

P. Schropp und W. Stempf

# Beurteilung analytischer Qualitätsparameter bei Bier – Ergebnisse der Doemens Bier-Ringanalysen

## Teil III: Kohlendioxid

**Bei 17 Ringanalysendurchgängen mit insgesamt 69 unterschiedlichen Bieren wurde die manometrische Kohlendioxid-Bestimmung angewandt. Die Messergebnisse werden hinsichtlich ihrer Präzision bewertet und mit Literaturangaben verglichen. Variationsmöglichkeiten bei der Durchführung, die zu einer eingeschränkten Vergleichbarkeit führen können, werden diskutiert.**

BC 30 Allgemeines (Brauereibetriebskontrolle)

(Deskriptoren: Bier, Ringanalyse, Kohlendioxid.)

Descriptors: Beer, collaborative trial, carbon dioxide).

### 1 Einleitung

Die Konzentration an gelöstem Kohlendioxid ist ein wichtiges Qualitätsmerkmal bei der Herstellung von Bier. Kohlendioxid trägt maßgeblich zur Rezenz eines Bieres bei. Darüberhinaus fördert es die Schaumbildung und beeinflusst die Schwellenwerte von Aromastoffen des Bieres.

### 2 Methoden

Basis für die genaue Überprüfung des Kohlendioxid-Gehaltes in Bier ist eine präzise, zuverlässige und möglichst leicht zu handhabende Messmethode. Das Spektrum der möglichen Verfahren zur Messung des CO<sub>2</sub>-Gehaltes ist groß. Es reicht von bereits schon frühzeitig entwickelten Methoden wie Gravimetrie, Gasvolumetrie und Titrimetrie bis hin zu modernen Messmethoden wie Wärmeleitfähigkeit und Infrarot.

Heutzutage hat sich die manometrische Methode für die CO<sub>2</sub>-Messung im abgefüllten Bier etabliert und wird dementsprechend auch von nahezu allen bei den Doemens-Ringanalysen teilnehmenden Laboratorien angewandt. Ursache hierfür ist sicherlich auch die leichte und schnelle Handhabung moderner CO<sub>2</sub>-Analyse-Automaten.

Dem manometrischen Verfahren liegt die Gesetzmäßigkeit zugrunde, dass der Kopfdruck in einer Flasche (unter Berücksichtigung der Temperatur) ein Maß für das im Getränk enthaltene Kohlendioxid ist. Dies gilt unter der Voraussetzung, dass der Gleichgewichtszustand zwischen der Gasphase und der Flüssig-

keitsphase erreicht wird. Dieser Zustand wird entweder durch kräftiges manuelles Schütteln bis zur Konstanz der Manometeranzeige oder durch automatisches Überkopfschütteln in einer Flaschenschüttelmaschine erreicht. In Verbindung mit der Temperatur kann somit aus dem Gleichgewichtsdruck der CO<sub>2</sub>-Gehalt des Bieres errechnet werden.

Die Berechnung der CO<sub>2</sub>-Konzentration in Bier erfolgt in der Regel nach der sogenannten Haffmans-Formel:

$$CO_2 [GG\%] = (p + 1,013) \cdot e^{\left[ \frac{-10,73797 \cdot t + 2617,25}{t - 273,15} \right]}$$

wobei:  $p$  = Überdruck in bar  
 $t$  = Temperatur in °C

Da die bereits in der Flasche vorhandene Luft nicht berücksichtigt wird, erhält man normalerweise etwas zu hohe Ergebnisse. Um dies auszugleichen, kann nach dem Anstechen der Flasche (also noch vor dem Schütteln) der bereits in der Flasche befindliche Druck durch kurzes Öffnen des Druckablasshahns auf Atmosphärendruck abgelassen werden und nach dem Schließen des Hahns durch Schütteln der Gleichgewichtsdruck herbeigeführt werden. Durch dieses sogenannte „Sniften“ wird die Beeinflussung von Luft ausgeschlossen, andererseits entweicht jedoch bereits ein geringer Teil des Kohlendioxids aus der Flasche.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

Die Kohlendioxid-Bestimmung wurde bei insgesamt 17 Ringanalysendurchgängen mit insgesamt 69 unterschiedlichen Bieren durchgeführt. Zur Überprüfung der Präzision des manometrischen Verfahrens wurden bei jedem Ringanalysendurchgang die statistischen Parameter Wiederholstandardabweichung  $s_w$ , Wiederholbarkeit  $r$ , Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  sowie die Vergleichbarkeit  $R$  ermittelt (zur Definition dieser statistischen Werte siehe (1)). In der Literatur finden sich bislang nur wenige Angaben über die Präzision der manometrischen Kohlendioxid-Bestimmung. Diese sind in Tabelle 1 gegen die Ergebnisse der Doemens-Ringanalysen aufgetragen. Wie diese Tabelle zeigt, finden alle Autoren Ergebnisse, die sich in einem ähnlichen Größenbereich bewegen.

