

METHODENVERGLEICH ZUR BESTIMMUNG DES GESAMTDRUCKS UND DES CO₂-GEHALTS IN PERL- UND SCHAUMWEIN

NINA PRASNIKAR¹, ANDREAS FUCHS² und ELSA PATZL-FISCHERLEITNER¹

¹ HBLA und BA für Wein- und Obstbau
A-3400 Klosterneuburg, Wienerstraße 74
E-Mail: Elsa.Patzl-Fischerleitner@weinobst.at

² Universität für Bodenkultur
A-1190 Wien, Muthgasse 18

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 OIV vorgenommen werden. In dieser Arbeit wurden anhand von 50 Proben (17 Perl- und 33 Schaumweinen) zwei neue Methoden zur Kohlendioxidbestimmung, die eine auf Laserbasis (Lab. Co) und die andere auf Basis der mehrfachen Volumenexpansion (CarboQC), mit der chemischen OIV-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 Korrelationskoeffizienten von 0,85. Bei beiden Methoden lag im Bland-Altman-Plot ein Großteil der Messungen innerhalb der Übereinstimmungsgrenzen ($d \pm 2 \times s$). Die Analysen waren im Perlweinbereich besser vergleichbar als im Schaumweinbereich, so können die gesetzlichen Grenzwerte (2,5 bzw. 3 bar) zur Unterscheidung der beiden Kategorien auch mit diesen neuen Methoden gut überprüft werden. Vollständigkeitshalber wurde auch der Gesamtdruck mittels Aphrometer, Lab.Co und CarboQC bestimmt und die neuen Geräte mit der offiziellen Aphrometer-Methode verglichen. Vor allem die Ergebnisse der Lasermethode stimmten sowohl im Perl- als auch im Schaumweinbereich sehr gut mit jenen der Aphrometer-Methode überein. Die Ergebnisse der CarboQC-Methode zeigten im Perlweinbereich eine gute Näherung zum Referenzwert, im Schaumweinbereich war die Schwankungsbreite aber etwas größer.

Schlagwörter: Schaumwein, Perlwein, Kohlendioxidüberdruck, Schaumweinsteuer

Method comparison for the determination of total pressure and CO₂ content in semi-sparkling and sparkling wine.

Sparkling wines and semi-sparkling wines can be described as wines with a CO₂ overpressure. An easy possibility of measuring this overpressure is using a manometer. Unfortunately this value does not show only CO₂ overpressure, but also other gases, such as nitrogen or oxygen. For an accurate determination of the CO₂ content a complex method designed by the International Organisation of Vine and Wine (OIV) had to be conducted for a long time. By analysing 50 samples (17 semi-sparkling and 33 sparkling wines) this paper compares two different new methods of CO₂ determination based on laser technology and multiple volume expansion (Lab.Co, ACM, and CarboQC, Anton Paar) with the official chemical method of the OIV. For data evaluation descriptive statistical methods (mean, standard deviation, range, correlation coefficient) and graphical presentation by means of Bland-Altman-Plot were applied to the datasets. With both methods the mean part of results appeared inside the limits of agreement ($d \pm 2 \times s$). Correlation coefficients amounted to 0.97 (laser method) and 0.85 (method based on multiple volume expansion). Furthermore, the two categories semi-sparkling and sparkling wine were evaluated separately. Sparkling wine results showed higher deviations (standard deviation, range) than those of the semi-sparkling wine. In addition to that a linear correlation between higher concentrations of carbon dioxide and higher deviations was found. Analyses of samples with low CO₂ contents were more comparable than those with high contents, so the legal limit values (2.5 and 3 bar) for differentiation of the categories of sparkling and semi-sparkling wine can be also checked using the new methods. Furthermore the total pressure was determined by manometer, Lab.Co and CarboQC, and the new methods were compared with the official manometer method. The results of Lab.Co and manometer correlated very well with semi-sparkling wine and sparkling wine as well. CarboQC showed good results concerning semi-sparkling wine, but with sparkling wine the deviation was a little higher.

Keywords: sparkling wine, semi-sparkling wine, CO₂ overpressure, sparkling wine tax

Weine, die mit Kohlendioxid (CO₂) versetzt sind, werden als Perl- und Schaumweine bezeichnet. Dieser Kohlendioxidüberdruck kann durch Gärung oder durch technisches Imprägnieren mittels Kohlensäure erfolgen (BACH et al., 2010). 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 erhält man aber nur den Gesamtdruck und nicht den Anteil des reinen Kohlendioxids (BACH et al., 2010). Beim Gesamtdruck ist, abgesehen von dem durch Kohlendioxid entstehenden Druck, auch jener, welcher von Fremdgasen (z. B.: Sauerstoff, Stickstoff ...) herrührt, 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 Kohlendioxi-

überdruck von 1 bar bis 2,5 bar aufweisen sind laut Gesetz Perlweine. Ab einem CO₂-Überdruck von 3 bar sind diese Weine als Schaumweine zu deklarieren. Ab 3,5 bar kann die Bezeichnung als Qualitätsschaumwein erfolgen (EU, 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.

MATERIAL UND METHODEN

CHEMISCHE METHODE ZUR BESTIMMUNG DES GEHALTS AN KOHLENDIOXID (TITRATIONSMETHODE)

Der Kohlendioxidüberdruck wurde bislang mit einer komplexen, aufwendigen chemischen Methode der Internationalen Organisation für Rebe und Wein

(OIV) ermittelt. Die hier verwendete Methode gilt als Referenzmethode zur Untersuchung von Kohlendioxid im Wein. Die OIV bedient sich dabei vor allem der Methode von CAPUTI et al. (1970), einer chemischen Säure-Base-Titrationsanalyse.

LASERMETHODE

Lab.Co ist ein Gerät der Firma ACM GmbH (Wien, Österreich) 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 unter Berücksichtigung der Temperatur und Löslichkeit beschreibt. Ein CO₂-spezifischer Laser wird durch den Gasraum der Flasche geleitet und durch die dort vorhandenen CO₂-Moleküle abgeschwächt. Anhand dieser Abschwächung der Laserintensität lässt sich der vorhandene CO₂-Wert ermitteln. Abgesehen vom CO₂-Überdruck kann hiermit auch der Gesamtdruck und der Gehalt an Fremdgasen ermittelt werden. In diesem Fall muss aber zur Bestimmung der Weglänge des Lasers eine zweite Flasche vom exakt gleichen Typ vorhanden sein. Ein weiterer Parameter ist die Flaschentemperatur, welche mittels eines Temperatursensors bestimmt wird.

