

# Statistische Behandlung von Vergleichsdaten in der Weinbeurteilung

HERBERT OTTENEDER

vormals: Landesuntersuchungsamt - Institut für Lebensmittelchemie  
D-54295 Trier, Maximineracht  
D-88662 Überlingen, Zum Hecht 15  
Herbert.Otteneder@online.de

*An Datensätzen von Weinhaltstoffen aus der Praxis werden die Bestimmung des Vertrauensbereichs nach Prüfung auf Normalverteilung und Ausreißer, die graphische Ermittlung des Medians von Kontaminanten und die Präzision einer abhängigen Variablen einer Korrelation beschrieben. Die Anwendung der Diskriminanzanalyse als möglicher Weg zur Authentifizierung von Roséweinen wird dargestellt.*

**Schlagwörter:** Weinbeurteilung, Analysedaten, statistische Auswertung

*Statistical evaluation of comparative data for wine evaluation. Using a set of data of wine components the determination of the confidence limit after testing normal distribution and identifying outliers, the graphic determination of the median of a contaminant and the calculation of the precision of a dependent variable within a correlation of particular analytical values are described. Discriminant analysis was applied in order to try to test the authentication of rosé wine.*

**Keywords:** wine evaluation, analytical data, statistics

*Traitement statistique de données comparatives dans le domaine de l'évaluation des vins. La détermination de l'intervalle de confiance après examen de la distribution normale et observations extrêmes aberrantes, la détermination graphique de la médiane de contaminants et la précision d'une variable dépendante d'une corrélation sont décrites à l'appui d'enregistrements relatifs aux ingrédients du vin dans la pratique. L'application de l'analyse discriminante en tant que méthode possible d'authentification de vins rosés est présentée.*

**Mots clés :** L'évaluation des vins, données comparatives, méthodes statistiques

Für die Weinbeurteilung sind Vergleichsdaten zur Beurteilung ordnungsgemäßer Beschaffenheit von entscheidender Bedeutung. Sie sind wichtig bei den in den letzten Jahren eingesetzten Methoden der Stabilisotopenmessung, zum Nachweis unzulässiger Anreicherung über das D/H-Verhältnis oder der geographischen Herkunft beziehungsweise der Wässerung über das  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis (CHRISTOPH et al., 2003), und bei der Beurteilung von Rebsortenangaben über das Anthocyanenspektrum (OTTENEDER et al., 2002a) oder mit Hilfe der Gehalte an Shikimisäure (BVL, 2003; FISCHERLEITNER et al., 2004). Die entscheidende Frage dabei ist, wie präzise die natürliche Schwankungsbreite der Vergleichsgröße beschrieben werden kann. Zur Beantwortung der Frage, was „normal“ ist, werden nachfolgend einige Möglichkeiten der Aufbereitung und Auswertung von Vergleichsdaten vorgestellt und bewertet.

## Material und Methoden

Die als Beispiele verwendeten Weindaten wurden im Rahmen der amtlichen Weinüberwachung in Deutschland erhoben und mit validierten Verfahren untersucht. Die Bestimmung von Kalium und Magnesium erfolgte mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS). Der Phosphatgehalt wurde photometrisch und der Gesamtphenolgehalt nach Folin-Ciocalteu ermittelt. Die Gesamtphenolwerte sind in Catechinäquivalenten (mg/l) angegeben. Shikimisäure wurde mittels der in der OIV-Resolution OENO 33/2004 beschriebenen Methode analysiert.

Die statistischen Auswertungen erfolgten mit dem Programmpaket Statistica<sup>®</sup> (StatSoft, Europe GmbH, D-20253 Hamburg; <http://www.statsoft.com>).

