



Nicht-destruktive Methoden zum Nachweis von aus Rauch stammenden Verbindungen

Vasiliki Summerson, Claudia Gonzalez Viejo, Sigfredo Fuentes

Digital Agriculture Food and Wine Group, School of Agriculture and Food, Faculty of Veterinary and Agricultural Sciences, The University of Melbourne, Building 142, Parkville 3010, Victoria, Australia

Flächenbrände treten weltweit immer häufiger auf. Der Kontakt von Reben mit Rauch kann zu Weinen führen, die durch unangenehme Raucharomen gekennzeichnet sind. Gegenwärtige chromatografische Messtechniken zur Konzentrationsbestimmung von Verbindungen in Beeren und Wein, die von Rauch abstammen, sind destruktiv, teuer und zeitaufwändig. Die in diesem Artikel vorgestellte Studie befasst sich mit der Verwendung der Nahinfrarot-Technologie in Kombination mit künstlichen neuronalen Netzwerk-Modellierungen, als eine schnelle, sanfte und kostengünstige Methode zur Bewertung von aus Rauch stammenden Verbindungen in Beeren, Most und Wein.

Feldversuche, Weinherstellung und die Analyse flüchtiger Phenole und von Glykokonjugaten

Cabernet Sauvignon Reben wurden etwa sieben Tage nach der Veraison, drei Mal für je eine Stunde in einem speziell dafür angefertigten Zelt, mit Rauch behandelt^{1, 2}. Die folgenden Versuche wurden durchgeführt: eine Exposition zu hoher und niedriger Rauchdichte durch das Verbrennen von zirka 5 bzw. 1,5 kg Gerstenstroh; eine Exposition zu hoher Rauchdichte, gekoppelt mit einem feinen Wassernebel auf Höhe des Laubdaches; eine Kontrollbehandlung ohne Rauch oder Wassernebel; eine Kontrollbehandlung ohne Rauch, jedoch mit Wassernebel. Zur Herstellung von Wein wurden für jede Versuchsbedingung Fermentationen von je 5 kg Trauben in dreifacher Ausführung durchgeführt. Die Konzentrationen flüchtiger Phenole (FP) und deren Glykokonjugatverbindungen wurden im Traubensaft/ Homogenat (Most) von Beeren unter Verwendung der Isotopenverdünnungsanalyse (IVN) mit stabilen Isotopen bestimmt: einen Tag nach der Rauchexposition, zum Zeitpunkt der Ernte, und im fertigen Wein^{2, 3}.

Nahinfrarot-Absorptionsspektren

Der chemische Fingerabdruck von 36 Beeren pro Versuch wurde 24 Stunden nach der Rauchbehandlung mit einem tragbaren Nahinfrarot (NIR)-Spektroskopiegerät (microPHAZIR™ RX Analyzer; Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA), welches in einem Bereich von 1596–2396 nm messen kann^{1, 4}, in dreifacher Ausführung bei Raumtemperatur bestimmt. Die Analyse von Most- und Weinproben erfolgte durch ein bereits beschriebenes Whatman® Filterpapier Verfahren⁵. Pro Versuch wurden drei Proben genommen, die jeweils dreimal gemessen wurden.

Durch maschinelles Lernen gestützte Modelle

Fünf Regressionsmodelle künstlicher neuronaler Netzwerke (KNN) wurden unter Verwendung eines benutzerdefinierten MATLAB® R2020b-Codes (Mathworks, Inc., Natick, MA, USA; Abbildung 1) entwickelt⁵. Die Modelle 1–3 verwendeten NIR-Spektren (1596–2396 nm) von Weinbeeren, die 24 Stunden nach Rauchexposition erfasst wurden. Die Daten dienten der Vorhersage der Konzentrationen von 10 FP und 18 Glykokonjugaten in Trauben 24 Stunden nach Rauchexposition (Modell 1) und in Trauben zum Zeitpunkt der Ernte (Modell 2), sowie sechs FP und 17 Glykokonjugaten

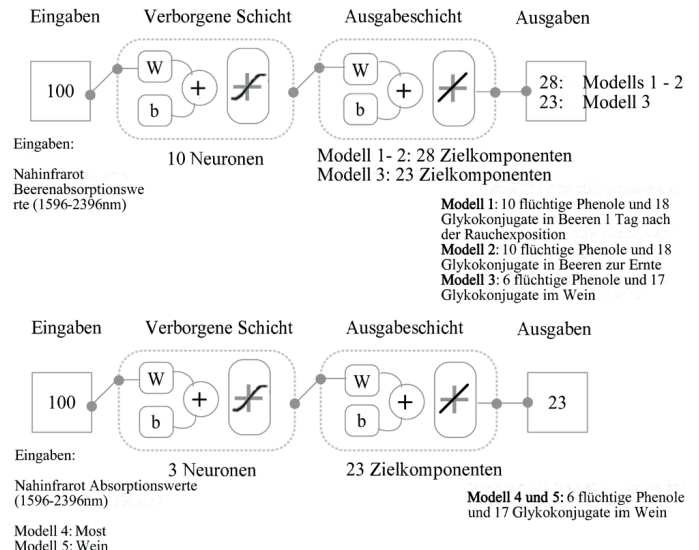


ABBILDUNG 1. Zweischichtige Feed-Forward-Netzwerke der fünf künstlichen neuronalen Netzwerkmodelle.

im endgültigen Wein (Modell 3). Modelle 4 und 5 wurden unter Verwendung von NIR-Absorptionswerten (1596–2396 nm) von Most bzw. Wein erstellt, um die Konzentrationen von sechs FP und 17 Glykokonjugaten im endgültigen Wein vorherzusagen.