METHODE DER MEHRFACHEN VOLUMSEXPANSION

Die Firma Anton Paar GmbH (Graz, Österreich) entwickelte das Gerät CarboQC, mit dem sich der CO₂-Gehalt, der Gesamtdruck und der Fremdgasgehalt ermitteln lassen. Dieses bedient sich der getrennten Messung von gelöstem CO₂ in Flüssigkeiten – der patentierten Methode der mehrfachen Volumsexpansion (BIEBERNIK, 2008). Dabei wird der Kork der Sektflasche angestoßen und die Probe mittels Druckluft aus der Flasche in eine Kammer gedrückt. Dort werden mit Hilfe eines Impellers zwei Ausdehnungsmessungen durchgeführt. Dazu wird das Volumen der Messkammer expandiert, Gleichgewichtsdruck und -temperatur werden hergestellt und gemessen. Danach wird das Volumen wei-

ter expandiert, Gleichgewichtsdruck und -temperatur werden hergestellt und erneut gemessen. Weichen die beiden Ergebnisse voneinander ab, dann ist Luft bzw. Fremdgas vorhanden, sind beide ident, dann ist nur CO₂ gelöst (ANTON PAAR GMBH, o.J.).

APHROMETER-METHODE

Die Summe aller Teildrücke gibt den Gesamtdruck wieder. Das Aphrometer wird zur Ermittlung des Gesamtüberdrucks verwendet. Abhängig von der Temperatur ergibt sich ein unterschiedlich hoher Gesamtdruck in der Flasche, der entweder mittels Tabellen korrigiert werden muss, oder die Flasche wird vor Messung auf exakt 20 °C temperiert (OIV, 2014b).

Die vorliegende Arbeit zeigt die Ergebnisse eines Methodenvergleichs, wobei die beiden neuen Methoden, mit denen sowohl die Ermittlung des Gesamtdrucks als auch die Bestimmung des CO₂-Gehalts möglich ist, mit der jeweiligen Referenzmethode (Aphrometer-Methode bzw. Titrationsmethode) verglichen wurden.

PERL- UND SCHAUMWEINE

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

APHROMETER-METHODE

Die Methode OIV-MA-AS314-04 (OIV, 2014b) diente als Referenzmethode zur Bestimmung des Gesamtdrucks.

CHEMISCHE METHODE ZUR BESTIMMUNG DES GEHALTS AN KOHLENDIOXID (TITRATIONSMETHODE)

Die Methode OIV-AS-314-01 (OIV, 2014a) diente als Referenzmethode zur Bestimmung des Kohlendioxidgehalts. Die Bestimmung erfolgte unter Verwendung folgender Carboanhydrase EC 4.2.1.1 (C6653, Lot No.: 070M6129. Sigma-Aldrich, St. Louis, USA)

LAB.CO-METHODE (LASERMETHODE)

Die Untersuchungen wurden nach der Betriebsanleitung der Firma ACM (Wien, Österreich) durchgeführt.

**CARBOQC-METHODE
(METHODE DER MEHRFACHEN
VOLUMSEXPANSION)**

Die Untersuchungen wurden nach der Betriebsanleitung der Firma Anton Paar (Graz, Österreich) durchgeführt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION**GESAMTDRUCK****LAB.CO-METHODE VERSUS
APHROMETER-METHODE**

Die Messungen mittels Aphrometer-Methode, die als Standardreferenzmethode (Methode Typ 1 der OIV-Methodensammlung) zur Gesamtdruckbestimmung klassifiziert wird, wurden als Kontrollwerte angesehen und dienten als Bezugswert. Es wurden verschiedene statistische Parameter bestimmt, um Aussagen über die Vergleichbarkeit der Methoden zu treffen.

Nach TIMISCHL (1990) liegt der Korrelationskoeffizient zwischen -1 und 1. Werte nahe 0 weisen keinen Zusammenhang zwischen den Variablen auf, Werte nahe -1 bzw. 1 weisen eine hohe negative bzw. positive Korrelation auf. Ob ein Korrelationskoeffizient absolut gesehen als hoch oder niedrig angesehen werden kann, hängt von

der Fragestellung der Untersuchung ab. In Bezug auf diesen Methodenvergleich kann bei Werten über 0,7 von hoher Korrelation, bei Werten über 0,9 von sehr hoher Korrelation ausgegangen werden.

Bei der Schaumweinkategorie zeigte sich ein sehr hoher Korrelationskoeffizient von 0,96, welcher eine sehr gute Übereinstimmung mit der Referenzmethode darstellt. Der Korrelationskoeffizient der Perlweinkategorie war zwar niedriger, weist aber mit 0,81 auf eine gute Übereinstimmung hin.

Anhand der Abweichungen (Abb. 1 und Abb. 2) ist ersichtlich, dass die Werte gleichmäßig um die x-Achse streuen. Für die Variablen "Höhe des Gesamtdrucks" und "Abweichung zur Referenzmethode" wurde eine Regressionsanalyse durchgeführt. Unter Einbeziehung der gesamten Probenanzahl wurde ein Bestimmtheitsmaß (R^2) von 0,12 ermittelt. Das Bestimmtheitsmaß gibt den Anteil der erklärten Varianz an, lässt also Aussagen über den Zusammenhang zwischen zwei Variablen zu und bewegt sich im Wertebereich zwischen 0 und 1 (0: kein linearer Zusammenhang; 1: perfekter linearer Zusammenhang). Es ist mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,12 also kein nennenswerter linearer Zusammenhang zwischen der Höhe des Gesamtdrucks und der Abweichung zur Referenzmethode erkennbar.

Vor allem im Schaumweinbereich waren die Abweichungen sehr gering. Im Perlweinbereich zeigte zwar eine Probe eine Abweichung von über 1 bar, ansonsten ist aber auch hier die Streuung gering und eine gute Übereinstimmung beider Methoden ersichtlich.