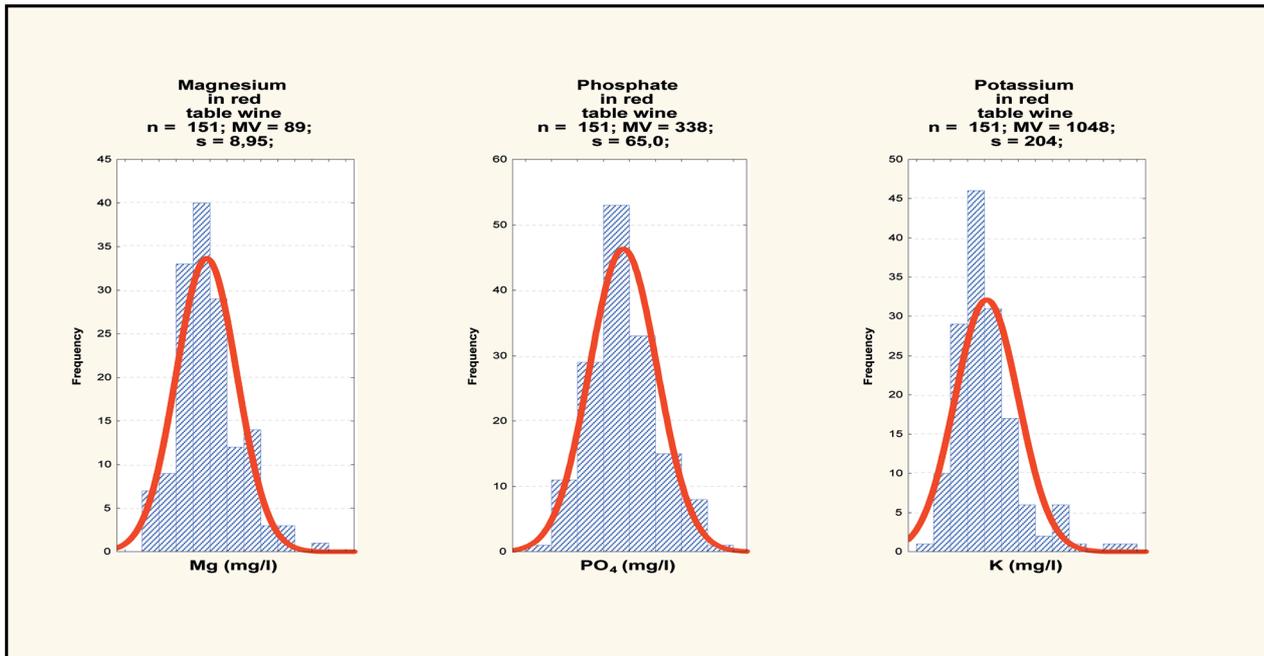


Abb. 1: Häufigkeitsverteilungen der Magnesium-, Phosphat- und Kaliumgehalte von roten Tafelweinen.

### Auswertemöglichkeiten einzelner Variablen

Merkmalsgehalte können explorativ oder mittels statistischer Tests ausgewertet werden. Bei der explorativen Beurteilung werden Daten zusammengefasst und in graphischer Form anschaulich dargestellt, um daraus Schlussfolgerungen für die Eigenschaft des Datenkollektivs zu ziehen. Zentrales Mittel der explorativen Darstellung einer Variablen ist die Häufigkeitsverteilung. Nachfolgend sind beispielhaft die Verteilungen von Mineralbestandteilen roter Tafelweine dargestellt (Abb. 1). Bereits die eingeblendeten, errechneten theoretischen Häufigkeitsfunktionen lassen erkennen, dass die untersuchten Wertekollektive angenähert normal verteilt sind. Diese Eigenschaft kann bei zahlreichen Pflanzeninhaltsstoffen beobachtet werden. Voraussetzung dabei ist, dass die Daten von botanisch einheitlichen Individuen stammen, die unter vergleichbaren Wachstumsbedingungen erzeugt wurden, auf den Wein übertragen bedeutet dies gleiche Rebsorte und geographische Herkunft und gegebenenfalls gleicher Jahrgang und gleiche Herstellungsbedingungen.

In der Praxis werden die Eigenschaften eines analytischen Merkmals durch Untersuchungen an einer repräsentativen Stichprobe authentischen Materials ermittelt. Sind die Werte normalverteilt, kann aus den Ergebnissen der Stichprobe der Bereich, innerhalb dessen die Werte der Grundgesamtheit mit vorgegebener

Wahrscheinlichkeit liegen, geschätzt werden.

Inwieweit die Voraussetzung der Normalverteilung gilt, kann zunächst explorativ mit Hilfe der oben genannten Histogramme beurteilt werden. Einen weiteren Hinweis gibt das Wahrscheinlichkeitsnetz (Abb. 3a).