Ergebnisse und Diskussion

Die fünf Modelle waren in der Lage, die Konzentrationen an FP und Glykokonjugatverbindungen in Beeren- und Weinproben mit hoher Genauigkeit (Korrelationskoeffizient $R \geq 0,98$), und basierend auf der mittleren quadratischen Abweichung, ohne Anzeichen einer Überanpassung ihrer Leistung, vorherzusagen (Abbildung 2). Die Modelle 1–3 bieten daher eine sanfte und schnelle Methode, die direkt vor Ort angewandt werden kann, um die Konzentrationen an Rauchverbindungen in Beeren, und in dem daraus resultierenden Wein, abzuschätzen. Dies kann Weinproduzenten als eine frühe Entscheidungshilfe dienen, um stark kontaminierte Beeren zu meiden. Zudem kann durch eine kleinere Probenahme für chemische Analysen Geld gespart werden. Die Modelle 4 und 5 können den Winzern dabei helfen, nahezu in Echtzeit die Konzentrationen an FP und Glykokonjugaten im Wein abzuschätzen und zu entscheiden,



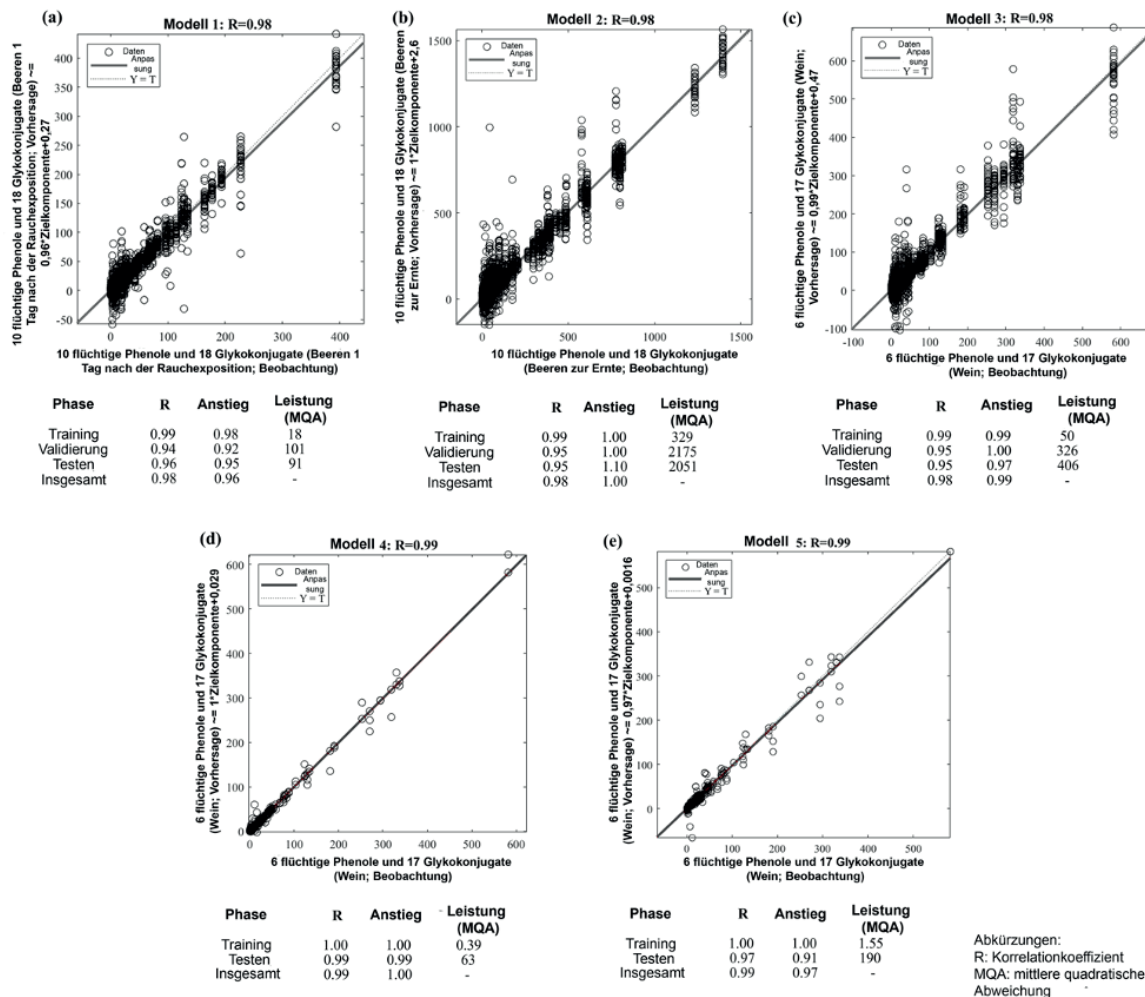


ABBILDUNG 2. Regressionsmodelle für künstliche neuronale Netzwerke zur Vorhersage flüchtiger Phenole und von Glykokonjugaten (a) in Beeren einen Tag nach der Rauchexposition, (b) in Beeren bei der Ernte, (c) in Wein unter Verwendung von Nahinfrarot (NIR)-Absorptionswerten von Beeren, (d) in Wein unter Verwendung von NIR-Absorptionswerten von Most, und (e) in Wein unter Verwendung von NIR-Absorptionswerten von Wein.

ob Methoden zur Reduzierung oder Beseitigung des Rauchgeschmacks, wie z. B. eine Aktivkohlebehandlung, angewendet werden sollen. Da die Nahinfrarot-Methode zudem nicht destruktiv ist, können wiederholte Messungen durchgeführt werden, die es dem Winzer ermöglichen, Veränderungen der FP- und Glykokonjugatkonzentration im Zeitverlauf zu beurteilen. Weitere Forschungsarbeit ist jedoch nötig: die Modelle müssen mit Reben trainiert werden, die natürlichem Rauch ausgesetzt waren. Zudem sind Modelle für andere Rebsorten und Weintypen notwendig⁵.

Fazit

Die Nahinfrarot-Spektroskopie kann in Zusammenhang mit maschinellem Lernen eine zeitsparende und sanfte Methode zur Abschätzung der Konzentration flüchtiger Phenole und deren Glykokonjugatverbindungen in Trauben und Weinen darstellen. Dies erlaubt Weinproduzenten, schnelle Entscheidungen in Bezug auf kontaminierte Trauben und Weine treffen zu können. NIR-Geräte können schon relativ kostengünstig erworben werden, zu Preisen, die