Tab. 1: Mittels Lab.Co analysierter Gesamtdruck, verglichen mit der Referenzmethode (Aphrometer) in bar

Methodenvergleich Gesamtdruck	Lab.Co (Schaumwein)	Lab.Co (Perlwein)	Lab.Co (gesamt)
Korrelationskoeffizient	0,96	0,81	0,98
Mittelwert der Abweichungen (bar)	-0,08	0,09	-0,02
Spannweite der Abweichungen (bar)	1,68	1,52	2,11
Standardabweichung der Abweichungen (bar)	0,28	0,32	0,30
Limit of Agreement (bar)	1,12	1,26	1,19

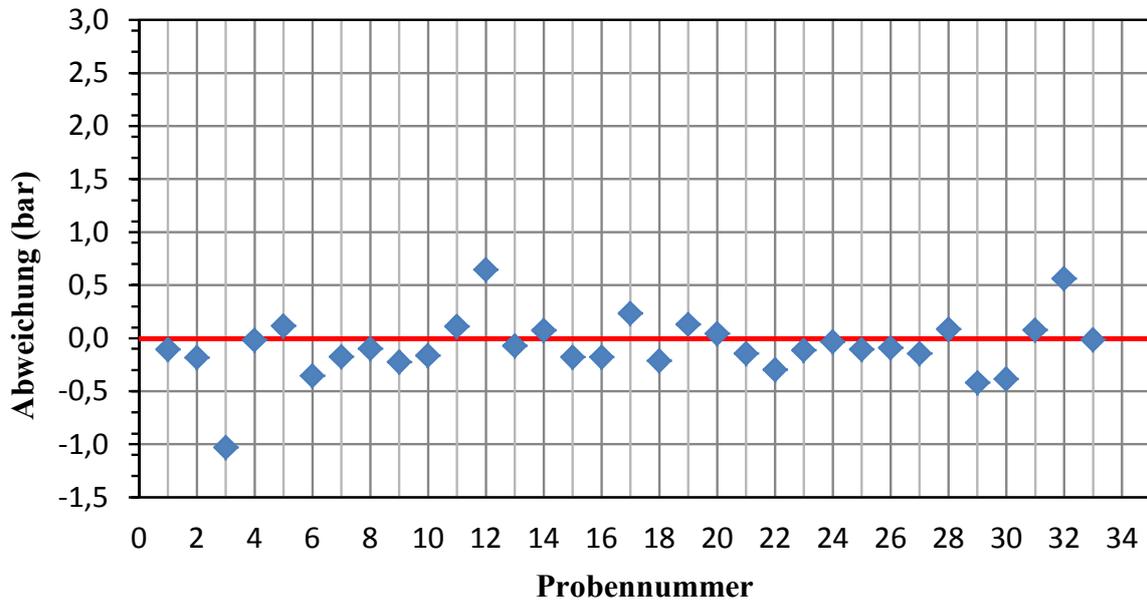


Abb. 1: Abweichungen der Lab.Co-Methode zur Aphrometer-Methode in Schaumwein

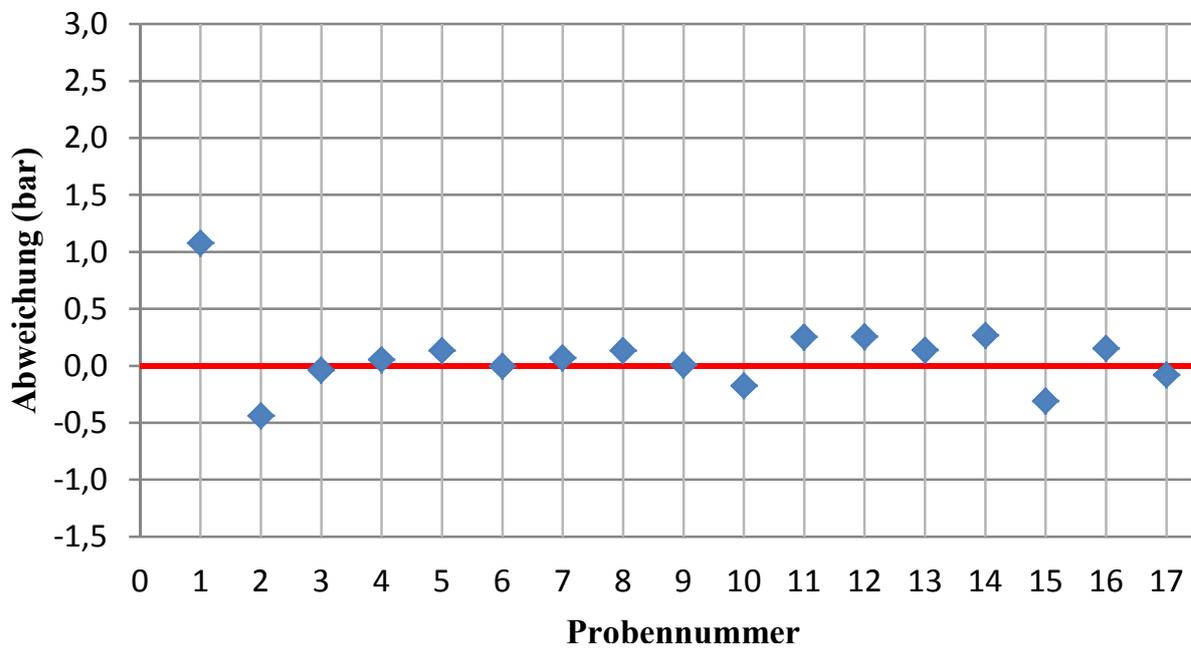


Abb. 2: Abweichungen der Lab.Co-Methode zur Aphrometer-Methode in Perlwein

CARBOQC-METHODE VERSUS APHROMETER-METHODE

Die mittels CarboQC analysierten Werte liegen zumeist unter den mittels Aphrometer analysierten Werten (Abb. 3 und Abb. 4). Besonders auffällig ist, dass vor allem in Bezug auf die Schaumweinkategorie der Großteil der Abweichungen im positiven Bereich liegt. Trotzdem konnte bei der Auswertung der Ergebnisse beider Kategorien kein nennenswerter linearer Zusammenhang zwischen der Höhe des Gesamtdrucks und der Abweichung zur Referenzmethode gefunden werden ($R^2 = 0,20$).

BLAND-ALTMAN-ANALYSE BEIDER METHODEN

Die Bland-Altman-Analyse (BLAND und ALTMAN, 1986) ist eine Methode zur Beurteilung der Übereinstimmung von Messmethoden. Es handelt sich hierbei um eine Sonderform eines Punktdiagramms, wobei die Differenzen zwischen zwei Messmethoden gegen den Mittelwert der beiden Methoden aufgetragen werden. Somit berücksichtigt diese einfache graphische Darstellung die durchschnittliche Übereinstimmung der beiden Verfahren sowie die Streuung der individuellen Messdifferenzen (GROUVEN et al., 2007).

Bei einer hinreichend symmetrischen Verteilung der Differenzen liegen 95 % der Werte im Bereich $d \pm 2 \times s$ (d = Mittelwert der Differenzen; s = Standardabweichungen der Differenzen). Diese Grenzen werden als Übereinstimmungsgrenzen ("Limits of Agreement") bezeichnet. Diesen aus dem Datensatz ermittelten Übereinstimmungsgrenzen werden im Vorhinein festgelegte "a priori"-Kriterien für gewünschte Limits of Agreement

gegenübergestellt.

