

Der prickelnde Schaum des Champagners

Michèle Vignes-Adler*

Champagner · Hefe-Glycoproteine · Nichtklassische Keimbildung · Oberflächenchemie · Schaum

„On le mérite en cas de victoire, en cas de défaite on en a besoin“, „Nach dem Sieg verdienst Du ihn, nach der Niederlage brauchst Du ihn“

Napoléon Bonaparte

Champagner ist unwiderruflich mit dem Namen Dom Pérignon (1639–1715) verbunden, von dem die „method champenoise“ stammt.^[1] Durch Verschneiden dreier Weine (Pinot Noir, Pinot Meunier und Chardonnay) in einem Fass erhielt er einen geschmacklosen „Basiswein“, den er, mit Zucker und Hefe versetzt, für einen zweiten alkoholischen Gärungsprozess in fest verschlossene Flaschen abfüllte, um mehr Alkohol und Kohlendioxid zu erzeugen. Diese zweite Gärung, genannt „prise de mousse“, dauert ungefähr sechs Wochen und ist für den prickelnden Schaum des Champagners verantwortlich. Die anschließende lange Lagerung über dem Trub (dem Bodensatz toter oder sedimentierter Hefe) gibt dem Champagner sein Aroma und Bouquet. Nach Abschöpfen des Trub ist der Wein weiß, wasserklar und perlend, und ein Symbol für Fröhlichkeit und Erfolg, hoch geschätzt zur Feier besonderer Anlässe.

Der Prozess der Champagnerherstellung hat über die Jahrhunderte hinweg von technologischen Neuerungen profitiert. Die Qualität der Glasflaschen verbesserte sich eher zufällig, als infolge der Holzknappeit in England, verursacht durch den Bau von Kriegsschiffen, die Glasöfen mit Kohle anstatt Holz befeuert wurden. Die höheren Temperaturen führten zu einem Flaschenglas, das sehr viel bruchfester war. Jakobspilger brachten Korken aus Galizien mit, die aus der Rinde der Korkeiche gemacht waren und die Flaschen in der zweiten Gärung und der Lagerung fest verschlossen. Diese stabilen und fest verschlossenen Flaschen konnten den hohen Drücken durch das entwickelte Kohlendioxid standhalten. Tellier erfand die Ammoniak-Kältemaschine, die für das Abschöpfen des Trub benutzt wird.

Seit dieser Zeit haben Champagner-Macher die landwirtschaftlichen, önologischen und biochemischen Aspekte von Trauben, Hefestämmen und der Milchsäuregärung, um nur einige zu nennen, erforscht. Die für den Konsumenten wichtigste sensorische Eigenschaft des Champagners ist aber ohne Frage das Perlen und der prickelnde Schaum. Gleich nach dem Eingießen des Weins in den Kelch sollte der

Schaum in wenigen Sekunden zusammenfallen, bis er als ein Bündel von Bläschen auf der Oberfläche des Weins zurückbleibt (Abbildung 1 a,b). In der Mitte des Bündels entsteht dann ein Loch, das sich rasch ausbreitet und einen Kragen von Bläschen auf der Oberfläche hinterlässt, der durch Schnüre von Bläschen gespeist wird, die irgendwo an der inneren Wandung des Glases entstehen. Zum vollständigen Genuss sollte das Perlen so lange andauern wie die Konversation über die begangene Feierlichkeit.

In diesem Zusammenhang begann die Firma Moët & Chandon, das Aussehen des Schaums und das Entstehen der Perlung zu erforschen. Folgende Fragen sollten geklärt werden:

- Wie kann das Schaumbildungsverhalten des Champagners systematisch untersucht werden?
- Warum perlt Champagner aus ein und derselben Flasche im einen Glas gut und in einem anderen nicht?
- Warum unterscheidet sich das Aussehen des Champagnerschaums von Bier-, Mineralwasser- oder Limonadenschaum?
- Welche der chemischen Verbindungen im Champagner sind schaumaktiv?
- Was ist der Ursprung der dramatischen, schlagartigen Perlung („gushing“), die beim Abfüllen des Champagners auf dem Flaschenband auftreten kann?