zwischen 2.000 und 5.000 US-Dollar liegen. Die Modelle können unter Verwendung digitaler Zwillinge integriert und automatisiert werden. Im Falle von Flächenbränden, könnte die Verfügbarkeit von Vorhersagen für verschiedene Situationen, Produzenten dabei unterstützen, schnellstmöglich die besten Methoden zur Minderung des Rauchgeschmacks im Wein zu evaluieren. ■

Danksagungen: Die Autoren möchten Colleen Szeto und Professor Kerry Wilkinson für die Zusammenarbeit an diesem Projekt danken. Finanzielle Unterstützung wurde durch das Networked Society Institute der Universität Melbourne, Australien, über das Digital Viticulture Program bereitgestellt, sowie durch ein Stipendium des Australian Government Research Training Program.

Basiert auf dem wissenschaftlichen Artikel "Detection of smoke-derived compounds from bushfires in Cabernet-Sauvignon grapes, must, and wine using Near-Infrared spectroscopy and machine learning algorithms" (OENO One, 2020).

1 Summerson, V., Gonzalez Viejo, C., Torrico, D. D., Pang, A., & Fuentes, S. (2020). Detection of smoke-derived compounds from bushfires in Cabernet Sauvignon grapes, must, and wine using Near-Infrared spectroscopy and machine learning algorithms. *OENO One*, 54(4), 1105–1119. <https://doi.org/10.20870/oeno-one.2020.54.4.4501>.

2 Szeto, C., Ristic, R., Capone, D., Puglisi, C., Pagay, V., Culbert, J., Jiang, W., Herderich, M., Tuke, J., & Wilkinson, K. (2020). Uptake and Glycosylation of Smoke-Derived Volatile Phenols by Cabernet Sauvignon Grapes and Their Subsequent Fate during Winemaking. *Molecules*, 25(16), 3720. <https://doi.org/10.3390/molecules25163720>.

3 Hayasaka, Y., Baldock, G., Parker, M., Pardon, K. H., Black, C. A., Herderich, M. J., Jeffery, D. W. (2010). Glycosylation of smoke-derived volatile phenols in grapes as a consequence of grapevine exposure to bushfire smoke. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 10989–10998. <https://doi.org/10.1021/103045t>.

4 Summerson, V., Gonzalez Viejo, C., Szeto, C., Wilkinson, K. L., Torrico, D. D., Pang, A., De Bei, R., & Fuentes, S. (2020). Classification of Smoke Contaminated Cabernet Sauvignon Berries and Leaves Based on Chemical Fingerprinting and Machine Learning Algorithms. *Sensors*, 20(18), 5099. <https://doi.org/10.3390/s20185099>.

5 Fuentes, S., Tongson, E. J., De Bei, R., Gonzalez Viejo, C., Ristic, R., Tyerman, S., & Wilkinson, K. (2019). Non-Invasive Tools to Detect Smoke Contamination in Grapevine Canopies, Berries and Wine: A Remote Sensing and Machine Learning Modeling Approach. *Sensors*, 19(15), 3335. <https://doi.org/10.3390/s19153335>.