8	15,3	16,8	22

Nr.	Anorganische Parameter			Allgemeine Verbindungen					
	Phosphat mg/l	Sulfat mg/l	Chlorid mg/l	Alkohol Vol. %	Gesamt- extrakt g/l	Invert- zucker g/l	Glucose g/l	Fructose g/l	Freie SO ₂ mg/l
64	376	610	24	10,75	86,7	69,5			43
65	267	396	14	10,95	57,0	37,5			13
66	205	571	17	11,07	31,6	11,8			37
67	126	436	11	11,08	21,7	2,2			38
68	151	535	16	11,20	24,7	4,4			36
69	289	501	18	11,01	81,6	65,4			30
70	268	554	24	11,06	79,6	62,4	26,3	27,3	30
71	224	800	26	10,93	75,1	52,3	25,0	30,1	16
72	212	630	27	11,79	27,1	6,4	1,8	2,9	22
73	219	610	18	10,68	56,4	32,9	16,4	16,8	19
74	192	570	20	10,93	77,2	54,0	26,3	33,0	24
75	207	580	16	11,10	75,4	52,8	27,5	27,6	34
76	227	560	18	10,68	56,7	33,8	18,8	17,8	22
77	193	520	19	10,68	74,8	53,6	28,4	29,7	32
78	384	570	17	10,18	89,7	64,8	33,4	36,3	46
79	239	700	17	10,60	76,7	53,2	27,1	26,9	24
80	167	430	11	11,27	46,0	25,6	13,7	14,1	44
81	325	619	13	12,54	34,1	12,3			18
82	252	366	10	12,54	28,5	4,8			10
83									
84									
85									
86									
87									
88			25						
89	204	510	15	11,87	31,8	11,4	4,6	6,0	40
90	269	420	20	11,44	25,0	2,9	0,2	0,2	8
91	159	180	15	11,62	24,8	2,5	0,8	0,3	21
92	354	1050	34	13,10	87,3	56,3	25,3	32,9	6
93	244	710	20	10,93	56,9	32,1	15,7	17,3	22
94	251	620		10,68	75,1	51,5	24,5	28,0	33
95	166	410	9	11,02	44,2	23,2	11,9	12,2	26
96	147	420	11	10,85	49,4	30,8	15,3	16,8	22

Nr.	Anorganische Parameter			Allgemeine Verbindungen					
	Phosphat mg/l	Sulfat mg/l	Chlorid mg/l	Alkohol Vol. %	Gesamt- extrakt g/l	Invert- zucker g/l	Glucose g/l	Fructose g/l	Freie SO ₂ mg/l
97	203	675	26	9,86	65,8	39,7			21
98	203	470	19	9,57	56,0	29,8			14
99	238	817	23	11,92	45,2	19,9			16
100	278	655	26	12,23	25,7	2,1			7
101	227	487	17	11,45	24,3	1,7			6
102	206	500	18	12,01	18,6	3,5			28
103	156	907	16	12,5	24,0	2,3			11
104	140	530	9	9,68	44,2	23,2	12,3	12,6	38
105	212	630	18	9,76	70,4	49,8	25,4	25,2	23
106	193	630	20	10,60	44,7	21,6	10,4	11,3	25
107	191	520	20	9,76	48,6	28,0	14,3	13,9	37
108	230	660	20	9,76	69,4	45,0	22,7	23,7	17
109	256	540	24	9,68	70,2	44,2	20,8	21,2	37
110	150	480	16	9,43	49,1	27,5	13,6	13,6	19
111	225	650	22	10,26	53,8	29,1	14,9	14,8	14
112				9,76	57,4	35,4			23
113	276	780	18	9,35	69,4	43,7	22,9	23,1	16
114	146	570	20	10,60	42,9	19,5	11,2	11,3	23
115	173	500	9	10,43	48,8	24,3	12,6	13,1	33
116	183	500	18	9,59	56,7	35,0	18,7	18,4	14
117	171	550	18	10,60	49,6	26,4	13,7	13,6	14
118	149	490	17	10,76	44,9	22,7	11,5	12,1	45
119	178	730	20	10,93	65,5	40,8	20,3	21,6	10
120	136	890	15	10,85	29,4	8,8	3,9	4,1	9
121	162	770	16	11,02	53,8	30,4	15,6	17,0	24
122	163	450	21	10,76	56,4	33,0	15,1	15,3	18
123	184	550	18	10,85	43,4	21,1	9,8	10,2	29
124	155	460	21	10,60	25,3	2,8	0,1	0,4	10
125	190	904	18	11,88	25,6	2,1			7
126	183	941	30	11,05	26,1	2,2			2
127	153	666	41	11,05	26,1	2,3			10
128	151	653	52	12,00	26,7	2,3			3
129	108	473	14	10,45	18,0	1,4			8
130									
131	104	407	20	11,50	51,8	38,0			8
132									
133									
134	165	660	31	10,43	59,5	35,0	16,9	18,9	30