Da bei der Beurteilung des Gesamtdrucks von amtlichen Proben mittels Aphrometer in Österreich eine Toleranz von $\pm 0,5$ bar berücksichtigt wird, wurde ein maximales Limit of Agreement (95 % Konfidenzintervall) von 1 bar (Gesamtdruck) bzw. 2 g/l (Kohlendioxidüberdruck bzw. Kohlendioxidgehalt) als a priori-Kriterium festgelegt. Dieses ergab sich aus der Umrechnung vom Druck in bar auf CO_2 in g/l und des Bereichs der Toleranz nach oben und unten.

In Bezug auf die Lab.Co-Methode konnte im Perl- und Schaumweinbereich (Tab. 1) und auch in der Gesamtauswertung (Tab. 1, Abb. 5) das festgelegte a-priori-Kriterium von 1 bar fast eingehalten werden. Nach Eliminierung der Ausreißer ($> 2 \times$ Standardabweichung; 1 Ausreißer) bei der Gesamtauswertung lag das errechnete Limit of Agreement bei 0,96 bar und somit innerhalb des gewünschten Bereichs von 1 bar.

Bei der Carbo QC-Methode konnte das vorgegebene Limit of Agreement nicht eingehalten werden (Tab. 2), vor allem im Schaumweinbereich und auch bei Betrachtung der Gesamtauswertung lagen die errechneten Übereinstimmungsgrenzen über dem gewünschten Bereich (Tab. 2, Abb. 6). Nach Eliminierung der Ausreißer ($> 2 \times$ Standardabweichung; 8 Ausreißer) bei der Gesamtauswertung lag das errechnete Limit of Agreement bei 2,18 bar.

Das führt zu dem Schluss, dass im Gesamtdruckbereich von Perlwein beide Geräte eine gute Vergleichbarkeit mit dem Aphrometer aufweisen, im höheren Gesamtdruckbereich aber vor allem das Gerät auf Laserbasis dem Aphrometer entsprechende Ergebnisse liefert.

Tab. 2: Mittels CarboQC analysierter Gesamtdruck, verglichen mit der Referenzmethode (Aphrometer) in bar

Methodenvergleich Gesamtdruck	CarboQC (Schaumwein)	CarboQC (Perlwein)	CarboQC (gesamt)
Korrelationskoeffizient	0,70	0,73	0,88
Mittelwert der Abweichungen (bar)	1,05	0,12	0,73
Spannweite der Abweichungen (bar)	2,88	1,13	2,91
Standardabweichung der Abweichungen (bar)	0,76	0,31	0,78
Limit of Agreement (bar)	2,97	1,20	3,04