Der statistische Test nach Shapiro-Wilk (SHAPIRO et al., 1968) liefert neben den explorativen Verfahren eine konkrete Information, inwieweit in einer speziellen Datenmenge die Daten normalverteilt sind. Für die in Abbildung 2 dargestellten Shikimisäurewerte der Sorte 'Chardonnay' konnte bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von maximal 5 % ( $p < 0,05$ ) die Hypothese, dass Normalverteilung vorliegt, beibehalten werden. Die Schätzung des oben erwähnten Bereichs, innerhalb dessen die Werte eines Weininhaltsstoffes erwartet werden können, erfolgt auf der Grundlage des Vertrauensbereichs, z.B. auf dem 95 %-Wahrscheinlichkeitsniveau nach Gleichung 1:

Gleichung 1

$$95\% \text{-VB} = t_{(p=0,05; f=(n-1))} \cdot s$$

t = Studentfaktor, für P = 95 % und f = n-1

s = Standardabweichung

Damit kann festgestellt werden, ob die ermittelten Weininhaltsstoffe noch im „natürlichen“ Bereich liegen oder nicht (MARTIN, 1995; MARTIN et al., 1996).

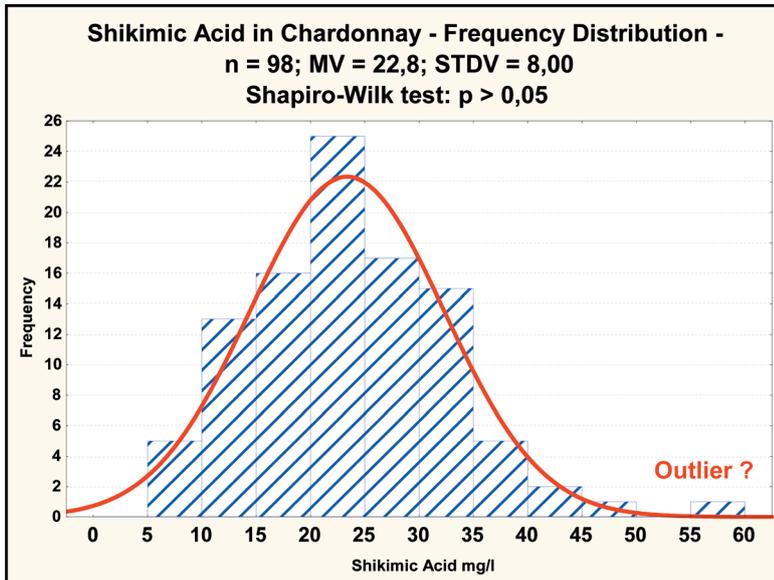


Abb. 2: Häufigkeitsverteilung der Shikimisäuregehalte von 'Chardonnay' mit Prüfung auf Normalverteilung mittels des SHAPIRO-WILK-Test.

Im Wahrscheinlichkeitsnetz (Abb. 3a) sind zwei Ausreißer, das heißt Werte, die nicht auf der Geraden liegen, zu erkennen. In der Box-Whisker-Darstellung (Abb. 3b) werden Ausreißer durch Gleichung 2 definiert.

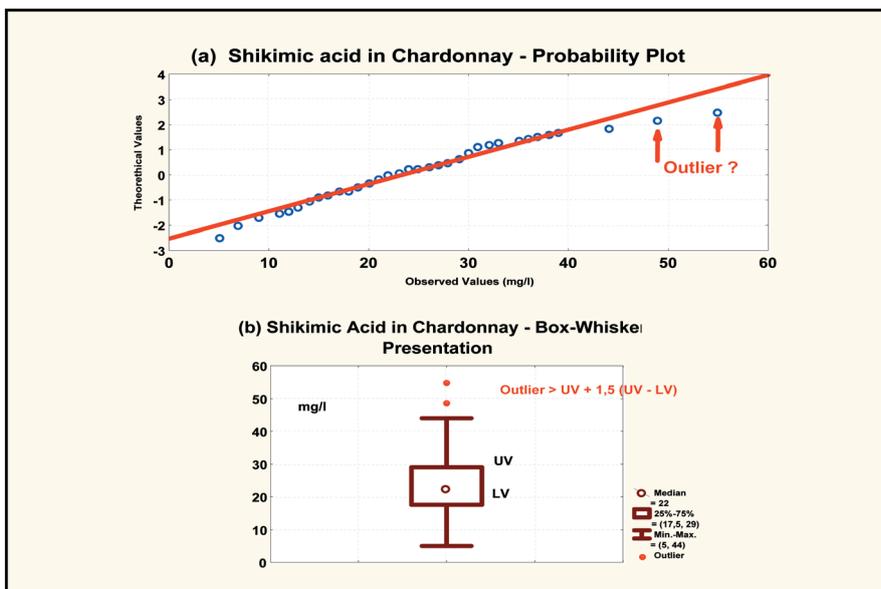


Abb. 3a,b: (a) Wahrscheinlichkeitsnetz zur Prüfung auf Normalverteilung (b) Box-Whisker-Darstellung zur Prüfung auf Ausreißer.

