

Methodenvergleich zur Bestimmung des reinen CO₂-Überdrucks in Perl- und Schaumwein

Elsa Patzl-Fischerleitner¹, Nina Prasnikar², und Andreas Fuchs²

¹ HBLA und BA für Wein- und Obstbau, Wienerstraße 74, 3400 Klosterneuburg, Austria

² Universität für Bodenkultur, Muthgasse 18, 1190 Wien, Austria

Abstract. Schaumweine und Perlweine besitzen als identitätsstiftendes Merkmal einen CO₂-Überdruck. Die Druckmessung mittels Aphrometer enthält jedoch nicht nur reines Kohlendioxid sondern auch Anteile anderer Fremdgase, vor allem Stickstoff und Sauerstoff. Eine exakte Messung des CO₂-Anteils konnte lange Zeit nur mittels aufwendiger chemischer Analyse mit der offiziellen Methode der O.I.V. (Internationale Organisation für Rebe und Wein) ermittelt werden. In dieser Arbeit wurden anhand von 50 Proben (17 Perl- und 33 Schaumweine) zwei neue Methoden zur Kohlendioxidbestimmung, die eine auf Laserbasis (LabCo; Fa. ACM) und die andere auf Basis der mehrfachen Volumenexpansion (CarboQC; Fa. Anton Paar), mit der chemischen O.I.V.-Methode verglichen. Die Auswertung erfolgte mittels deskriptiver, statistischer Methoden (Mittelwert, Standardabweichung, Spannweite, Korrelationskoeffizient) sowie graphischer Darstellung im Bland Altman-Plot. Der Korrelationskoeffizient des Vergleichs zwischen Lasermethode und chemischer Methode betrug 0,97. Das Messprinzip der mehrfachen Volumenexpansion (CarboQC) resultierte im Vergleich mit der chemischen Methode in einem Korrelationskoeffizient von 0,85. Bei beiden Methoden lag im Bland Altman-Plot ein Großteil der Messungen innerhalb der Übereinstimmungsgrenzen ($d \pm 2*s$). Des Weiteren wurden die Kategorien Perl- und Schaumwein auch separat ausgewertet. Die Messungen in der Kategorie der Schaumweine hatten im Vergleich zu den Perlweinemessungen größere Abweichungen (höhere Standardabweichung, größere Spannweite). Darüber hinaus wurde ein linearer Zusammenhang zwischen höheren CO₂-Gehalten und größeren Messdifferenzen in Bezug auf die Lasermethode beobachtet. Die Analysen waren im Perlweinebereich besser vergleichbar als im Schaumweinebereich, so können die gesetzlichen Grenzwerte (2,5 bzw. 3 bar) zur Unterscheidung der beiden Kategorien auch mit diesen neuen Methoden gut überprüft werden.

1. Einleitung

Weine, die mit Kohlendioxid versetzt sind, werden als Perl- und Schaumweine bezeichnet. Dieser Kohlendioxidüberdruck kann durch Gärung oder durch technisches Imprägnieren mittels Kohlensäure erfolgen [3]. Unabhängig von der Herstellungsmethode wird dieser CO₂-Gehalt üblicherweise in Gramm pro Liter angegeben. Eine weit verbreitete Darstellung des CO₂-Gehalts ist auch die Angabe als Überdruck in bar. Der Druck der Flasche kann durch ein Aphrometer bei 20 °C gemessen werden. Dadurch wird aber nur der Gesamtdruck erhalten, und nicht der Anteil des reinen Kohlendioxids. [3]. Beim Gesamtdruck ist, außer dem durch Kohlendioxid entstehendem Druck, auch jener von Fremdgasen (z.B.: Sauerstoff, Stickstoff, ...) herrührende enthalten. Der so ermittelte Druck kann also nicht exakt dem CO₂-Überdruck zugeordnet werden, was zu Problemen bei der Begutachtung auf Einhaltung der gesetzlichen Grenzwerte führen kann. Weine, die einen Kohlendioxidüberdruck von 1 bar bis 2,5 bar aufweisen sind laut Gesetz Perlweine. Ab 3 bar CO₂-Überdruck sind diese Weine als Schaumweine zu deklarieren. Ab 3,5 bar kann die Bezeichnung als Qualitätsschaumwein erfolgen (VO (EU) Nr. 1308/2013). Auch in Bezug auf die im März 2014 in Österreich