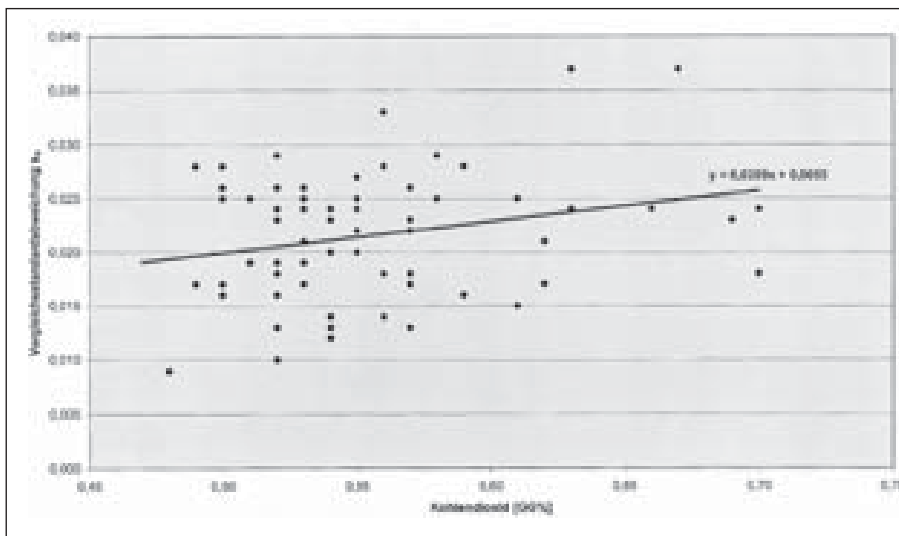
**Tabelle 1** Statistische Daten zur Präzision der Manometrischen Kohlendioxid-Bestimmung

	Doemens-Ringanalyse <sup>a</sup>	MEBAK (2)	Anger et al. (3) <sup>b</sup>	Enari et al. (4) <sup>c</sup>
Wiederholstandardabweichung $s_f$	0.004		0.006	0.009
Wiederholbarkeit $r$	0.01			
Vergleichsstandardabweichung $s_R$	0.022	0.05		0.027
Vergleichbarkeit $R$	0.06			

<sup>a</sup> Mittelwerte aus 17 Ringanalysendurchgängen mit insgesamt 69 unterschiedlichen Bieren

<sup>b</sup> Pils in 0,33-l-Vichyflasche, 10 Messwerte (umgerechnet von g/l auf GG%)

<sup>c</sup> 1 Biersorte, untersucht von 12 verschiedenen Laboratorien (umgerechnet von Vol% in GG%)

**Abb. 1** Abhängigkeit der Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  vom Kohlendioxid-Gehalt

Aufgrund der großen Anzahl von Ringanalysendurchgängen und der hierbei untersuchten Biere sind die dabei gewonnenen Daten statistisch gut abgesichert und erlauben darüber hinaus auch die Beantwortung der Fragestellung, ob die Streuung der Messwerte vom absoluten Kohlendioxid-Gehalt im Bier abhängt. Zur Beantwortung dieser Frage wurde in Abbildung 1 die bei insgesamt 69 Bierproben ermittelte Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  gegen den Kohlendioxid-Gehalt des Bieres aufgetragen. Die aus diesen Daten errechnete Regressionsgerade lässt mit zunehmendem  $\text{CO}_2$ -Gehalt eine leichte Erhöhung der Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  erkennen. Da diese Steigung mit 0,0289 sehr gering verläuft, ist für die Praxis die Angabe einer absoluten Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  ( $s_R = 0,022$ ) ausreichend.

Wie sehr die Geometrie des Messkopfes Einfluss auf das Messergebnis nimmt, zeigt Tabelle 2. Ein Ringanalysenteilnehmer mit einem neuen, dosentauglichen  $\text{CO}_2$ -Messgerät wies trotz Überprüfung seines Manometers bei den Ringanalysendurchgängen deutliche Abweichungen zum Mittelwert aller Teilnehmer auf, die vor allem bei stark kohlenstoffhaltigen Bieren (Weißbieren) so gravierend waren, dass die Messwerte außerhalb der Vergleichbarkeit  $R$  lagen. Stets wurden dabei zu hohe  $\text{CO}_2$ -Ergebnisse ermittelt. Bei der Ursachenerforschung stellte sich heraus, dass die neuartige Geometrie des Messkopfes diese Diskrepanz verursachte. Beim Schließen des Deckels der Messgeräte durchsticht ein Hohlhorn den Flaschenverschluss und der Temperatursensor taucht in das Getränk ein. Während beim Anstechen herkömmlicher

**Tabelle 2** Diskrepanzen durch unterschiedliche Messköpfe

	Weizenbier (Messung ohne Snift)		Weizenbier (Messung mit Snift)	
	Messkopf (nur für Flaschen geeignet)	Neuer Messkopf (für Flaschen u. Dosen)	Messkopf (nur für Flaschen geeignet)	Neuer Messkopf (für Flaschen u. Dosen)
1. Messung	0.688	0.731	0.700	0.691
2. Messung	0.709	0.754	0.703	0.703
3. Messung	0.698	0.771	0.702	0.698
4. Messung	0.694	0.751		
<b>Mittelwert</b>	<b>0.70</b>	<b>0.75</b>	<b>0.70</b>	<b>0.70</b>
$s_f$	0.009	0.016	0.002	0.006