Gleichung 2

$$\text{Ausreißer } ULV + 1,5 * (ULV - LLV)$$

$$ULV = 75 \text{ \% - Perzentil}$$

$$LLV = 25 \text{ \% - Perzentil}$$

Bei zwei Werten in Abbildung 3b besteht ein entsprechender Verdacht.

Gleichung 3

$$T1 = |x1 - x| / s$$

$$x1 = \text{ausreißerverdächtiger Wert}$$

$$x = \text{Mittelwert}$$

$$s = \text{Standardabweichung}$$

Der statistische Test nach Gleichung 3 bestätigte diesen Verdacht in vorliegendem Beispiel nicht. Die Prüfgröße T1 lag unter dem tabellierten Sollwert für P = 95 % und n = 100 (SACHS, 1992). Wenn es möglich ist, sollte ein geeigneter statistischer Test die explorative Untersuchung ergänzen.

Die Form der Verteilung von Kontaminanten in Lebensmitteln beziehungsweise auch in Wein unterscheidet sich grundsätzlich von der Gauß'schen Glockenkurve von natürlichen Inhaltsstoffen, wie sie oben beschrieben wurde. Die Abbildung 4 mit Ochratoxin A-Gehalten in Wein liefert dafür ein typisches Beispiel (OTTENEDER und MAJERUS, 2002). Die linksseitig verschobene Verteilung im linearen Maßstab kann durch Logarithmieren der Ochratoxin A-Werte in eine Normalverteilung umgewandelt werden (Abb. 4). Hier erkennt man, dass die Verteilung der Werte durch die Nachweisgrenze zensiert wurde, daher wurden in vorliegendem Fall 46 % der Werte nicht durch einen konkreten Zahlenwert erfasst. Bei der Abschätzung der mittleren Belastung werden Werte unterhalb der Nachweisgrenze entsprechend einer Konvention mit der halben Nachweisgrenze berücksichtigt. Dabei wird häufig die Belastung überschätzt. Ein realistischeres Bild gibt der graphisch ermittelte Me-

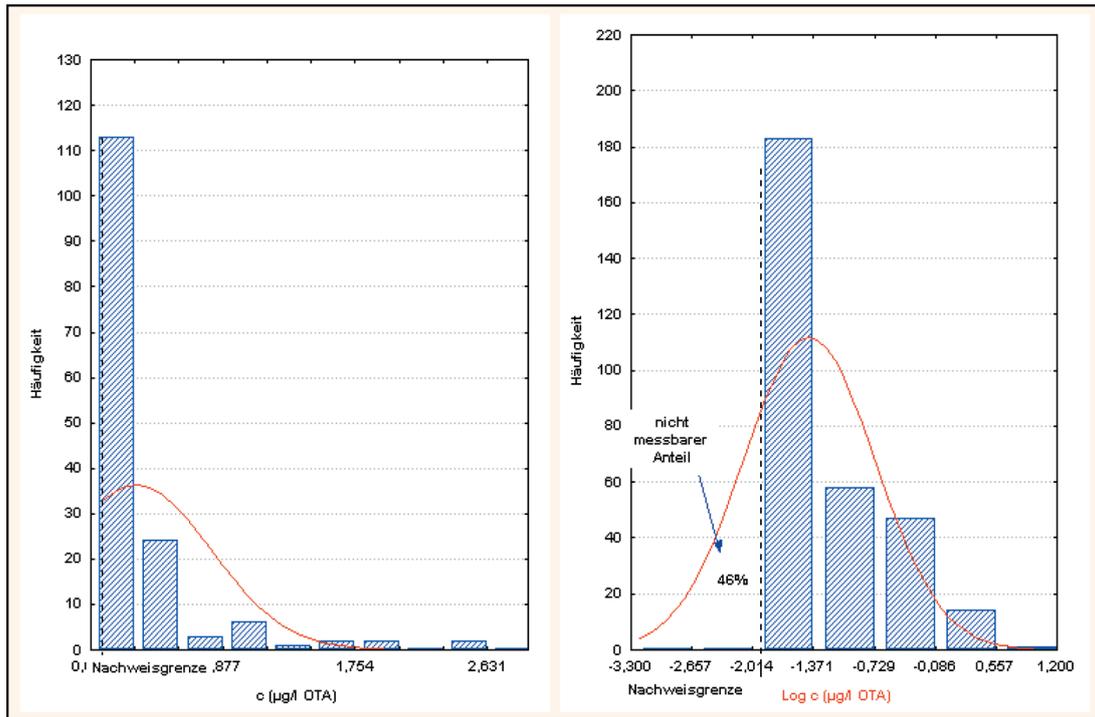


Abb. 4: Ochratoxin A-Gehalte in Rotwein im linearen und logarithmischen Maßstab.