Allgemeine Verbindungen									
Nr.	Gesamt SO ₂ mg/l	Gesamt- säure g/l	flüchtige Säure g/l	L-Milch- säure g/l	D-Milch- säure g/l	L-Äpfel- säure g/l	Wein- säure g/l	Citronen- säure mg/l	Glucon- säure mg/l
1	134	6,8	0,4		0,30	1,02	2,57		
2	177	5,5	0,9		0,52	0,55	1,55		
3	157	6,9	0,5		0,31	0,79	2,51		
4	159	5,4	1,0		0,46	0,50	1,54		
5	140	5,4	0,9		0,38	0,29	1,50	102	0,09
6	165	5,7	0,8		0,48	0,43	1,65		
7	214	7,1	0,4		0,26	1,95	1,93		
8	116	5,4	0,8		0,54	0,39	1,64		
9									
10	118	5,6	0,9	0,84	0,55	0,29	1,97		
11									
12									
13	149	6,2	0,5			1,17	2,58		
14	101	5,4	0,8	0,90	0,43	0,17	2,08		
15	95	5,5	0,8	0,97	0,41	0,12	2,23		
16	128	6,4	0,62			1,04	2,85		
17									
18	110	5,3	0,7	0,73	0,29	0,18	2,07	38	0,09
19	113	5,3	0,7	0,77	0,31	0,14	1,04	45	0,09
20	123	5,4	0,8	0,73	0,32	0,21	2,18	35	0,08
21	101	5,1	0,6	0,92	0,27	0,50	2,04	171	0,18
22	182	5,4	0,8	0,93	0,37	1,09	1,41	209	0,26
23	180	5,6	0,5	2,10	0,42	0,17	2,16	250	0,06
24	140	5,2	0,7	0,92	0,36	0,31	1,69	100	0,13
25	180	5,4	0,8	0,92	0,35	1,02	1,47	221	0,24
26	92	4,8	0,6	1,26	0,34	0,35	1,64	200	0,12
27	90	5,3	0,6	0,85	0,41	0,26	2,59	195	0,13
28	89	5,0	0,6	0,91	0,31	1,02	2,03	89	0,09
29	116	6,6	0,4	0,18	0,23	1,89	2,73	655	0,09
30	178	5,8	0,7	0,86	0,27	0,56	2,45	113	0,23
31	178	5,8	0,9	0,80	0,31	0,42	2,14	122	0,27
32	82	5,3	0,6	0,72	0,27	0,09	1,65	22	0,07
33	150	6,6	0,5	0,06	0,12	0,68	2,90	771	0,12
34	140	4,7	1,0	1,14	0,55	0,19	1,37	45	0,11
35	178	6,5	0,5	0,15	0,25	4,36	1,98	441	0,16
36	138	5,1	0,6	0,55	0,22	0,58	2,29	138	0,09
37	130	4,6	0,7	0,76	0,35	0,40	1,56	75	0,15

Allgemeine Verbindungen									
Nr.	Gesamt SO ₂ mg/l	Gesamt- säure g/l	flüchtige Säure g/l	L-Milch- säure g/l	D-Milch- säure g/l	L-Äpfel- säure g/l	Wein- säure g/l	Citronen- säure mg/l	Glucon- säure mg/l
38	322	6,2	0,8		0,50	0,53	1,83		
39	207	6,9	0,7		0,39	2,53	1,17		
40	236	6,3	0,6	0,09	0,27	1,67	2,18		
41	211	5,4	0,8	0,85	0,67	0,32	2,02		
42	279	6,0	0,7	0,55	0,29	1,60	1,81	475	0,34
43	222	6,1	0,7	0,48	0,28	1,21	2,36	362	0,33
44	85	5,7	0,7	0,90	0,48	0,71	2,38	102	0,19
45	150	5,3	0,7	0,85	0,32	0,16	1,25	53	0,06
46	284	6,4	0,7	0,61	0,48	1,35	2,60	477	0,38
47	130	5,7	0,6	1,14	0,39	0,65	1,96	477	0,72
48	271	6,0	0,8	1,15	0,42	0,86	1,56	968	0,20
49	126	5,7	0,6	0,91	0,74	1,07	2,27	229	0,25
50	158	6,5	0,5	0,41	0,20	2,44	1,72	211	0,07
51	170	6,6	0,5	0,69	0,24	1,19	2,71	299	0,30
52	109	5,7	0,5	0,95	0,34	0,90	2,19	681	0,11
53	104	5,6	0,4	0,64	0,23	2,04	1,43	622	0,23
54	232	7,2	0,7	0,76	0,28	2,59	1,49	260	0,33
55	116	6,0	0,6	0,95	0,69	1,20	2,24	219	0,27
56	153	5,8	0,8	0,87	0,31	0,45	2,04	168	0,26
57	157	5,6	0,6	0,78	0,27	0,91	2,02	173	0,25
58	176	6,2	0,5	0,37	0,20	1,90	2,15	199	0,16
59	110	5,4	0,7	0,98	0,38	0,28	1,68	114	0,11
60	134	7,2	0,7	1,03	0,51	0,27	2,98	114	1,23
61	94	6,4	0,5	0,65	0,21	1,47	2,36	156	0,06
62	236	6,3	0,6	0,34	0,28	1,84	1,61	375	0,44
63	62	6,3	0,6	1,14	0,32	0,63	2,47	84	0,09

Allgemeine Verbindungen									
Nr.	Gesamt SO ₂ mg/l	Gesamt- säure g/l	flüchtige Säure g/l	L-Milch- säure g/l	D-Milch- säure g/l	L-Äpfel- säure g/l	Wein- säure g/l	Citronen- säure mg/l	Glucon- säure mg/l
64	175	6,4	0,6		0,26	2,26	2,34		
65	119	6,1	0,5	0,66	0,24	1,67	2,33		
66	214	5,9	0,7			1,44	2,12		
67	179	6,6	0,4			2,70	1,62		
68	140	5,9	0,4			2,74	0,99		
69	145	6,7	0,5	0,16	0,25	2,36	2,09		
70	102	6,0	0,7	1,01	0,39	1,92	1,64	233	0,36
71	108	5,5	0,5	0,92	0,29	0,40	2,42	141	0,17
72	92	5,0	0,7	1,35	0,47	0,14	1,81	89	0,14
73	104	6,1	0,4	1,07	0,41	0,56	2,91	110	0,12
74	253	6,5	0,5	0,25	0,29	1,81	2,22	433	0,20
75	202	6,1	0,5	0,09	0,32	2,23	2,58	309	0,28
76	171	5,3	0,7	1,34	0,38	0,61	1,73	127	0,23
77	110	7,0	0,4	0,06	0,17	3,52	2,21	250	0,06
78	176	7,3	0,5	0,15	0,21	3,22	2,61	282	0,11
79	178	6,8	0,5	0,35	0,20	2,81	2,72	342	0,29
80	163	7,1	0,6	0,25	0,23	2,98	2,23	225	0,08
81	97	6,7	0,53			3,00	2,25		
82	102	7,4	0,39			3,07	1,67		
83									
84									
85									
86									
87									
88									
89	143	6,8	0,5	0,73	0,20	1,83	1,86	450	0,10
90	23	5,8	0,6	1,19	0,34	0,03	2,66	7	0,03
91	127	7,1	0,5	0,41	0,17	2,33	1,74	352	1,20
92	70	8,2	0,8	0,96	0,29	2,65	1,65	268	0,65
93	88	6,3	0,8	1,37	0,53	1,26	1,93	142	0,13
94	139	7,0	0,4	0,16	0,17	3,50	1,94	294	0,13
95	171	7,1	0,4	0,10	0,19	3,61	1,90	265	0,10
96	135	7,2	0,5	0,16	0,15	3,53	2,10	285	0,16

