

**VERORDNUNG (EG) Nr. 822/97 DER KOMMISSION**  
**vom 6. Mai 1997**  
**zur Änderung der Verordnung (EWG) Nr. 2676/90 zur Festlegung gemeinsamer**  
**Analysemethoden für den Weinsektor**

DIE KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN  
GEMEINSCHAFTEN —

gestützt auf den Vertrag zur Gründung der Europäischen  
Gemeinschaft,

gestützt auf die Verordnung (EWG) Nr. 822/87 des Rates  
vom 16. März 1987 über die gemeinsame Marktorganisa-  
tion für Wein<sup>(1)</sup>, zuletzt geändert durch die Verordnung  
(EG) Nr. 536/97<sup>(2)</sup>, insbesondere auf Artikel 74,

in Erwägung nachstehender Gründe:

In der Verordnung (EWG) Nr. 2676/90 der Kommis-  
sion<sup>(3)</sup>, zuletzt geändert durch die Verordnung (EG) Nr.  
69/96<sup>(4)</sup>, sind diese Analysemethoden im Anhang  
beschrieben. Eine Analysemethode des Verhältnisses der  
Isotope <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O im Wasser des Weins ist nach interna-  
tional anerkannten Kriterien entwickelt und validiert  
worden. Die Anwendung dieser Methode kann eine  
bessere Kontrolle der Echtheit der Weine und anderen  
Weinbauerzeugnisse gewährleisten. Die Beschreibung

dieser neuen Methode ist vom Internationalen Weinamt  
angenommen worden. Es empfiehlt sich demnach, sie in  
die gegenständliche Verordnung aufzunehmen.

Die in dieser Verordnung vorgesehenen Maßnahmen  
entsprechen der Stellungnahme des Verwaltungsaus-  
schusses für Wein —

HAT FOLGENDE VERORDNUNG ERLASSEN:

*Artikel 1*

Der Anhang der Verordnung (EWG) Nr. 2676/90 wird  
durch Kapitel 43 im Anhang dieser Verordnung ergänzt.

*Artikel 2*

Diese Verordnung tritt am siebten Tag nach ihrer Veröf-  
fentlichung im *Amtsblatt der Europäischen Gemein-  
schaften* in Kraft.

Diese Verordnung ist in allen ihren Teilen verbindlich und gilt unmittelbar in jedem  
Mitgliedstaat.

Brüssel, den 6. Mai 1997

*Für die Kommission*

Franz FISCHLER

*Mitglied der Kommission*

<sup>(1)</sup> ABl. Nr. L 84 vom 27. 3. 1987, S. 1.

<sup>(2)</sup> ABl. Nr. L 83 vom 25. 3. 1997, S. 5.

<sup>(3)</sup> ABl. Nr. L 272 vom 3. 10. 1990, S. 1.

<sup>(4)</sup> ABl. Nr. L 14 vom 19. 1. 1996, S. 13.

## ANHANG

43. BESTIMMUNG DES VERHÄLTNISSSES DER ISOTOPE  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  IM WASSER DES WEINS

## I. BESCHREIBUNG DER METHODE

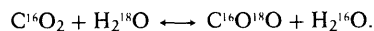
## 1. Zweck der Methode

Mit dieser Methode soll das Verhältnis der Isotope  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  in Wasser unterschiedlichen Ursprungs gemessen werden. Das Verhältnis der Isotope  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  kann als Abweichung  $\delta$  ‰ gegenüber dem Wert des Isotopenverhältnisses des internationalen Standards V.SMOW ausgedrückt werden:

$$\delta_i [\text{‰}] = \left[ \frac{R_i}{R_{\text{SMOW}}} - 1 \right] \times 1000.$$

## 2. Prinzip

Das Verhältnis der Isotope  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  wird durch Massenspektrometrie des Isotopenverhältnisses (SMRI) aus den Ionenströmen  $m/z$  46 ( $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ) und  $m/z$  44 ( $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ) bestimmt, die durch Kohlendioxid produziert werden, das nach Austausch mit dem Wasser des Weins nach folgender Reaktion gewonnen wird:



Das Kohlendioxid der Gasphase wird für die Analyse verwendet.

## 3. Reagenzien:

- Kohlendioxid für die Analyse,
- SMOW (Standard Mean Ocean Water),
- GISP (Greenland Ice Sheet Precipitation),
- SLAP (Standard Light Arctic Precipitation),
- Standardwasser, das dem Labor eigen ist und gegenüber den Standardproben der Internationalen Atomenergie-Organisation in Wien (IAEO) genauestens geeicht wurde.

## 4. Laborausüstung

- Massenspektrometer für Isotopenverhältnisse mit einer internen Wiederholbarkeit von 0,05 ‰,
- dreifacher Kollektor für die gleichzeitige Aufzeichnung der Ionen  $m/z$  44, 45 und 46 oder, falls nicht vorhanden, doppelter Kollektor zum Messen der Ionen  $m/z$  44 und 46,
- thermostatisch geregeltes System ( $\pm 0,5^\circ\text{C}$ ) zur Durchführung der Äquilibration zwischen  $\text{CO}_2$  und dem Wasser des Weins,
- Vakuumpumpe, die einen Innendruck von 0,13 Pa erreichen kann,
- Probenphiolen mit einem Volumen von 15 ml und einem dazugehörigen Kapillarröhrchen mit einem Innendurchmesser von 0,015 mm,
- Eppendorf-Pipette mit Wegwerf-Trichter aus Plastik.