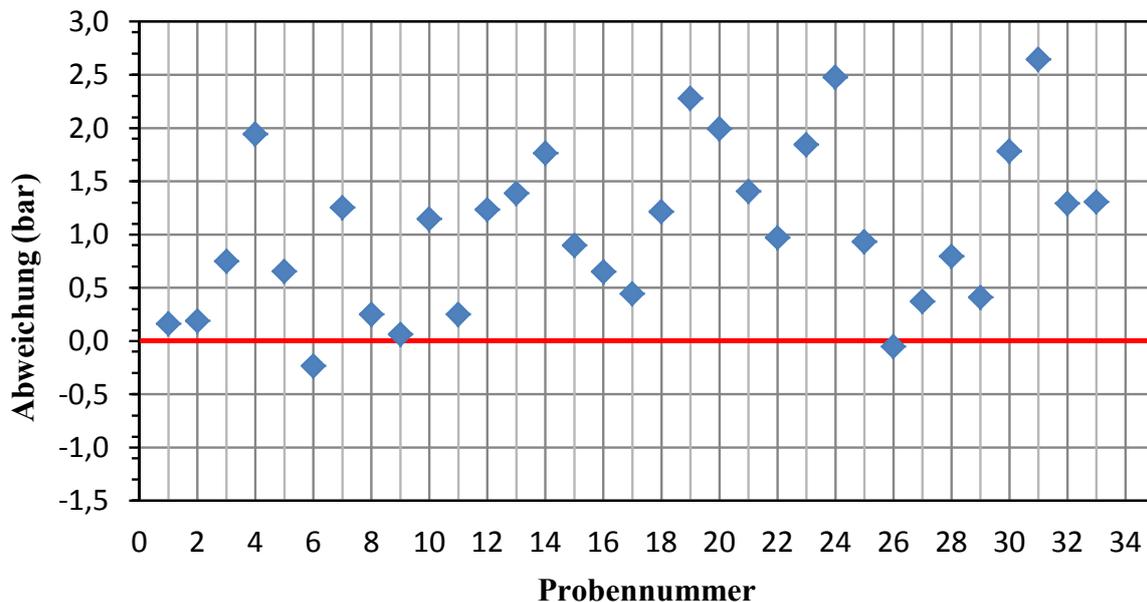


Abb. 3: Abweichungen der CarboQC-Methode zur Aphrometer-Methode in Schaumwein

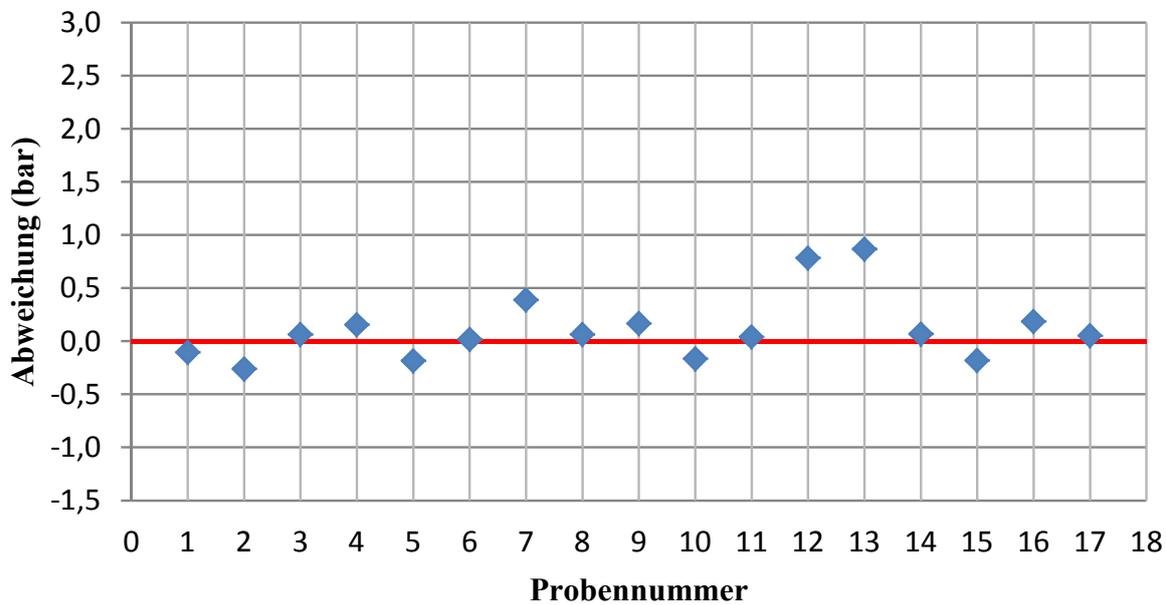


Abb. 4: Abweichungen der CarboQC-Methode zur Aphrometer-Methode in Perlwein

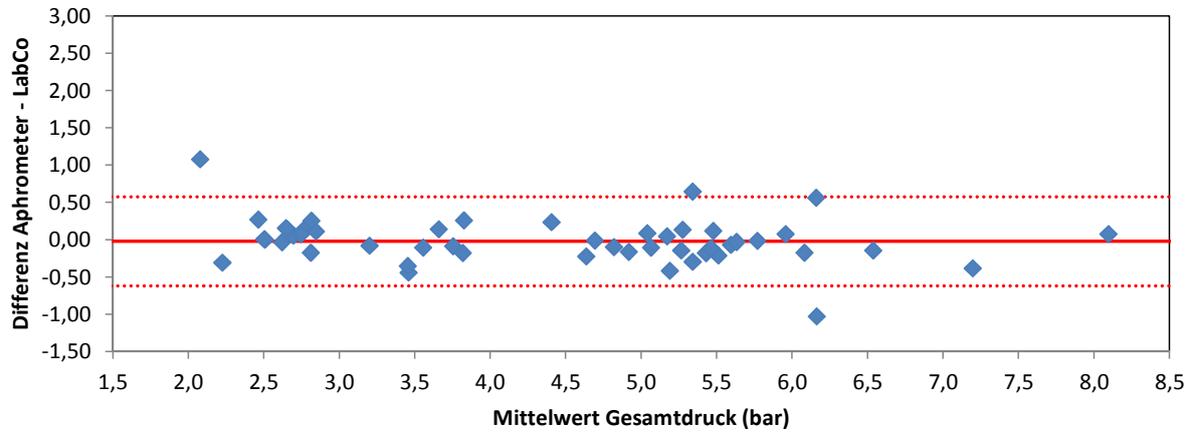


Abb. 5: Bland-Altman-Analyse der Lab.Co-Methode im Vergleich mit der Referenzmethode (Aphrometer)

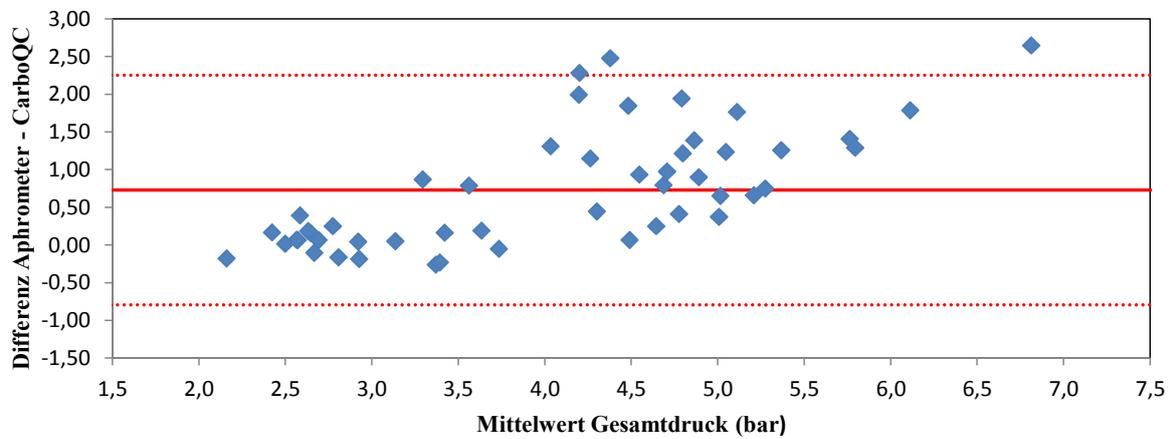


Abb. 6: Bland-Altman-Analyse der CarboQC-Methode im Vergleich mit der Referenzmethode (Aphrometer)

KOHLensäUREÜBERDRUCK BZW. KOHLENDIOXIDGehALT

Die Ergebnisse der chemischen Methode, welche die Referenzmethode zur Bestimmung des CO₂-Gehalts darstellt, wurden als Kontrollwerte angesehen und dienen als Bezugswert.

LAB.CO-METHODE VERSUS TITRATIONSMETHODE

Sowohl in der Perl- als auch in der Schaumweinkategorie (Abb. 7 und 8; Tab. 3) zeigten sich sehr 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 Perlweinbereich waren die durch das Lab. Co-Analysengerät gemessenen Werte aber im Schnitt

geringer als die der OIV-Methode. Das führt zu der Annahme, dass im Schaumweinbereich mittels Lab. Co tendenziell höhere Werte erzielt werden als mit der Referenzmethode. Für diese Methode wurde, nach Auswertung beider Kategorien, ein erkennbarer linearer Zusammenhang zwischen der Höhe des CO₂-Gehalts und der Abweichung zur Referenzmethode festgestellt (R² = 0,78). Als Ursache wird hier eine mögliche Fehlerquelle bei Durchführung der Referenzmethode vermutet: Beim Öffnen der auf Gefriertemperatur gekühlten Flasche entweicht, besonders bei Proben mit hohem CO₂-Gehalt, möglicherweise etwas Kohlendioxid, was zu einer Reduktion des tatsächlichen CO₂-Gehalts führt.