Allgemeine Verbindungen									
Nr.	Gesamt SO ₂ mg/l	Gesamt- säure g/l	flüchtige Säure g/l	L-Milch- säure g/l	D-Milch- säure g/l	L-Äpfel- säure g/l	Wein- säure g/l	Citronen- säure mg/l	Glucon- säure mg/l
97	138	5,6	0,6		0,29	0,37	2,10		
98	111	5,4	0,7		0,69	0,22	1,95		
99	156	5,4	0,9	0,85	0,49	0,21	1,59		
100	65	5,3	0,9	2,33	0,57	0,10	1,76		
101	71	4,6	0,5	1,42	0,90	0,04	1,83		
102	156	4,6	0,6	0,68	0,21	0,21	1,86		
103	51	5,0	0,5	0,74	0,29	0,37	2,20		
104	187	5,6	0,6	1,56	0,87	0,25	1,89	231	0,68
105	139	5,4	0,7	0,91	0,45	0,27	2,04	541	0,58
106	90	5,6	0,6	1,21	0,40	0,30	1,63	879	0,76
107	171	4,9	0,5	1,48	0,17	0,16	1,98	326	1,22
108	107	5,9	0,7	1,38	0,66	0,84	2,15	220	0,82
109	149	5,3	0,7	1,14	0,28	0,26	2,39	241	1,59
110	199	6,5	1,1	0,83	0,30	0,29	2,32	509	0,61
111	129	5,6	0,7	1,08	0,48	0,67	2,30	156	0,61
112	122	5,8	0,6						
113	158	5,7	1,1	0,92	0,38	0,32	2,19	504	0,86
114	134	5,8	0,5	0,89	0,27	0,40	1,46	235	0,58
115	147	6,0	0,4	0,32	0,15	1,71	1,66	345	1,70
116	110	5,6	0,7	0,99	0,14	0,57	2,00	268	0,70
117	118	5,9	0,6	0,92	0,17	0,50	2,17	305	1,22
118	242	6,3	0,8	0,33	0,14	1,47	1,68	320	1,72
119	80	6,0	0,6	0,78	0,42	0,56	2,00	587	0,93
120	29	5,6	0,5	1,24	0,37	0,05	2,01	566	0,17
121	102	6,5	0,6	0,94	0,31	0,54	2,03	119	0,66
122	100	5,8	0,7	0,58	0,12	0,97	2,04	328	1,07
123	130	5,6	0,8	0,91	0,35	0,27	2,21	424	0,54
124	124	6,8	1,0	0,88	0,31	0,11	2,40	332	0,64
125	52	5,8	0,6	1,61	0,25	0,10	2,09		
126	14	6,2	0,7	1,70	0,40	0,27	2,14		
127	80	5,5	0,8	1,48	0,45	0,17	2,05		
128	28	5,4	0,9	1,09	0,50	0,14	2,06		
129	134	5,7	0,6	0,82	0,22	0,77	2,66		
130									
131	110	5,8	0,5	0,68	0,38	0,47	2,41		
132									
133									
134	192	6,49	0,5	1,4	0,24	0,73	2,71	187	

Nr.	Allgemeine Verbindungen						Flüchtige Verbindungen	
	Sorbinsäure mg/l	pH	Asche g/l	Alkalität mval/l	Glycerin g/l	Butandiol g/l	Methanol mg/100ml reines Destillat	Ethylacetat
1		3,2	1,65	17,2	6,18	0,57		
2		3,6	2,72	23,0	7,05	0,66		
3		3,2	1,70	18,3	6,48	0,62		
4		3,6	2,67	23,0	7,21	0,71		
5	158	3,5	2,25	16,5	6,96	0,70	165	52
6		3,4	2,64	17,9	6,91	0,72		
7		3,1	1,67	11,2	5,23	0,41		
8		3,5	2,46	19,2	7,17	0,74		
9								
10		3,6	2,43	19,3	6,88	0,76		
11								
12								
13		3,2	1,48	12,9	5,52	0,54		
14		3,3	2,18	20,2	7,19	0,7		
15		3,4	2,46	23,4	6,43	0,58		
16		3,1	1,48	22,4	5,72	0,53		
17								
18	0	3,5	2,46	19,2	7,45	0,69	188	57
19	0	3,5	2,42	19,6	7,74	0,68	202	81
20	0	3,5	2,36	19,2	7,33	0,67	177	61
21	110	3,5	2,54	23,4	6,03	0,49	154	28
22	112	3,5	3,09	26,7	6,48	0,56	201	67
23	132	3,3	1,65	15,6	4,93	0,34	112	43
24	105	3,4	2,02	20,8	6,54	0,59	174	58
25	117	3,7	2,99	26,7	6,24	0,52	193	55
26	144	3,6	2,36	23,9	6,27	0,43	156	31
27	0	3,5	1,88	20,1	5,73	0,39	140	42
28	0	3,3	2,12	19,2	7,48	0,63	132	44
29	0	3,4	1,55	15,4	5,65	0,44	82	38
30	168	3,2	2,20	21,4	6,34	0,51	212	38
31	151	2,9	2,26	19,8	6,07	0,40	201	47
32	0	2,9	2,24	11,6	7,61	0,63	146	46
33	0	2,7			6,55	0,53	94	34
34	136	3,2	2,98	25,5	6,64	0,57	167	50
35	0	2,7			6,04	0,36	92	23
36	116	2,6	1,92	17,3	5,57	0,41	172	38
37	105	3,0	2,46	20,6	6,00	0,30	149	43