wieder aktivierte Schaumweinsteuer rückt die genaue Ermittlung des reinen Kohlendioxidüberdrucks in den Mittelpunkt des Interesses. Dieser wurde bislang mit einer komplexen, aufwendigen, chemischen Methode der O.I.V. (Internationale Organisation für Rebe und Wein) ermittelt. Die hier verwendete Analysenvorschrift gilt als Referenzmethode zur Untersuchung von Kohlendioxid im Wein. Die O.I.V. bedient sich dabei vor allem an der Methode von CAPUTI et al. [4], einer chemischen Säure-Base Titrationsanalyse. In der letzten Zeit wurden aber auch von zwei Firmen spezielle Messmethoden entwickelt (die Geräte LabCo und CarboQC). LabCo ist ein Gerät der Firma ACM GmbH zur zerstörungsfreien Messung des reinen CO₂ Anteils in bereits abgefüllten karbonisierten Getränken. Das Messprinzip basiert unter anderem auf den Gesetzen von Dalton und Henry, welche den Gesamtdruck in einem geschlossenen System als Summe der Teildrücke der einzelnen Gaskomponenten beschreibt unter Berücksichtigung der Temperatur und Löslichkeit. Ein CO₂ spezifischer Laser wird durch die CO₂ Moleküle im Gasraum der Flasche geleitet und dementsprechend abgeschwächt. Außer dem CO₂-Überdruck kann hiermit auch der Gehalt an Fremdgasen ermittelt werden. In diesem Fall muss aber zur Bestimmung der Messlänge eine zweite Flasche vom exakt gleichen Typ vorhanden

sein. Die Firma Anton Paar GmbH bedient sich der getrennten Messung von gelösten CO₂ in Flüssigkeiten, der Methode der mehrfachen Volumexpansion. Dabei wird die Sektflasche angestochen und das Probenvolumen mittels eines Treibgases (Druckluft od. Stickstoff) aus der Flasche in das Messgerät gedrückt. Es werden zwei Ausdehnungsmessungen durchgeführt. Weichen die beiden Ergebnisse voneinander ab, dann ist Luft bzw. Fremdgas vorhanden, sind beide ident, dann ist nur CO₂ gelöst [2]. Diese beiden Methoden wurden in dieser Arbeit miteinander verglichen.

2. Material und methoden

2.1. Perl- und schaumweine

Untersucht wurden 50 unterschiedliche Produkte aus Österreich und dem EU-Ausland, 17 Perlweine und 33 Schaumweine.

2.2. O.I.V.-methode

die Methode OIV-AS-314-01 [5] diente als Referenzmethode.

2.3. LabCo-methode

die Untersuchungen wurden nach der Betriebsanleitung der Firma ACM durchgeführt [1].

2.4. CarboQC-methode

die Untersuchungen wurden nach der Betriebsanleitung der Firma ANTON PAAR durchgeführt [2].

2.5. statistische Auswertung

Die statistische Auswertung (Mittelwert, Standardabweichung, Spannweite, Bestimmtheitsmaß, Korrelationskoeffizient) erfolgte mittels MS Excel 2010. Auch die Bland-Altman-Analyse wurde mit Hilfe des Tabellenkalkulationsprogramms MS Excel 2010 erstellt.

3. Ergebnisse und diskussion

3.1. LabCo-methode versus referenzmethode

Sowohl in der Perl- als auch in der Schaumweinkategorie zeigten sich hohe Korrelationskoeffizienten, was auf eine gute Übereinstimmung beider Methoden schließen lässt. Allerdings wurden größere Schwankungen zwischen der Lasermethode und der Referenzmethode festgestellt.

Der Großteil der Abweichungen der analysierten Schaumweinproben (> 90%) befand sich im negativen Bereich. Im Perlweinebereich waren die durch das LabCo-Analysengerät gemessenen Werte aber im Schnitt geringer als die der OIV-Methode. Das führt zu der Annahme, dass im Schaumweinebereich mittels LabCo tendenziell höhere Werte erzielt werden als mit der Referenzmethode. Für diese Methode wurde ein erkennbarer linearer Zusammenhang zwischen der Höhe des CO₂-Gehalts und der Abweichung zur Referenzmethode festgestellt ($R^2 = 0,78$). Als Ursache wird hier eine mögliche

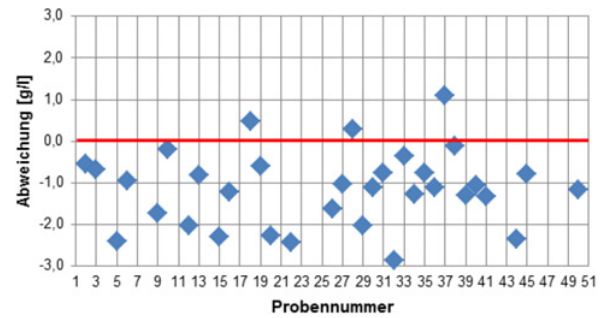


Abb 1. Abweichungen der LabCo-Methode zur Referenzmethode in Schaumwein.