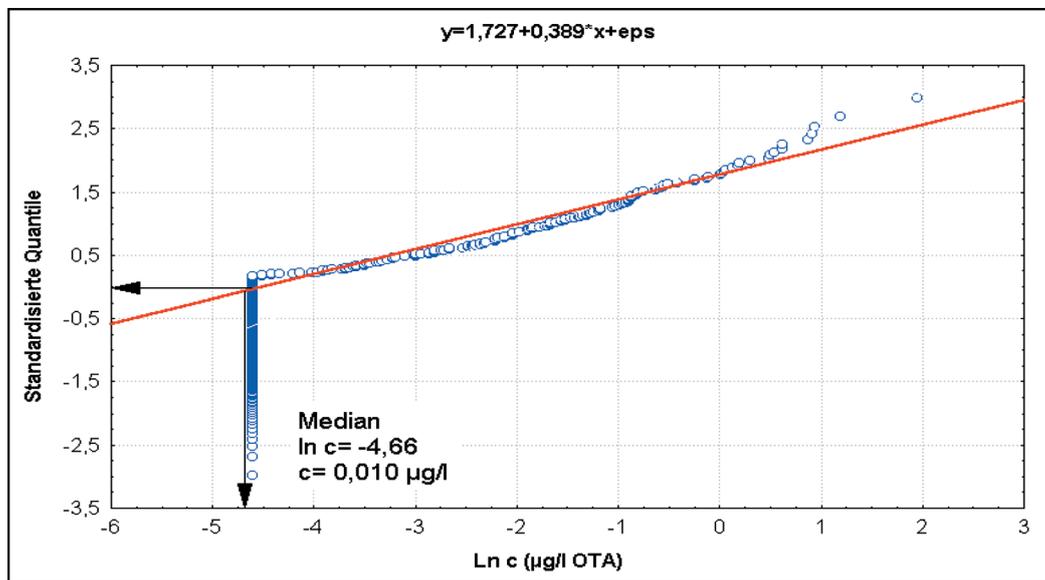


Abb. 5: Graphische Ermittlung des Medianwertes von Ochratoxin A-Gehalten in Wein mit Hilfe der Prozessanalyse.

dian. Wie in der Abbildung 5 dargestellt, werden dazu die Daten mit Hilfe der Prozessanalyse aufbereitet und die dem 50 % Perzentil entsprechende Konzentration auf der x-Achse aufgesucht (UERKVITZ, 1999). In

Tabelle 1 sind die graphisch ermittelten Medianwerte für verschiedene Weine den konventionell errechneten gegenübergestellt. Es zeigt sich deutlich, dass erstere niedriger sind.

Tab. 1: Ochratoxin A-Gehalte in Wein

	Rosé	Rot
Mittelwert <sup>1</sup> (µg/l)	0,105	0,179
Medianwert <sup>2</sup> (µg/l)	0,006	0,020

<sup>1</sup>Mittelwerte mit halber Nachweisgrenze bei Gehalten kleiner als die Nachweisgrenze

<sup>2</sup>Medianwerte graphisch ermittelt

## Die Korrelation zweier Variablen

Häufig wird in der Weinbeurteilung der Wert einer bestimmten Variablen zunächst mit einer abhängigen Größe in Relation gesetzt und mit dem Normalbereich verglichen. Voraussetzung für diese relativen Vergleiche ist, dass eine Korrelation zwischen der zu prüfenden und der normierenden Größe besteht. In der Abbildung 6a ist die Beziehung zwischen dem Kalium- und dem Aschegehalt für eine Menge von Weinproben (rote Tafelweine) dargestellt. Der Korrelationskoeffizient (R) beträgt 0,98, wodurch die Werte für Asche und Kalium sehr gut korreliert sind. Aus einem in der Analyse ermittelten Kaliumwert ließe sich die Asche in vorliegendem Beispiel mit einer Genauigkeit von  $\pm 2,5\%$  vorhersagen. Dies lässt sich für die Praxis nutzen, um mögliche Mineralstoffzusätze, die sich in einem von dieser Korrelation abweichenden Aschegehalt zu erkennen geben, nachzuweisen.