Nr.	Allgemeine Verbindungen						Flüchtige Verbindungen	
	Sorbinsäure mg/l	pH	Asche g/l	Alkalität mval/l	Glycerin g/l	Butandiol g/l	Methanol mg/100ml reines Destillat	Ethylacetat
38		3,5	2,23	21,7	7,05	0,68		
39		3,5	2,45	24,0	5,79	0,40		
40		3,4	2,03	19,8	5,70	0,41		
41		3,6	2,98	28,6	6,52	0,89		
42	171	3,4	2,50	24,2	5,31	0,38	152	39
43	162	3,4	2,30	22,2	5,76	0,32	209	68
44	126	3,6	2,71	28,1	6,88	0,53	165	38
45	132	3,4	2,64	20,3	6,74	0,58	181	72
46	191	3,4	2,80	29,9	6,46	0,44	147	33
47	168	3,5	2,36	23,8	6,84	0,40	104	14
48	146	3,5	2,40	21,8	5,69	0,47	190	52
49	108	3,5	2,64	26,1	6,63	0,49	168	43
50	138	3,2	1,73	17,9	5,62	0,31	88	23
51	120	3,4	2,25	21,8	6,34	0,32	86	35
52	147	2,9	1,90	18,6	4,93	0,35	121	39
53	132	3,0	2,20	21,6	5,37	0,35	78	28
54	132	2,7	2,48	22,6	7,11	0,50	140	37
55	109	3,0	2,52	24,6	6,42	0,44	156	36
56	179	3,1	2,85	24,6	6,85	0,46	239	84
57	135	3,0	2,58	23,8	6,23	0,38	160	28
58	125	2,8	2,05	21,8	6,13	0,36	76	21
59	0	2,7	2,54	20,6	7,32	0,51	198	42
60	101	2,7	1,57	18,2	7,50	0,41	74	30
61	112	2,8	1,66	18,8	5,89	0,37	76	22
62	167	2,8	2,11	20,8	6,08	0,39	118	34
63	126	2,5	1,74	17,3	6,76	0,36	54	35

Nr.	Allgemeine Verbindungen						Flüchtige Verbindungen	
	Sorbinsäure mg/l	pH	Asche g/l	Alkalität mval/l	Glycerin g/l	Butandiol g/l	Methanol mg/100ml reines Destillat	Ethylacetat
64		3,4	2,29	21,4	7,30	0,37		
65		3,4	2,15	24,4	6,37	0,39		
66		3,4	2,08	22,0	6,71	0,41		
67		3,4	2,07	25,5	6,45	0,34		
68		3,5	1,91	21,9	5,88	0,22		
69		3,4	2,10	22,0	6,57	0,36		
70	178	3,7	2,93	31,8	7,27	0,36	116	25
71	0	3,4	2,18	20,0	6,69	0,47	171	51
72	0	3,7	2,65	16,3	7,24	0,58	129	41
73	147	3,5	2,40	16,3	6,01	0,44	83	18
74	0	3,3	1,72	22,2	6,61	0,45	147	19
75	161	3,6	2,73	26,6	6,51	0,40	107	19
76	104	3,7	2,47	26,9	6,79	0,44	141	61
77	177	3,4	2,31	23,4	5,03	0,28	71	20
78	145	3,5	2,44	21,8	6,65	0,33	86	21
79	165	3,5	2,66	25,5	5,69	0,46	112	38
80	170	3,5	2,26	24,8	5,33	0,26	123	25
81		3,5	2,07	19,2	6,53	0,50		
82		3,4	2,18	26,8	7,85	0,51		
83			1,99	17,1				
84								
85								
86								
87								
88								
89	145	3,0	2,24	23,0	7,70	0,49	70	20
90	0	3,0	1,89	19,0	6,77	0,48	221	55
91	0	2,8			6,48	0,38	90	34
92	8	2,9	2,67	20,7	10,30	0,54	113	80
93	131	3,0	2,76	26,6	6,86	0,47	147	44
94	102	3,1	2,47	25,3	4,91	0,29	85	31
95	162	3,0	2,32	27,5	4,90	0,25	121	18
96	162	2,9	2,28	25,0	5,16	0,25	90	22

Nr.	Allgemeine Verbindungen						Flüchtige Verbindungen	
	Sorbinsäure mg/l	pH	Asche g/l	Alkalität mval/l	Glycerin g/l	Butandiol g/l	Methanol mg/100ml reines Destillat	Ethylacetat
97		3,4	2,01	18,5	5,78	0,50		
98		3,6	2,18	24,4	6,59	0,77		
99		3,6	2,81	25,7	7,37	0,68		
100		3,7	2,97	28,2	7,75	0,86		
101		3,7	2,79	29,6	6,93	0,55		
102		3,3	1,25	11,5	5,14	0,50		
103		3,3	2,01	16,0	7,19	0,72		
104	141	3,4	2,16	24,0	6,72	0,50	125	34
105	146	3,4	2,46	23,7	6,54	0,59	184	41
106	137	3,5	2,40	24,6	7,04	0,47	123	21
107	176	3,6	2,66	29,6	6,45	0,39	93	15
108	180	3,5	2,56	29,1	6,16	0,50	164	42
109	174	3,6	3,14	31,5	6,72	0,46	184	24
110	133	3,3	2,26	21,9	6,37	0,62	208	70
111	168	3,4	2,78	27,2	7,04	0,54	169	36
112	171	3,5	2,58	25,6			159	28
113	154	3,7	3,27	29,3	6,10	0,58	187	137
114	104	2,9	2,17	23,5	6,81	0,47	109	41
115	105	2,9	2,22	24,3	6,58	0,43	138	26
116	149	3,0	2,26	25,6	6,85	0,41		31
117	137	2,7	2,46	24,8	7,38	0,43	189	30
118	139	2,8	2,15	23,4	6,85	0,38	144	54
119	143	2,7	2,45	23,5	6,77	0,45	149	41
120	0	2,7	2,45	20,4	6,85	0,51	136	44
121	119	2,7	2,32	20,3	6,12	0,40	161	36
122	126	2,9	2,32	25,0	7,42	0,44	162	63
123	134	3,0	2,46	24,4	7,31	0,68	175	42
124	0	2,7	2,23	22,8	7,29	0,75	220	128
125		3,4	2,16	18,4	7,31	0,68		
126		3,4	2,19	21,8	7,78	0,56		
127		3,4	1,96	22,6	6,83	0,62		
128		3,5	1,99	22,5	7,62	0,69		
129		3,2	1,41	15,8	5,68	0,48		
130								
131		3,3	1,54	17,0	5,76	0,48		
132								
133								
134	0	2,95	2,25	23,3	6,17	0,45	215	38