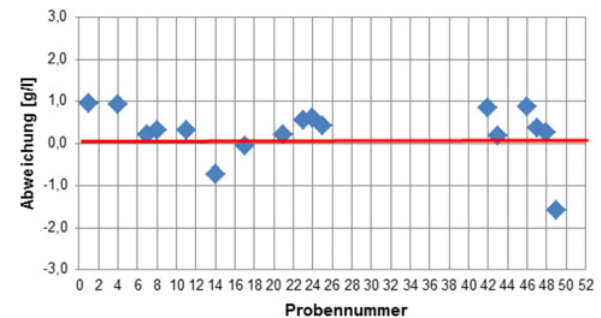


Abb 2. Abweichungen der LabCo-Methode zur Referenzmethode in Perlwein.

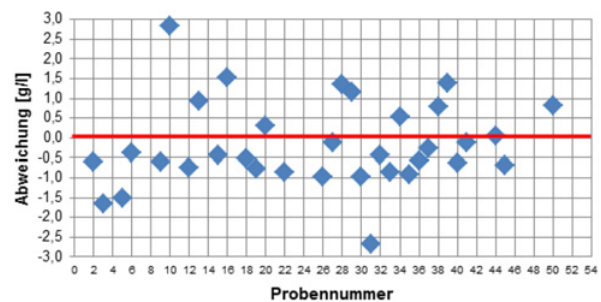


Abb 3. Abweichungen der CarboQC-Methode zur Referenzmethode in Schaumwein.

Fehlerquelle bei Durchführung der Referenzmethode vermutet: beim Öffnen der auf Gefrieretemperatur gekühlten Flasche entweicht, besonders bei Proben mit hohem CO₂-Gehalt, möglicherweise etwas Kohlendioxid, was zu einer Reduktion des tatsächlichen CO₂-Gehalts führt.

3.2. CarboQC-methode versus referenzmethode

Der Korrelationskoeffizient in der Perlweinkategorie war deutlich höher als in der Schaumweinkategorie. In dieser Kategorie zeigten sich auch wesentlich geringere Schwankungen.

Die Abweichungen der CarboQC-Methode zur Referenzmethode waren allgemein weniger stark positiv oder negativ geprägt als jene der LabCo-Methode, eine erkennbare Mehrzahl von mittels CarboQC analysierten, höheren CO₂-Werten war aber im Perlweinebereich erkennbar. Bei Betrachtung der Gesamtauswertung (Perl- und Schaumweine) konnte hier allerdings kein linearer Zusammenhang zwischen der Höhe des CO₂-Gehalts

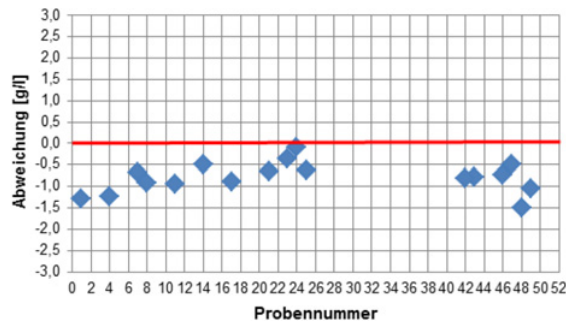


Abb 4. Abweichungen der CarboQC-Methode zur Referenzmethode in Perlwein.

Tabelle 1. Mittels LabCo analysierte CO₂-Gehalte, verglichen mit der Referenzmethode [g/l].

	LabCo (Schaumwein)	LabCo (Perlwein)	LabCo (gesamt)
Korrelationskoeffizient	0,94	0,90	0,97
MW der Differenzen	-1,13	0,27	-0,66
Min (Differenz)	-2,88	-1,58	-2,88
Max (Differenz)	1,09	0,94	1,09
Spannweite	3,96	2,52	3,96
Standardabweichung	0,90	0,63	1,05
Limit of Agreement	3,54	2,46	4,14

Tabelle 2. Mittels CarboQC analysierte CO₂-Gehalte, verglichen mit der Referenzmethode [g/l].

	CarboQC (Schaumwein)	CarboQC (Perlwein)	CarboQC (gesamt)
Korrelationskoeffizient	0,79	0,92	0,90
MW der Differenzen	-0,17	-0,79	-0,38
Min (Differenz)	-2,67	-1,50	-2,67
Max (Differenz)	2,83	-0,08	2,83
Spannweite	5,51	1,41	5,51
Standardabweichung	1,08	0,35	0,94
Limit of Agreement	4,23	1,59	3,70

und der Größe des Unterschieds zur Referenzmethode festgestellt werden ($R^2 = 0,0013$).