CARBOQC-METHODE VERSUS TITRATIONSMETHODE

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

Tab. 3: Mittels Lab.Co analysierte CO₂-Gehalte verglichen mit der Referenzmethode (chemische Methode) in g/l

Methodenvergleich CO ₂ -Gehalt	Lab.Co (Schaumwein)	Lab.Co (Perlwein)	Lab.Co (gesamt)
Korrelationskoeffizient	0,94	0,90	0,97
Mittelwert der Abweichungen (g/l)	-1,13	0,27	-0,66
Spannweite der Abweichungen (g/l)	3,96	2,52	3,96
Standardabweichung der Abweichungen (g/l)	0,90	0,63	1,05
Limit of Agreement (g/l)	3,54	2,46	4,14

Tab. 4: Mittels CarboQC analysierte CO₂-Gehalte verglichen mit der Referenzmethode (chemische Methode) in g/l

Methodenvergleich CO ₂ -Gehalt	CarboQC (Schaumwein)	CarboQC (Perlwein)	CarboQC (gesamt)
Korrelationskoeffizient	0,79	0,92	0,90
Mittelwert der Abweichungen (g/l)	-0,17	-0,79	-0,38
Spannweite der Abweichungen (g/l)	5,51	1,41	5,51
Standardabweichung der Abweichungen (g/l)	1,08	0,35	0,94
Limit of Agreement (g/l)	4,23	1,59	3,70