Flüchtige Verbindungen					
	Propanol-1	Butanol-2	2-Methyl- propanol	Butanol-1	Isoamylalkohole
Alle Angaben beziehen sich auf mg/100ml reines Destillat					
1					
2					
3					
4					
5	24	0,6	34	1,4	178
6					
7					
8					
9					
10					
11					
12					
13					
14					
15					
16					
17					
18	21	0,4	34	1,0	204
19	22	0,5	35	1,3	211
20	22	0,4	36	1,1	213
21	17	0,0	39	1,0	162
22	33	1,3	43	1,4	195
23	41	0,2	61	1,1	139
24	24	1,3	35	1,4	177
25	33	1,3	42	1,3	174
26	26	0,0	58	0,9	268
27	34	0,2	40	1,5	209
28	21	0,3	36	1,0	177
29	41	0,0	67	1,2	124
30	25	0,2	42	1,1	206
31	28	0,4	39	0,8	175
32	12	0,0	31	1,1	198
33	19	0,0	35	0,9	164
34	22	1,4	45	0,6	213
35	17	0,0	39	0,5	145
36	26	0,0	51	1,7	192
37	16	0,2	39	1,2	184

Flüchtige Verbindungen					
	Propanol-1	Butanol-2	2-Methyl- propanol-	Butanol-1	Isoamylalkohole
Alle Angaben beziehen sich auf mg/100ml reines Destillat					
38					
39					
40					
41					
42	34	2,2	38	0,9	178
43	46	4,1	52	2,7	211
44	28	0,2	35	1,0	208
45	17	0,0	43	1,0	236
46	30	0,1	43	1,2	178
47	34	0,0	51	0,2	151
48	27	0,0	35	2,9	166
49	30	0,0	27	0,9	212
50	17	0,0	48	0,6	196
51	21	0,0	61	0,8	264
52	22	0,0	32	0,8	106
53	23	0,0	33	0,4	130
54	24	0,0	47	0,8	175
55	25	0,0	24	3,1	211
56	20	0,2	43	0,6	253
57	20	0,0	44	0,7	242
58	21	0,0	50	0,5	272
59	18	0,0	45	1,2	280
60	49	0,0	42	0,4	178
61	21	0,0	41	0,4	225
62	31	0,2	53	1,3	167
63	24	0,0	71	0,9	305

Flüchtige Verbindungen					
	Propanol-1	Butanol-2	2-Methyl- propanol-	Butanol-1	Isoamylalkohole
Alle Angaben beziehen sich auf mg/100ml reines Destillat					
64					
65					
66					
67					
68					
69					
70	36	0,5	47	0,8	185
71	26	0,0	51	0,8	246
72	26	0,0	34	2,4	181
73	27	0,0	49	0,0	196
74	34	0,0	43	0,8	206
75	35	0,0	50	0,6	164
76	31	0,0	34	0,8	201
77	25	0,0	43	0,3	188
78	32	0,0	47	0,5	122
79	29	0,0	30	0,3	126
80	33	0,0	62	0,3	235
81					
82					
83					
84					
85					
86					
87					
88					
89	17	0,0	64	0,5	215
90	40	0,0	60	0,9	192
91	31	0,0	36	0,3	114
92	23	0,5	48	0,7	137
93	35	0,0	47	1,1	217
94	31	3,6	38	2,5	148
95	33	0,0	55	0,0	165
96	29	0,2	49	0,2	176

Flüchtige Verbindungen					
	Propanol-1	Butanol-2	2-Methyl- propanol-	Butanol-1	Isoamylalkohole
Alle Angaben beziehen sich auf mg/100ml reines Destillat					
98					
99					
100					
101					
102					
103					
104					
105	21	0,4	42	1,8	197
106	18	0,1	35	1,0	166
107	24	0,7	42	1,1	144
108	14	0,0	46	2,6	271
109	25	0,0	43	0,6	172
110	21	0,0	51	0,8	212
111	17	0,0	33	3,8	206
112	24	0,0	40	0,6	172
113	24	0,0	52	0,5	214
114	22	0,0	31	0,2	155
115	18	0,1	45	0,5	210
116	20	0,0	60	0,2	202
117	19	0,3	51	3,0	180
118	18	0,0	55	1,3	182
119	16	0,3	55	1,0	214
120	28	1,4	48	1,1	155
121	20	0,3	47	0,9	170
122	28	2,2	48	0,7	168
123	17	0,2	62	1,2	176
124	16	0,0	35	0,6	169
125	22	0,2	33	2,2	120
126					
127					
128					
129					
130					
131					
132					
133					
134					