Für die Beurteilung der unzulässigen Anreicherung von

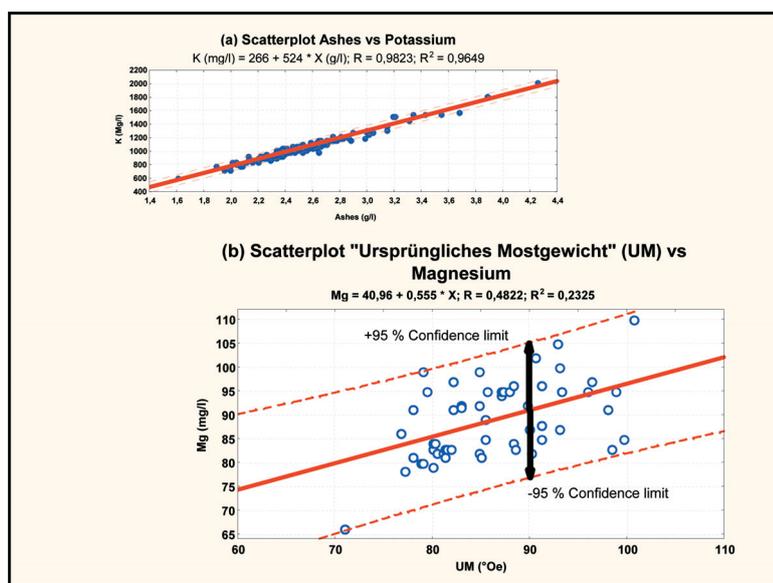


Abb. 6a, b: Korrelation, ursprüngliches Mostgewicht (UM) und Magnesiumgehalt.

Prädikatsweinen wurde vor dem breiten Einsatz des D/H-Verhältnisses auch der Magnesiumgehalt als Kriterium herangezogen (MAHLMEISTER, 1999). Für die mittleren Magnesiumgehalte der Qualitätsstufen Kabinett, Spätlese und Auslese wurden dabei die jeweiligen Vertrauensbereiche errechnet und für Beurteilungen herangezogen. Man kann die Werte der drei Qualitätsstufen zusammenfassen und eine Regressionsgerade für die mögliche Beziehung zwischen dem ursprünglichen Mostgewicht (UM) und dem Magnesiumgehalt der Weine erstellen. Der Korrelationskoeffizient von  $R = 0,28$  lässt einen schwachen Zusammenhang erkennen (Abb. 6b).

Das in Abbildung 6b markierte Beispiel zeigt, dass für ein Erzeugnis mit dem ursprünglichen Mostgewicht von  $90\text{ °Oe}$  ein mittlerer Magnesium-Wert von  $85\text{ mg/l}$  erwartet werden kann, dessen  $95\%$ -Vertrauensbereich bei  $\pm 15\text{ mg/l}$  ( $= 18\%$ ) liegt. Dies verdeutlicht, dass es im Bereich der konventionellen Untersuchungsverfahren keine vergleichbare Alternative zur NMR-Untersuchung gibt.

## Multivariate Datenanalyse

Die nachfolgend an einem konkreten Beispiel beschriebene Diskriminanzanalyse findet zunehmend Anwendung bei der Dateninterpretation. Man prüft damit, ob eine in einem Modell zusammengefasste Menge von Variablen geeignet ist, zwei oder mehr Gruppen von Objekten zu trennen. SOUFLEROS et al. (2003) haben auf diese Art mit Hilfe des Aminosäurespektrums Weißweine bestimmten Rebsorten zugeordnet. Über eine mögliche Klassifizierung roter Rebsorten mittels des Anthocyanpektrums berichteten mehrere Autoren (OTTENEDER et al., 2002; AROZARENA et al., 2000; EDER et al., 1994). Eine Zuordnung der geographischen Herkunft Schweizer Weine mit Hilfe der Stabilisotopenverhältnisse wurde von GREMAUD et al. (2002) veröffentlicht, um nur einige Beispiele der Anwendung der Diskriminanzanalyse herauszugreifen.