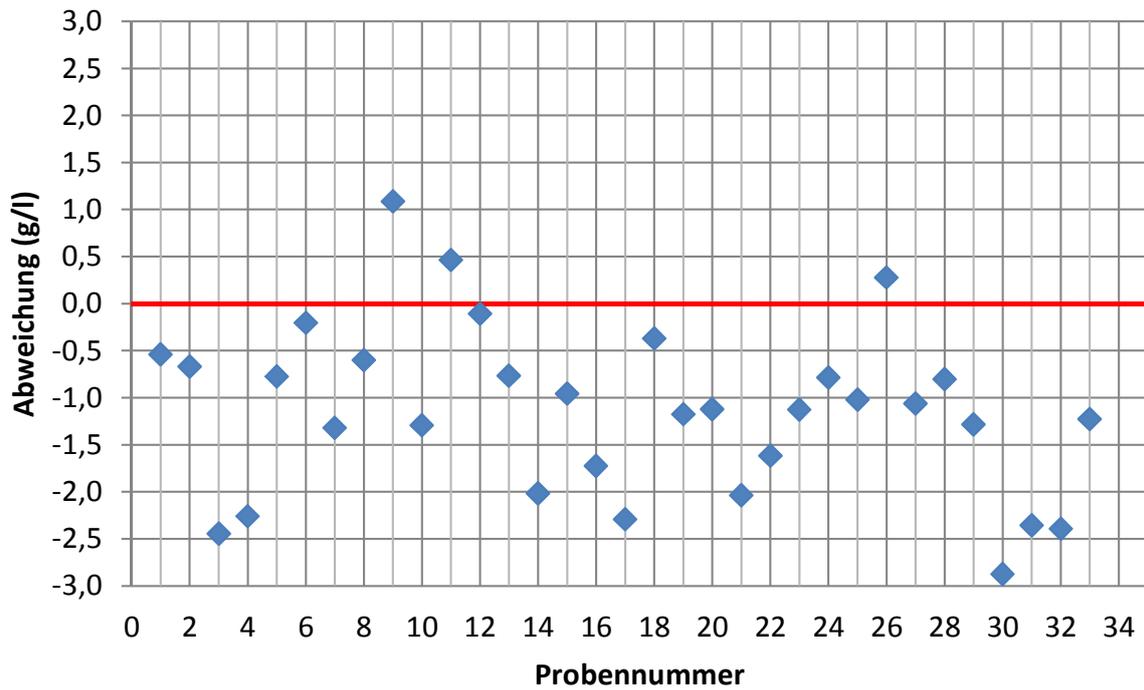


Abb. 7: Abweichungen der Lab.Co-Methode zur chemischen Methode in Schaumwein

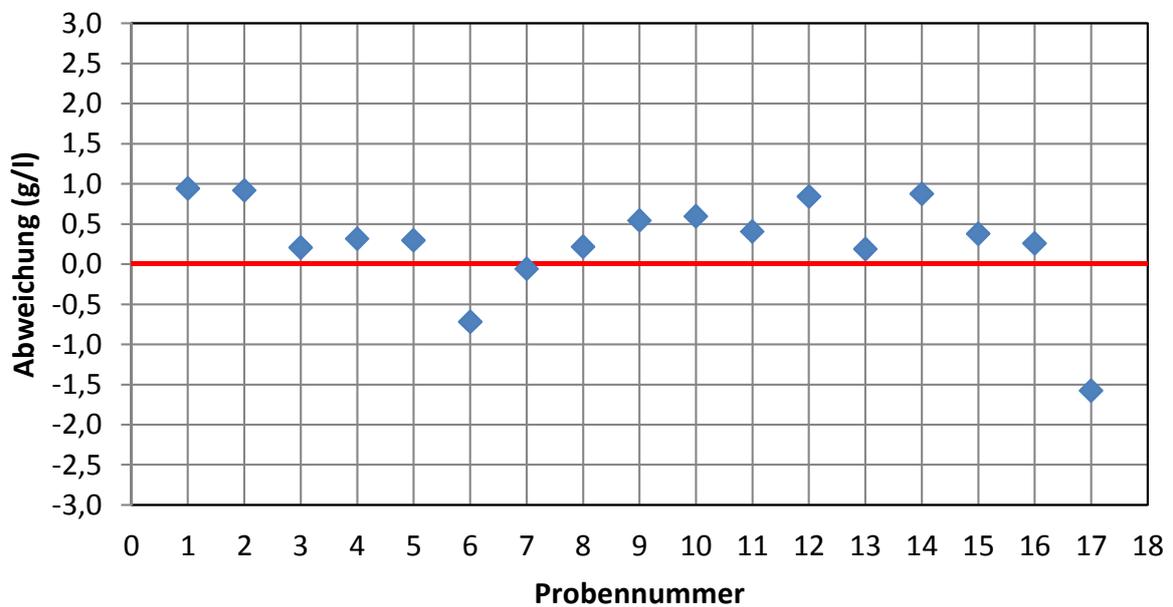


Abb. 8: Abweichungen der Lab.Co-Methode zur chemischen Methode in Perlwein

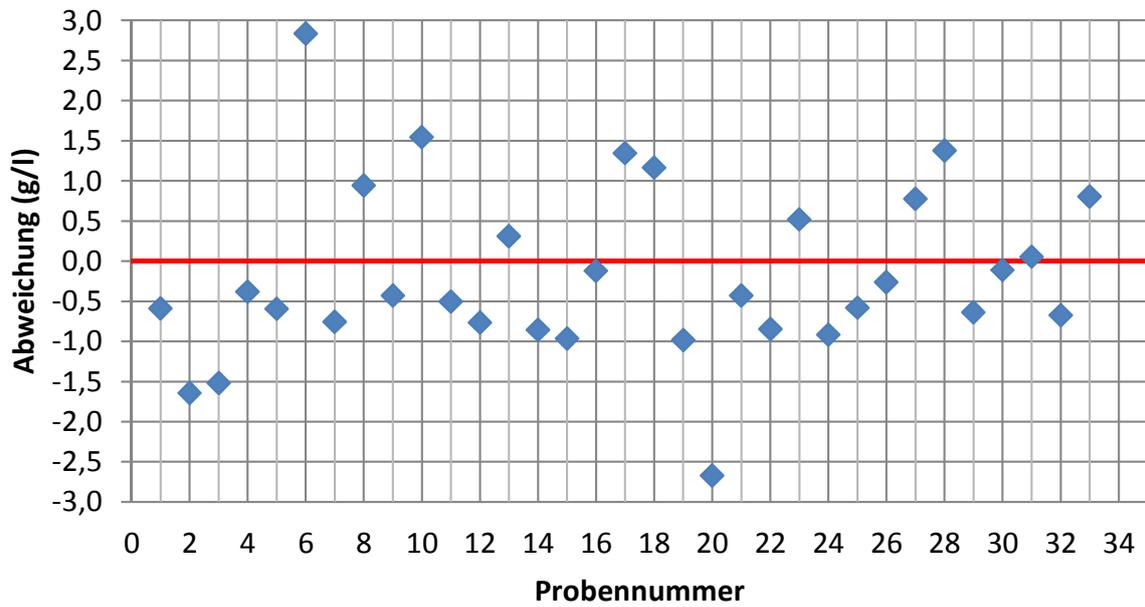


Abb. 9: Abweichungen der CarboQC-Methode zur chemischen Methode in Schaumwein

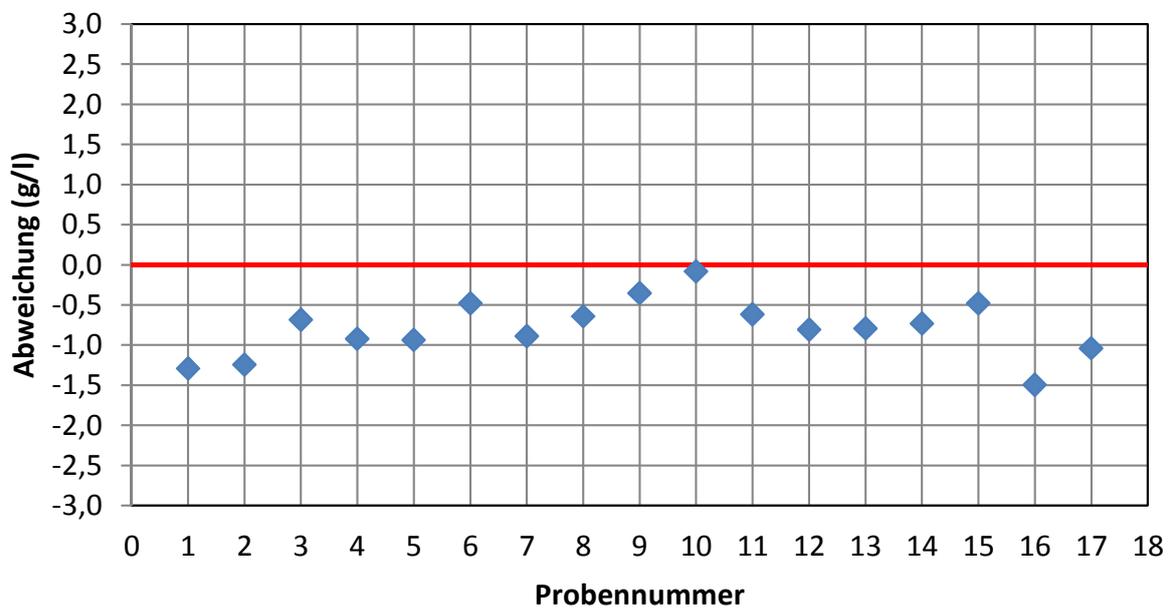


Abb. 10: Abweichungen der CarboQC-Methode zur chemischen Methode in Perlwein

Die Abweichungen der CarboQC-Methode zur Referenzmethode (Abb. 9 und 10; Tab. 4) waren allgemein weniger stark positiv oder negativ geprägt als jene der Lab.Co-Methode, eine erkennbare Mehrzahl von mittels CarboQC analysierten höheren CO_2 -Werten war aber im Perlweibereich erkennbar. Bei Betrachtung der Gesamtauswertung (Perl- und Schaumweine) konnte hier allerdings kein linearer Zusammenhang zwischen der Höhe des CO_2 -Gehalts 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.

BLAND-ALTMAN-ANALYSE BEIDER METHODEN

Die Ergebnisse sind in Abbildung 11 und 12 dargestellt. Die ermittelten Limits of Agreement (Tab. 1 und Tab. 2) entsprachen vor allem im Schaumweibereich nicht dem festgelegten a priori-Kriterium von 2 g/l. Auch nach Eliminierung der Ausreißer ($> 2 \times$ Standardabweichung) bei der Gesamtauswertung lag das errechnete

Limit of Agreement bezüglich Lab.Co bei 3,49 g/l und bezüglich CarboQC bei 3,32 g/l.

Bezugnehmend auf Abbildung 11 ist auch deutlich ersichtlich, dass die Streuung der Werte von der Höhe des Kohlendioxidgehalts abhängig ist.

Während die Geräte Lab.Co und CarboQC im Schaumweibereich erkennbare Schwankungen zur Referenzmethode aufwiesen, waren die Ergebnisse für den Perlweibereich genauer. Mit Spannweiten von 2,46 g/l (Lab.Co) und 1,59 g/l (CarboQC) zeigten die Perlweinergebnisse eine gute Näherung zum mittels Referenzanalytik analysierten Wert.