Biogene Amine									
Nr.	Ethanol-amin mg/l	Hista-amin mg/l	Methyl-amin mg/l	Ethyl-amin mg/l	Tyramin mg/l	2-Phenyl-ethylamin mg/l	Putres-cin mg/l	Isopen-tylamin mg/l	Cada-verin mg/l
1	23,7	0,3	0,05	0,9	0,05	0,3	3,5	0,6	0,05
2	29,6	1,9	0,3	1,6	0,8	0,6	17,4	1,4	0,4
3	27,7	0,3	0,3	1,0	0,1	0,4	3,3	1,3	0,1
4	23,5	0,7	0,5	1,3	0,6	0,2	7,4	1,0	0,2
5	25,5	2,3	0,2	1,2	0,9	0,2	13,8	0,4	0,2
6	31,1	2,8	0,8	1,5	1,1	0,2	20,3	0,9	0,3
7	24,8	0,3	0,8	0,7	0,3	0,2	2,1	0,3	0,1
8	37,4	5,5	0,5	2,0	1,6	0,2	36,5	1,0	0,5
9	50,7	0,6	0,3	3,3	0,3	0,2	10,1	0,3	0,3
10	39,3	5,2	0,7	2,8	4,3	1,3	46,5	2,3	0,3
11	23,3	0,4	0,05	0,8	0,2	0,1	3,7	0,2	0,2
12	40,4	2,7	0,5	1,9	1,9	0,4	17,8	0,6	0,3
13	23,2	0,7	0,5	0,8	0,05	0,05	2,4	0,1	0,1
14	28,7	1,2	0,3	1,4	0,5	0,4	7,2	0,4	0,2
15	29,8	1,1	0,3	1,4	0,7	0,8	8,1	1,0	0,2
16	24,2	0,8	0,3	0,8	0,05	0,6	2,3	0,5	0,05
17	31,2	0,05	0,3	1,3	0,05	0,5	4,0	0,3	0,4
18	28,4	4,0	1,1	1,4	1,0	0,1	13,2	0,1	0,4
19	29,9	3,9	1,3	1,4	1,0	0,2	18,9	0,2	0,2
20	27,8	3,4	0,9	1,1	1,0	0,1	14,0	0,2	0,2
21	45,0	3,1	2,5	1,8	0,2	0,3	12,0	0,3	0,3
22	43,9	2,5	10	2,2	1,4	0,7	29,3	1,2	0,6
23	22,3	0,4	0,8	0,6	5,3	0,8	21,4	1,4	0,2
24	44,8	2,3	1,4	1,4	0,4	1,2	9,8	2,2	0,3
25	50,4	0,6	9,9	2,5	1,7	1,1	41,4	1,7	1,1
26	35,9	2,6	0,9	1,0	0,2	0,4	5,5	0,7	0,1
27	45,2	2,9	3,2	1,7	2,4	0,4	31,6	1,0	0,8
28	34,2	0,6	0,6	1,6	0,3	0,1	7,6	0,2	0,2
29	30,7	1,4	0,4	0,8	0,2	2,5	5,2	4,9	0,1
30	41,0	1,4	0,9	1,7	1,9	1,3	11,1	1,4	0,3
31	49,3	2,9	0,8	2,2	1,7	1,4	23,8	1,7	0,5
32	36,6	2,0	0,4	1,6	0,9	0,2	7,9	0,05	0,2
33									
34	27,9	1,2	0,3	1,5	0,7	0,1	5,4	0,6	0,2
35									
36	34,3	0,8	1,2	1,1	0,3	0,2	4,6	0,8	0,4
37	25,9	0,3	0,2	1,1	0,2	0,2	4,2	0,5	0,2

Biogene Amine									
Nr.	Ethanol-amin mg/l	Hista- min mg/l	Methyl- amin mg/l	Ethyl- amin mg/l	Tyramin mg/l	2-Phenyl- ethylamin mg/l	Putres- cin mg/l	Isopen- tylamin mg/l	Cada- verin mg/l
38	48,8	0,8	5,7	1,8	1,7	4,1	7,5	11,4	0,5
39	46,8	0,7	3,5	1,6	2,8	1,6	8,0	2,0	0,3
40	44,8	0,8	4,2	2,1	0,4	1,4	4,7	1,9	0,1
41	55,1	1,6	1,6	3,3	2,4	2,9	9,3	7,3	0,1
42	61,0	1,3		1,6	1,2	1,5	5,8	1,4	0,3
43	32,4	1,2	0,3	1,4	1,4	1,8	6,1	2,2	0,1
44	42,4	1,1	0,5	1,7	0,5	1,0	17,8	1,3	0,2
45	28,9	0,4	0,1	0,9	0,2	0,2	4,8	0,2	0,05
46	75,6	2,0		2,6	0,4	1,8	5,2	2,8	0,2
47	39,7	0,05	0,4	1,1	0,6	4,8	6,6	6,5	0,1
48	41,6	0,05	0,8	1,2	2,1	4,2	4,3	9,0	0,1
49	35,6	0,6	0,9	1,1	0,7	0,7	13,8	1,7	0,3
50	65,7	0,9		1,2	0,5	1,1	3,7	1,6	0,05
51	36,6	1,0	0,4	1,2	1,2	1,8	6,1	3,1	0,2
52	47,1	2,1	1,4	1,1	4,0	2,8	9,7	6,0	0,1
53	48,8	2,2	1,0	2,3	1,6	3,2	6,9	8,8	0,1
54	36,9	0,05	0,8	1,4	1,1	0,9	3,9	2,0	1,0
55	51,5	0,9		1,9	0,8	0,9	14,5	2,2	0,2
56	52,4	2,4	0,9	2,5	0,8	0,4	15,9	0,6	0,3
57	60,5	0,7	1,1	2,2	0,4	0,6	7,6	0,5	0,4
58	47,6	1,1	0,4	1,4	0,05	0,7	7,2	0,8	0,1
59	32,5	1,3	0,05	1,2	1,5	0,4	8,3	0,4	0,1
60	28,4	0,7	0,5	1,0	0,3	1,4	3,9	3,7	0,1
61	28,8	0,4	0,4	0,6	0,2	0,1	2,8	0,2	0,05
62	54,1	0,7	1,0	1,9	0,5	1,2	6,2	1,9	0,05
63	26,7	0,7	0,5	0,4	0,9	0,6	3,0	0,8	0,05