In der Überwachungspraxis stellt sich unter anderem die Frage der analytischen Unterscheidung zwischen der Herstellung von Roséwein aus roten Trauben oder durch unzulässiges Färben von Weiß- mit Rotwein. Als relevante Unterscheidungskriterien zwischen

Weiß- und Roséwein werden die Gehalte an Gesamtphenol, Magnesium, Kalium und Phosphat in Betracht gezogen. Anhand dieser Kriterien wurde untersucht, ob sich Weiß-, Rot- und Roséwein unterscheiden lassen. Für ein entsprechendes diskriminanzanalytisches Modell wurde ein Datensatz von 391 weißen, 132 roten Weinen und 299 Roséweinen erstellt.

Bei der Diskriminanzanalyse werden für das Vergleichsdatenkollektiv Klassifizierungsmerkmale errechnet, die sich aus einem System linearer Gleichungen ergeben. In ihnen sind die einzelnen Variablen in Abhängigkeit von ihrer Streuung durch entsprechende Faktoren gewichtet. In einem zweiten Schritt werden jeweils durch optimale Kombination für die einzelnen Variablen zwei Diskriminanzfunktionen ausgewählt, welche die beste Trennung zwischen den Gruppen erlauben. Das Ergebnis kann graphisch in einem Koordinatensystem dargestellt werden.

Nach der Graphik (Abb. 7) können die drei Weinarten grundsätzlich getrennt werden, wobei die Trennung zwischen Weiß- und Roséweinen nicht sehr deutlich ausfällt. Das Modell erlaubt nur bei 64 % der Roséweine eine korrekte Klassifikation. Zur Gruppentrennung, d.h. zur Trennung der drei Weinarten, werden aus den Variablen (hier: Gesamtphenol, K, Mg, PO<sub>4</sub>) Diskriminanzfunktionen gebildet. Die Diskriminanz-

funktion ist mit der linearen Gleichung (Gleichung 4) bestimmt:

Gleichung 4

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

$x_1 \dots x_m$  Analysenwerte (Variable)

$b_0$  und  $b_1 \dots b_m$  Koeffizienten der

Diskriminanzfunktion

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

Rechnergestützt können mittels Diskriminanzanalyse Weinproben, deren Authentizität zu überprüfen ist, über Klassifikationsfunktionen reklassifiziert werden, welche für jede Weinart gesondert nach Gleichung 5 errechnet werden.

Gleichung 5

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

$s_i$  Klassifizierungs-Faktor für die Weinart  $i$

$x_m$  Gehalt der Komponente  $m$

$c_i$  Konstante der Klassifikationsgleichung für die Weinart  $i$

$w_{ij}$  Faktor der Variablen  $j$  der Weinart  $i$

Vor einem Einsatz in der Weinkontrollpraxis ist die Trennung zwischen Weiß- und Roséwein noch zu ver-

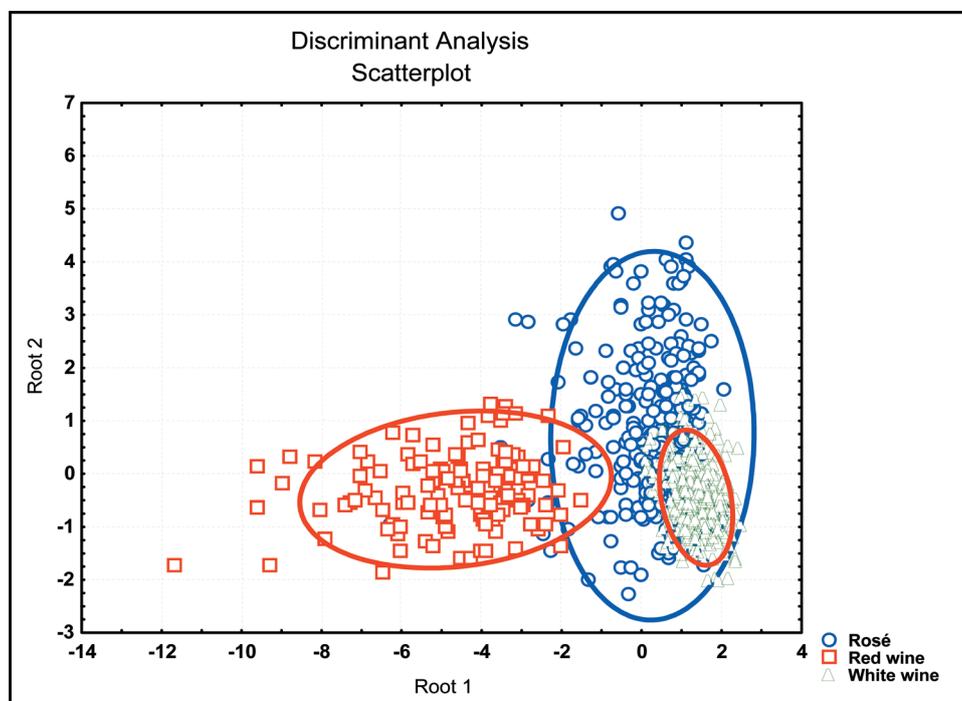


Abb. 7: Diskriminanzanalyse von Weiß-, Rosé- und Rotweinen; graphische Darstellung der Canonischen Variablen