Mittels traditioneller Flaschengärung produzierter Sekt kann herstellungsbedingte Unterschiede im Gesamt- bzw. Kohlendioxidüberdruck zwischen einzelnen Flaschen aufweisen. Um reproduzierbare Ergebnisse mit den verwendeten Geräten zu erhalten, muss dies berücksichtigt werden, und es sollte daher eine größere Anzahl an Flaschen derselben Charge gemessen werden. Somit können auch starke Abweichungen von Einzelflaschen als Ausreißer entfernt und ein Durchschnitt ermittelt

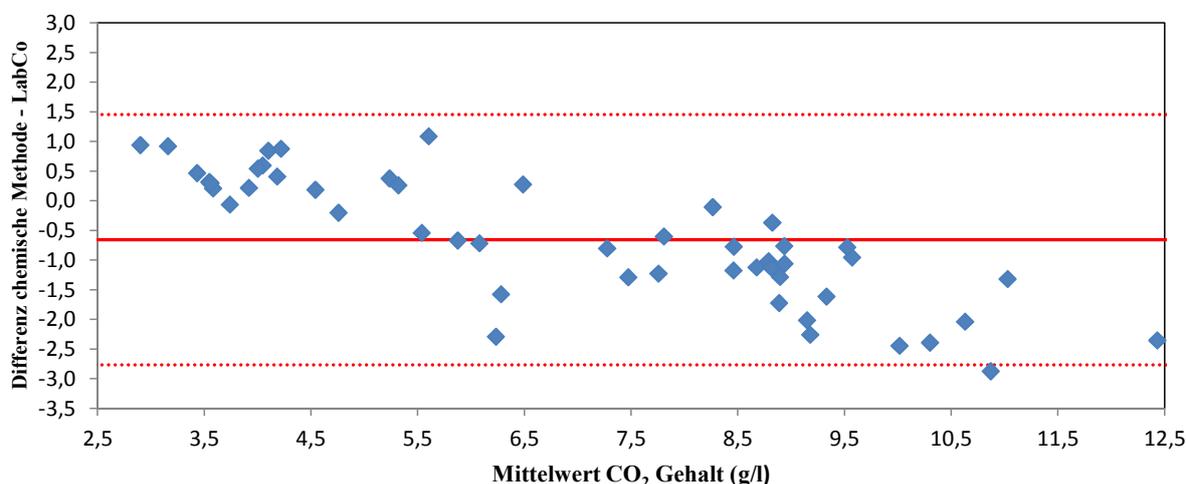


Abb. 11: Bland-Altman-Analyse der Lab.Co-Methode im Vergleich mit der Referenzmethode (chemische Methode)

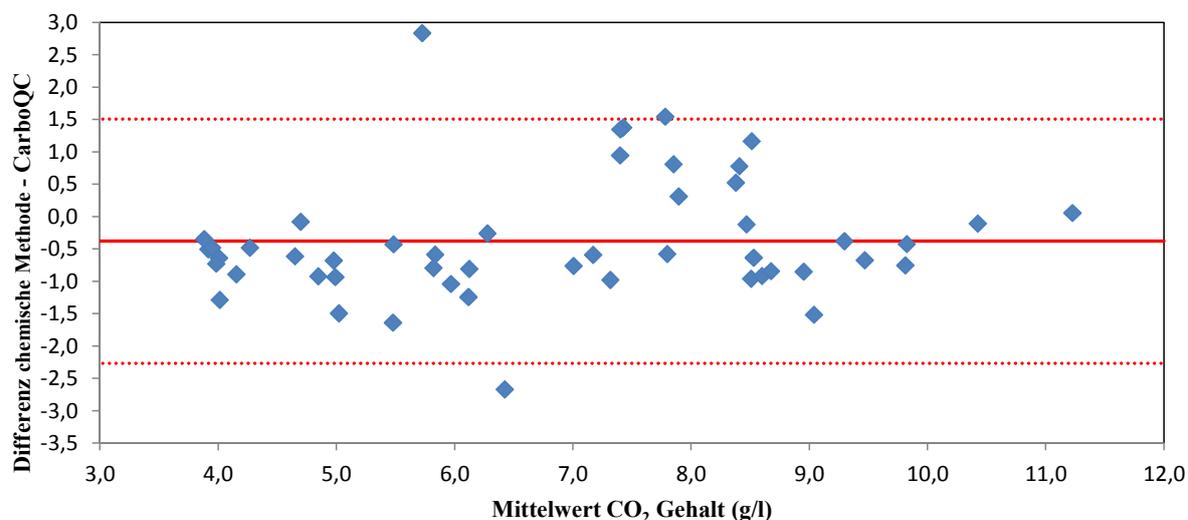


Abb. 12: Bland-Altman-Analyse der CarboQC-Methode im Vergleich mit der Referenzmethode (chemische Methode)

werden. Speziell 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

Perlweimbereich besser vergleichbar waren als im Schaumweimbereich, 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.

LITERATUR

ACM GMBH: Bedienungsanleitung LAB.CO – Version 1.3D.

ANTON PAAR GMBH: Betriebsanleitung CarboQC – Labor und At-line CO₂-Messgerät für Getränke und PFD Füllsystem.

BACH, H.-P., TROOST, G. UND RHEIN, O.H. 2010: Sekt – Schaumwein – Perlwein. 3. Aufl. Stuttgart: Ulmer, 2010

BIEBERNIK, K. 2008: Sekt & Co. analytisch unter Druck. Verlustfreie Kohlensäurebestimmung in Sekt, Schaumwein, Perlwein und Prosecco. Getränke!

Technologie und Marketing (5): 4-5

BLAND, J.M. AND ALTMAN D.G. 1986: Statistical methods for assessing agreement between two methods of clinical measurement. *The Lancet* 327 (8476): 307-310

CAPUTI, A., UEDA, M., WALTER, P. AND BROWN, T. 1970: Titrimetric determination of carbon dioxide in wine. *Amer. J. Enol. Vitic.* 21 (3): 140-144

EU (2013): Verordnung (EU) Nr. 1308/2013 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 17. Dezember 2013 über eine gemeinsame Marktorganisation für landwirtschaftliche Erzeugnisse und zur Aufhebung der Verordnungen (EWG) Nr. 922/72, (EWG) Nr.

- 234/79, (EG) Nr. 1037/2001 und (EG) Nr. 1234/2007. Amtsblatt der Europäischen Union L 347/671
- FISCHER, S. (2001): Blasenbildung von in Flüssigkeit gelösten Gasen. TU München, Dissertation
- GROUVEN, U., BENDER, R., ZIEGLER, A. UND LANGE, S. 2007: Vergleich von Messmethoden. Dt. Med. Wochenschr. 132: e69-e73
- OIV (2014a): Method OIV-MA-AS314-01: Carbone dioxide. In: Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis. Volume 1. – Paris: OIV, 2014 (www.oiv.int)
- OIV (2014b): Method OIV-MA-AS314-02: Overpressure measurement of sparkling wines. In: Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis. Volume 1. – Paris: OIV, 2014 (www.oiv.int)
- TIMISCHL, W. 1990: Biostatistik. Eine Einführung für Biologen. – Wien, New York: Springer, 1990

Eingelangt am 27. November 2015