Nr.	Biogene Amine								
	Ethanol-amin mg/l	Hista-amin mg/l	Methyl-amin mg/l	Ethyl-amin mg/l	Tyramin mg/l	2-Phenyl-ethylamin mg/l	Putres-cin mg/l	Isopen-tylamin mg/l	Cada-verin mg/l
64	52,1	1,1	0,9	1,4	0,4	4,3	6,4	10,7	0,1
65	38,4	1,2	1,3	0,6	2,6	2,8	7,8	4,5	0,2
66	26,0	0,6	1,2	0,8	1,7	1,0	4,7	2,4	0,05
67	25,4	0,4	0,3	0,6	0,4	1,3	2,1	1,4	0,05
68	30,2	0,7	0,6	1,0	3,0	2,1	3,8	7,1	0,1
69	57,8	0,1	0,7	1,3	0,1	4,4	7,2	8,8	0,3
70	60,7	0,8	1,3	2,0	1,1	6,7	12,6	12,2	0,3
71	40,8	0,8	0,4	1,3	1,0	0,5	7,2	0,3	0,1
72	34,8	0,8	0,2	1,2	0,1	0,5	9,6	0,9	0,1
73	35,4	0,4	0,1	1,1	0,1	0,6	4,7	0,7	0,05
74	42,4	0,05	0,4	1,5	0,3	0,6	5,1	1,5	0,1
75	59,6	0,05	0,1	2,2	0,05	1,7	5,7	3,2	0,4
76	39,2	1,2	0,1	1,2	0,05	1,2	5,0	1,7	0,2
77	56,5	0,05	0,1	0,7	0,05	2,0	2,1	2,5	0,2
78	88,8	1,8	1,3	1,0	0,1	8,4	4,3	19,3	0,4
79	68,2	1,5	0,6	2,2	0,05	5,6	4,5	13,2	0,2
80	36,0	0,1	0,3	0,5	0,05	1,3	3,8	1,8	0,05
81	32,8	1,0	1,5	0,5	0,05	2,6	1,7	8,1	0,05
82	30,3	0,6	0,8	0,6	0,05	1,8	2,6	3,1	0,05
83	30,5	0,6	0,3	0,5	0,1	1,4	2,6	2,6	0,05
84	31,6	1,3	1,0	0,4	0,05	2,7	1,7	2,5	0,05
85	24,4	0,2	0,7	0,4	0,05	0,8	1,9	1,2	0,05
86	27,0	0,6	1,0	0,2	0,05	2,9	2,8	8,3	0,05
87	21,0	0,4	0,2	0,5	0,3	1,6	2,2	1,8	0,05
88	32,4	1,3	0,2	1,2	0,8	0,5	12,7	0,3	0,3
89	23,7	0,5	0,6	0,4	0,3	0,9	1,1	1,5	0,05
90	40,7	0,9	0,9	2,2	0,1	0,7	63,6	1,0	0,2
91									
92	45,3	0,7	0,9	2,8	1,7	11,9	4,6	24,8	0,3
93	43,8	0,9	0,8	1,6	0,3	1,5	7,7	3,3	0,1
94	47,4	0,9	1,2	0,8	0,05	2,4	2,6	5,0	0,05
95	34,2	0,4	0,6	0,5	0,05	3,1	2,0	3,7	0,05
96	41,4	0,9	0,05	0,8	0,05	2,9	2,3	4,0	0,05

Biogene Amine									
Nr.	Ethanol-amin mg/l	Hista-amin mg/l	Methyl-amin mg/l	Ethyl-amin mg/l	Tyramin mg/l	2-Phenyl-ethylamin mg/l	Putres-cin mg/l	Isopen-tylamin mg/l	Cada-verin mg/l
97	41	1,7	0,7	2,3	1,5	0,1	9,8	0,05	0,4
98	38,8	0,3	1,6	2,7	1,0	0,05	12,6	0,05	0,5
99	37,0	2,4	0,1	2,3	3,6	0,1	22,6	0,05	0,2
100	30,0	4,0	1,6	2,4	8,2	0,1	13,0	0,05	0,5
101	24,3	6,1	0,4	1,5	0,1	0,1	5,3	0,6	0,3
102	26,6	0,05	0,4	1,0	0,05	0,05	9,8	0,1	0,05
103	33,4	2,8	0,3	2,3	1,4	0,05	9,6	0,3	0,1
104	35,9	0,9	0,6	2,4	0,4	0,05	9,1	0,05	0,1
105	66,2	5,7	2,8	5,3	2,3	0,1	20,5	0,05	0,7
106	33,3	1,8	0,05	1,5	1,8	1,6	16,7	3,1	0,3
107	36,4	1,5	0,2	1,9	0,05	0,3	5,3	0,8	0,2
108	57,5	2,3	0,3	4,1	4,8	0,6	39,4	0,5	1,1
109	59,7	2,1	1,9	3,2	0,4	1,0	28,8	1,7	1,6
110	37,4	0,8	0,6	2,5	0,6	0,1	11,3	0,1	0,4
111	43,5	2,9	0,4	2,8	1,7	0,3	15,4	0,3	0,4
112	34,9	1,4	0,5	1,8	1,3	0,4	11,4	0,5	0,4
113	59,0	6,1	0,6	4,3	1,8	0,4	26,1	0,7	0,7
114	37,0	1,9	0,4	2,0	0,6	0,05	8,0	0,3	0,05
115	31,6	0,9	1,6	1,3	0,3	0,05	5,2	0,05	0,05
116	41,1	0,6		1,8	0,5	0,4	5,9	0,6	0,2
117	36,0	0,05	0,05	1,3	0,2	0,3	5,3	0,7	0,2
118	28,6	1,0	0,4	1,0	0,1	0,3	4,0	0,5	0,05
119	43,0	4,4	0,8	2,1	3,3	0,7	18,9	1,3	0,4
120	35,0	1,6	0,4	1,7	1,6	0,8	13,1	0,6	0,3
121	37,9	3,2	0,1	1,5	2,4	1,0	16,0	1,6	0,6
122	37,6	0,6	0,2	1,4	0,3	0,3	6,1	0,6	0,3
123	39,3	0,7	0,3	2,6	1,4	0,05	7,1	0,05	0,3
124	40,5	1,1	0,3	2,7	0,3	0,1	7,5	0,05	0,3
125	28,1	1,0	0,1	0,9	0,05	0,4	9,0	0,05	0,05
126	26,9	1,7	4,4	0,8	0,05	0,5	4,2	0,6	0,05
127	27,5	2,0	8,4	0,8	0,4	0,5	6,2	1,0	0,05
128	24,9	7,2	0,4	0,9	1,0	0,2	40,1	1,0	0,2
129	18,4	1,9	5,8	0,8	0,2	0,3	1,7	0,6	0,05
130	31,5	0,05	0,3	1,0	0,3	0,4	5,5	0,6	0,2
131	29,9	2,9	6,9	1,1	1,4	0,3	7,7	0,9	0,05
132	53,8	0,05	0,2	1,6	0,2	0,4	8,1	0,7	0,2
133	45,8	0,05	0,4	1,3	0,2	0,4	9,5	0,8	0,2
134	40,1	2,6	0,7	1,4	0,3	1,4	21,7	3,4	0,3