Messgeräte stets ein kurzes „Zischen“ zu vernehmen ist, bei welchem der in der Flasche befindliche Kopfdruck teilweise entweicht, dichtet der neue Messkopf bereits vor dem Anstich den Flaschenverschluss vollständig ab, so dass keinerlei Druck entweichen kann. Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, erhält man hierdurch einen CO<sub>2</sub>-Messwert, der um 0,05 GG% über dem Wert liegt, der mit einem herkömmlichen Messgerät ermittelt wird. Die bei diesem Versuch ermittelte Diskrepanz liegt somit bereits in der Größenordnung der Vergleichbarkeit (R = 0,06). Eliminieren lässt sich diese Abweichung, indem man stets „sniftet“, d.h. den anfangs bereits in der Flasche vorhandenen Druck ablässt und anschließend durch Schütteln den Gleichgewichtsdruck herbeiführt. Tabelle 2 zeigt, dass hierdurch der Einfluss des unterschiedlichen Abdichtens ausgeschlossen wird. Seit Bekanntwerden dieser Tatsache wurde bei den Ringanalysendurchgängen des Doemens-Technikums die Vorgabe eingeführt, vor der Messung zu „sniften“. Dies führt bei der statistischen Auswertung zu einer besseren Vergleichbarkeit der Messwerte. Dies sollte in der neuen Auflage der MEBAK-Bände berücksichtigt werden. Derzeit wird lediglich auf die Möglichkeit des Sniftens hingewiesen, ohne dies beim Ergebnis berücksichtigen zu müssen (2). Eine Angabe des CO<sub>2</sub>-Gehaltes ohne Hinweis auf das Sniften ist jedoch für einen interlaboriellen Messwert-Vergleich nutzlos.

#### 4 Zusammenfassung

Die Kohlendioxid-Bestimmung mittels manometrischen Verfahren hat sich durch ihre leichte Handhabung und schnelle Ermittlung der Messergebnisse als allseits anerkannte und vielfach benutzte Analysenmethode etabliert. Die Wiederholbarkeit dieser Methode liegt bei r = 0,01, die Vergleichbarkeit bei R = 0,06. Um die CO<sub>2</sub>-Messergebnisse verschiedener Laboratorien miteinander vergleichen zu können, müssen jedoch mehrere Vorgaben berücksichtigt werden, wie beispielsweise unterschiedliche Vorgehensweise vor dem Schütteln (sogenanntes „Sniften“) bzw. unterschiedliche Geometrie der Messköpfe und dadurch bedingtes unterschiedliches Abdichten der Flaschenmündung. Eine Berücksichtigung dieser Tatsache in der MEBAK wird empfohlen.

#### 5 Summary

**Schropp, P., and Stempf, W.: Evaluation of analytical quality parameters for beer**—results of the Doemens beer ring analysis, Part III: carbon dioxide — Monatsschrift für Brauwissenschaft 54, No. 11/12, 242 – 244, 2001

##### BC 30 General (analysis method)

Manometric determination of the carbon dioxide has been applied to 17 ring analysis procedures with a total of 69 different beers. The measured results were assessed for their accuracy and compared with details provided in literature. Discussed are possible variations in implementation which could lead to restricted comparison.

**Schropp, P., et Stempf, W.: Evaluation des paramètres analytiques pour la bière**—Résultats des tests interlaboratoires de la bière de Doemens, III<sup>ème</sup> partie : Anhydride carbonique — Monatsschrift für Brauwissenschaft 54, No. 11/12, 242 – 244, 2001

##### BC 30 Généralités (Contrôles de fabrication en brasserie)

On a appliqué la détermination manométrique de l'anhydride carbonique pour 17 tests interlaboratoires sur 69 bières différentes. Les résultats des mesures ont été évalués quant à leur précision et comparés aux données de la littérature. Les possibilités de variations pour cette application pouvant conduire à une comparaison réduite sont discutés.

#### 6 Literatur

1. Schropp, P., und Stempf, W.: Beurteilung analytischer Qualitätsparameter bei Bier, Teil I., Monatsschrift für Brauwissenschaft 54, 119 – 126, 2001.
2. Brautechnische Analysenmethoden der MEBAK, Band II, 3. Auflage, 1993, Kap. 2.35.1.2 Schnellbestimmung des Kohlendioxids im Flaschenbier nach Stadler und Zeller.
3. Anger, H.-M., und Steinfurth, R.: Neues CO<sub>2</sub>-Meßgerät für das Brauereilabor, Brauwelt 134, Nr. 10/11, 420 – 1994.
4. Enari, T.-M., und Pajunen E., Bestimmung von Kohlendioxid im Bier. Brauwissenschaft 31, Nr. 4, 101 – 102, 1978.

(Manuskripteingang: 17. 8. 2001)