## 5. Experimentelle Messungen

## 5.1. Manuelle Methode

Verfahren bei der Äquilibrationmethode

Einführung der Probe

- Auf die Eppendorf-Pipette mit festem Volumen von 1,5 ml wird ein Trichter gesetzt, und die zu analysierende Flüssigkeit wird anhand der Pipette in einen Kolben gegeben. Anschließend wird der Kolbenhals mit Silikonfett eingerieben und der Kolben am Ventil befestigt, wobei überprüft werden muß, daß dieses ordnungsgemäß geschlossen ist.
- Der Vorhang wird bei jedem Kolben der Arbeitsplattform wiederholt, wobei das Standardwasser des Labors in einen der Kolben eingefüllt wird.

Entgasen der Plattform

Die beiden Plattformen werden mit Flüssigstickstoff gekühlt; anschließend wird das gesamte System bis zu 0,1 mm Hg gespült, indem die Ventile geöffnet werden.

Danach werden die Ventile wieder geschlossen und läßt man die Vorrichtung sich wieder erwärmen. Der Entgasungszyklus wird wiederholt, bis keine Druckschwankungen mehr auftreten.

### Äquilibrierung des Wassers und des CO<sub>2</sub>

Die Arbeitsplattform wird auf  $-70\text{ °C}$  gekühlt (Mischung von Flüssigstickstoff und Alkohol), um das Wasser zu gefrieren; dann wird ein Vakuum um die Vorrichtung gebildet. Nach Stabilisierung des Vakuums wird die Plattform anhand des Ventils isoliert und wird das Einleitungssystem des CO<sub>2</sub> gespült. Das gasförmige CO<sub>2</sub> wird in die Arbeitsplattform eingeleitet, und nachdem sie vom Rest des Systems isoliert wurde, wird die Plattform 12 Stunden lang (eine Nacht) in das thermostatisch auf  $25\text{ °C}$  ( $\pm 0,5\text{ °C}$ ) geregelte Bad eingetaucht. Um die für die Äquilibrierung erforderliche Zeit zu optimieren, wird geraten, die Proben am Ende des Tages vorzubereiten und die Nacht für die Einstellung des Gleichgewichts zu nutzen.

### Übertragung des ausgetauschten CO<sub>2</sub> in die Meßzellen

Ein Probenhalter, der soviel Meßzellen wie ausgetauschtes CO<sub>2</sub> enthaltende Kolben trägt, wird an das Vakuumsystem neben der Arbeitsplattform angesetzt. Die leeren Zellen werden sorgfältig gespült und die in den Kolben enthaltenen ausgetauschten Gase werden hintereinander in die mit Flüssigstickstoff gekühlten Meßzellen übertragen. Anschließend läßt man die Meßzellen sich wieder auf Raumtemperatur erwärmen.

#### 5.2. Verwendung eines automatischen Austauschapparats

Zur Durchführung der Äquilibrierung werden die Probephiole entweder mit 2 ml Wein oder 2 ml Wasser (Arbeitsreferenz des Labors) gefüllt und auf  $-18\text{ °C}$  gekühlt. Die Probenhalter, die die gefrorenen Erzeugnisse enthalten, werden an das Äquilibrierungssystem angepaßt, und nachdem im System ein Vakuum gebildet wurde, wird das Kohlendioxid mit einem Druck von 800 hPa eingeleitet.

Das Gleichgewicht wird erreicht bei einer Temperatur von  $22 \pm 0,5\text{ °C}$  nach einer Mindestdauer von 5 Stunden und bei gemäßigttem Schütteln. Da die Äquilibrierungsdauer von der Geometrie der Phiole abhängt, muß zunächst die Optimaldauer für das verwendete System festgestellt werden.

Das in den Phiole enthaltene Kohlendioxid wird anschließend anhand eines Kapillarröhrchens in die Einbringungskammer des Massenspektrometers eingeführt, und die Messung erfolgt nach einem für jeden Apparatyp eigenen Protokoll.

#### 6. Berechnung und Angabe der Ergebnisse

Die relative Differenz  $\delta'$  des Intensitätsverhältnisses der Ionen  $m/z$  46 und 44 ( $I_{46}/I_{44}$ ) zwischen der Stichprobe und dem Standard wird ausgedrückt in ‰ anhand folgender Relation:

$$\delta' \text{ Probe} = \left[ \frac{(I_{46}/I_{44}) \text{ Probe}}{(I_{46}/I_{44}) \text{ Referenz}} - 1 \right] \times 1\,000$$

Der Gehalt der Stichprobe an <sup>18</sup>O im Verhältnis zum Standard V.SMOW auf der Skala V.SMOW-SLAP wird durch folgende Relation ausgedrückt:

$$\delta'^{18}\text{O} = \left[ \frac{\delta' \text{ Probe} - \delta' \text{ SMOW}}{\delta' \text{ SMOW} - \delta' \text{ SLAP}} \right] \times 55,5$$

Der akzeptierte Wert für das Wasser des SLAP beträgt  $-55,5\text{ ‰}$  gegenüber dem V.SMOW. Das Isotopenverhältnis des Standards muß nach jeder Reihe von zehn Messungen bei unbekanntem Stichproben festgelegt werden.

#### 7. Verlässlichkeit:

- Die Wiederholbarkeit (r) beträgt  $0,24\text{ ‰}$
- Die Vergleichbarkeit (R) beträgt  $0,50\text{ ‰}$ .