Anhang II – Teil B Testdatensatz der Osteuropaweine

Nr.	Land	Art	Stabilisotopenverhältnisse						
			A (D/H) _I	A (D/H) _{II}	A $\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	B (D/H) _I	B (D/H) _{II}	B $\delta^{13}\text{C}$
			ppm	ppm	‰	‰	ppm	ppm	‰
135	Bulgarien		101,21	126,18	-26,11	2,40	102,68	130,78	-26,16
136	Bulgarien		98,91	126,12	-26,60	0,75			
137	Rumänien		102,80	127,44	-24,80	1,86	105,10	129,01	-25,72
138	Rumänien		102,45	124,73	-25,28	1,10			
139	Ungarn		100,29	127,50	-27,82	-0,64	98,29	126,05	-28,29
140	Ungarn		99,18	126,30	-27,93	-1,00	98,52	126,08	-27,09
141	Mazedonien		100,75	126,23	-25,5	3,05	100,19	127,24	-26,18
142	Mazedonien		101,01	127,69	-25,85	1,92	101,15	126,78	-26,61
143	Moldawien		101,97	124,68	-25,68	-0,30			
144	Moldawien		97,55	122,31	-23,34	2,12	101,902	128,768	-24,60

Nr.	Anorganische Parameter								
	K	Na	Ca	Y	Ce	Nd	Eu	Tb	Er
	mg/l	mg/l	mg/l	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$
135	1500	46	95	3,163	2,141	1,236	0,129	0,067	0,428
136	716	36	98	3,712	1,905	1,019	0,072	0,066	0,443
137	959	16	103	1,194	1,501	0,769	0,058	0,031	0,148
138	537	20	99	1,165	1,324	0,598	0,043	0,025	0,177
139	1026	26	316	0,804	0,325	0,170	0,055	0,010	0,108
140	756	16	204	1,353	0,722	0,458	0,047	0,024	0,145
141	731	16	90	1,507	1,419	0,803	0,062	0,029	0,208
142	902	8	83	0,916	0,735	0,389	0,047	0,019	0,127
143	491	108	79	1,265	0,541	0,205	0,060	0,019	0,167
144	610	69	52	4,644	3,275	1,785	0,189	0,107	0,614

Nr.	Anorganische Para- Allgemeine Verbindungen meter								
	Yb µg/l	Phosphat mg/l	Alkohol Vol %	Invert- zucker g/l	Freie SO ₂ mg/l	Gesamt- säure g/l	L-Äpfel- säure g/l	Butan- diol g/l	Alkalität mval/l
135	0,611	512	10,48	69,7	37	6,3	4,89	0,63	36,9
136	0,595	270	11,67	8,5	44	7,0	3,64	0,58	22,1
137	0,189	330	10,91	47,5	24	5,2	0,98	0,59	24
138	0,316	163	11,61	18,4	31	6,4	2,07	0,45	15,8
139	0,232	436	10,66	79,9	33	6,5	3,00	0,47	37,8
140	0,182	314	10,4	45,4	37	8,3	3,78	0,53	22,8
141	0,339	185	9,65	29,7	42	5,4	1,00	0,48	19,7
142	0,199	199	9,96	36,5	31	4,8	0,41	0,58	24
143	0,315	101	9,64	1,1	14	5,4	0,02	0,44	20,3
144	0,848	185	16,28	156,6	1	3,8	1,47	0,12	17,3

Nr.	Biogene Amine						
	Ethanolamin mg/l	Histamin mg/	Ethylamin mg/	Tyramin mg/	2-Phenylethylamin mg/	Putrescin mg/	Cadaverin mg/
135	25,8	0,05	0,5	0,05	1,1	1,8	0,05
136	17,4	0,05	0,5	0,05	1,4	1,5	0,05
137	21,1	0,85	1,2	0,3	1,6	6,9	0,25
138	13,5	0,05	0,7	0,05	0,5	1,5	0,05
139	24,4	0,05	0,8	0,4	2,1	3,7	0,09
140	16,8	0,05	0,4	1,4	1,1	2,7	0,05
141	13,9	0,05	0,8	0,1	0,1	2,2	0,07
142	19	3,95	1,2	2,0	0,3	12,8	0,30
143	33	2,05	0,4	4,2	0,5	61,1	0,08
144	35,1	0,1	0,4	0,1	0,2	1,9	0,05

Lebenslauf

Name: Antje Klimmek geb. Lochow
Anschrift: Luxemburgplatz 2, 65185 Wiesbaden
Geburtsdatum: 13.08.1971
Geburtsort: Berlin
Familienstand: verheiratet
Kinder: eine Tochter (6 Monate)

1978-1988 Polytechnische Oberschule, Blankenfelde
1988-1990 Erweiterte Oberschule Ludwigsfelde, Abschluss Abitur
1990-1991 Studium der Sozialwissenschaften, Humboldt Universität Berlin
1991-1996 Studium der Lebensmittelchemie, Technische Universität Berlin
22.12.1995 Staatsprüfung für Lebensmittelchemiker, Teil A
01-09/1996 Diplomarbeit „Synthese und Reaktivitätsuntersuchungen an speziellen Zuckern aus der Thermolyse von α - Glucanen“
30.09.1996 Diplom-Hauptprüfung
01-012/1997 Praktikant der Lebensmittelchemie
20.02.1998 Staatsprüfung für Lebensmittelchemiker, Teil B
01/1998-06/2001 wissenschaftliche Mitarbeiterin am Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin, Fachgebiet Wein und andere Getränke unter der Leitung von Prof. Dr. rer. nat. R. Wittkowski, Berlin
seit 07/2001 Anfertigung der vorliegenden Dissertation „Multikomponentenanalyse und multivariate Statistik zur Bestimmung des geografischen Ursprungs von Weinen“