Des Weiteren wurden bei der Untersuchung der Perlweine mittels CarboQC die niedrigste Standardabweichung und die geringsten Schwankungen festgestellt, bei der der Schaumweine zeigte sich aber die größte Spannweite zwischen den Differenzen.

3.3. Bland-Altman-Analyse beider methoden

Da bei der Beurteilung des Gesamtdrucks von amtlichen Proben mittels Aphrometer in Österreich eine Messunsicherheit von $\pm 0,5$ bar berücksichtigt wird, wurde ein maximales Limit of Agreement (95% Konfidenzintervall) von 2 g/l als a priori-Kriterium festgelegt. Dieses ergab sich aus der Umrechnung vom Druck in bar auf CO₂ in g/l und des Bereichs der Messunsicherheit nach oben und unten. Die ermittelten Limits of Agreement (Tabelle 1 und Tabelle 2) entsprachen vor allem im Schaumweinbereich nicht dem festgelegten a priori-Kriterium.

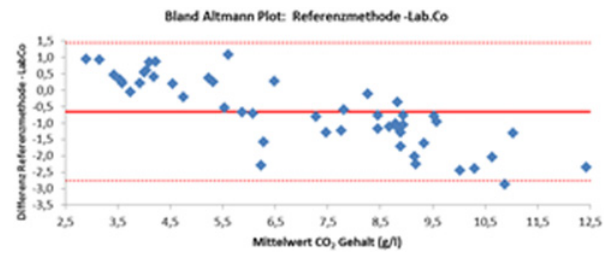


Abb 5. Bland-Altman Analyse der LabCo-Methode im Vergleich mit der Referenzmethode.

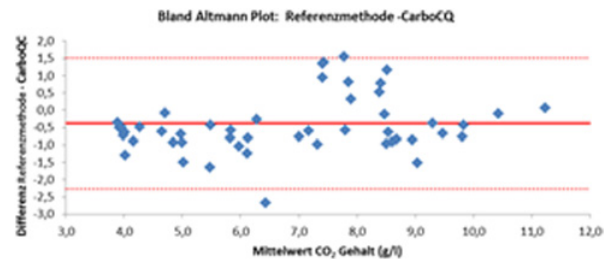


Abb 6. Bland-Altman Analyse der CarboQC-Methode im Vergleich mit der Referenzmethode.

Während die Geräte LabCo und CarboQC im Schaumweinbereich stark erkennbare Schwankungen zur Referenzmethode aufwiesen, waren die Ergebnisse für den Perlweinbereich genauer. Mit Spannweiten von 2,46 g/l (LabCo) und 1,59 g/l (CarboQC) zeigten die Perlweinergebnisse eine gute Näherung zum mittels Referenzanalytik analysierten Wert. Um reproduzierbare Ergebnisse mit den verwendeten Geräten zu erhalten, sollte eine größere Anzahl an Flaschen derselben Charge gemessen werden. Somit können auch starke Abweichungen von Einzelflaschen entfernt und ein Durchschnitt ermittelt werden. Insbesondere in Bezug auf die Lasermethode könnte ein vom Hersteller vermuteter Matrixeinfluss nach Zusatz von Aromen (z.B.: bei aromatisierten weinhaltigen Cocktails und aromatisierten weinhaltigen Getränken), sowie bei hohem Gesamtzuckergehalt einen weiteren Anstoß zur Diskussion geben. Da die Analysen im Perlweinbereich besser vergleichbar waren als im Schaumweinbereich, können die gesetzlichen Grenzwerte (2,5 bzw. 3 bar) zur Unterscheidung der beiden Kategorien trotz Nichterreichens des a priori festgelegten maximalen Limits of Agreements von 2 g/l auch mit diesen neuen Methoden überprüft werden.

Literaturhinweise

- [1] ACM Ingenieurgesellschaft für MSSRT GmbH. *Bedienungsanleitung LAB.CO – Version 1.3D*
- [2] ANTON-PAAR GmbH. *Betriebsanleitung CarboQC – Labor und At-line CO₂-Messgerät für Getränke und PFD Füllsystem*
- [3] H.P. Bach, G. Troost und O.H. Rhein: *Sekt – Schaumwein – Perlwein*. 3. Auflage. Stuttgart: Eugen Ulmer KG (2010)
- [4] A. Caputi, M. Ueda, P. Walter and T. Brown.. Amer. J. Enol., **21**, 140–144 (1970)
- [5] O.I.V. *Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis*. **1**, 4.3.1 (2014)