bessern. Erfolgversprechend erscheint dabei die Einbeziehung von Verbindungen aus der Gruppe der Polyphenole, da bereits der Summenparameter Gesamtphenol den höchsten Einfluss auf die Unterscheidung von Weiß- und Roséweinen hat.

## Literatur

- AROZARENA, I., CASP, H., MARIN, R. and NAVARRO, M. 2000: Differentiation of some Spanish wines according to variety and region based on their anthocyanin composition. *Eur. Food Res. Technol.* 212: 108-112
- BVL (2003): Arbeitskreis Lebensmittelchemischer Sachverständiger der Länder und des Bundesamts für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit. *Bundesgesundheitsblatt* 46: 1114
- CHRISTOPH, N., ROSSMANN, A. und VOERKELIUS, S. 2003: Possibilities and limitations of wine authentication using stable isotope and meteorological data, data banks and statistical tests. Part 1: Wines from Franconia and Lake Constance 1992 to 2001. *Mitt. Klosterneuburg* 53: 23-40
- EDER, R., WENDELIN, S. und BARNA, I. 1994: Klassifizierung von Rotweinsorten mittels Anthocyananalyse. 1. Mitt.: Anwendung multivariater statistischer Methoden zur Differenzierung von Traubenproben. *Mitt. Klosterneuburg* 44: 201-212
- FISCHERLEITNER, E., KORNTHEUER, K. und WENDELIN, S. 2004: Über die Eignung des Gehalts an Shikimisäure im Wein als Authentizitätsparameter. *Mitt. Klosterneuburg* 54(7/8): 234-238
- GREMAUD, G., PFAMMATTER, E., PIANTINI, U. and QUAILE, S. 2002: Classification of Swiss wines on a regional scale by means of a multi-isotopic analysis combined with chemometric methods. *Mitt. Lebensm.-Hyg.* 93: 44-56
- MAHLMEISTER, K. (1999): Chemischer Nachweis einer Anreicherung von Weinen und Mosten mittels Saccharose. *Dt. Weinbau* (16/17): 50-54
- MARTIN, G.G., MARTIN, Y.-L. and HERZ, J. 1996: Statistical concepts for fruit juice analysis. *Flüss. Obst* 63: 647-654
- MARTIN, G. 1995: Recommandations pour la présentation des données isotopiques dans les déterminations d'enrichissement et de mouillage. OIV Feuille Verte Nr. 985
- OTTENEDER, H., HOLBACH, B., MARX, R. und ZIMMER, M. 2002: Rebsortenbestimmung in Rotwein mittels Anthocyanpektrum. *Mitt. Klosterneuburg* 52: 187-194
- OTTENEDER, H. und MAJERUS, P. 2002: Überlegungen zu einem Grenzwert für Ochratoxin A in Wein. *Mitt. Klosterneuburg* 52: 132-137
- SACHS, L. (1992): *Angewandte Statistik : Anwendung statistischer Methoden*, 7. Aufl. (Tab. 98, S. 366). - Berlin: Springer, 1992
- SHAPIRO, S.S., WILK, M.B. and CHEN, H.J. 1968: A comparative study of various tests of normality. *J. Amer. Stat. Ass.* 63: 1343-1372
- SOUFLEROS, E.H., BOULOUMPASI, E., TSARHOPOULOS, C. and BILIADERIS, C.G. 2003: Primary amino acid profiles of Greek white wines and their use in classification according to variety, origin and vintage. *Food Chemistry* 80: 261-273
- UERKVITZ, R. 1999: Prozessniveau im Grenzbereich: Zensierte Lognormalverteilung zur Prozessbeurteilung für extrem asymmetrische Messwertverteilungen. *Qualität und Zuverlässigkeit* 44(11): 1400-1403

Manuskript eingelangt am 3. Juli 2008