Um diese Fragen zu beantworten, wurden verschiedene Studien der Oberflächeneigenschaften, der Bläschen und des Schaums des Champagners durchgeführt. Das oberste Ziel war es, die auf unterschiedlichen Skalen gewonnenen Informationen miteinander in Beziehung setzen zu können. Experimente wurden mit Champagnern, Basisweinen und Modell-Lösungen der Basisweine durchgeführt.

Der Wein der Champagne ist eine säurereiche wässrig-alkoholische Lösung, die einige wenige g L⁻¹ Glycerin, Wein- und Äpfel- oder Milchsäuren, Aminosäuren sowie, in geringeren Konzentrationen, mineralische Ionen, organische Verbindungen und z. B. Proteine, Glycoproteine, Polysaccharide, Polyphenole und flüchtige aromatische Substanzen enthält. Der typische pH-Wert liegt bei 3.0–3.2 und die Ionenstärke bei 0.02 M. Der Wein ist mit Kohlendioxid übersättigt, dessen Partialdruck im Flaschenhals 7 atm bei 20 °C beträgt. Im thermodynamischen Gleichgewicht folgt die Konzentration im Wein einem empirischen Henry-Gesetz $P_{\text{CO}_2} = K[\text{CO}_2]$, wobei K von der Temperatur sowie den Zucker- und Ethanolkonzentrationen im Wein abhängt.^[3]

[*] Dr. M. Vignes-Adler
University of Paris-Est, 5 boulevard Descartes, F-77454 Marne la Vallée Cedex 2 (France)
E-Mail: michele.adler@univ-mlv.fr

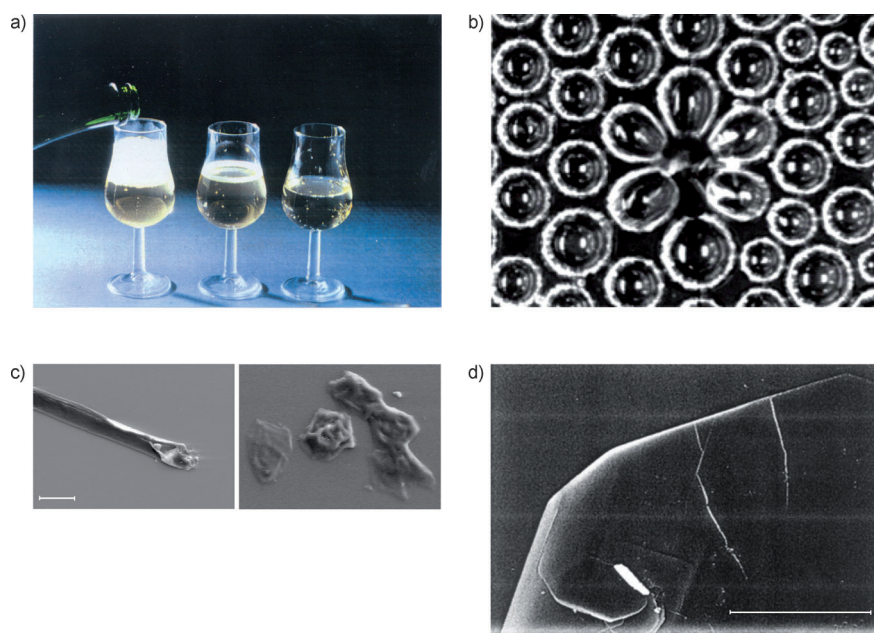


Abbildung 1. a) Befüllen eines Glases (Bildnachweis: Moët & Chandon). b) Blick von oben auf ein Bündel von Bläschen; zu erkennen ist ein Loch, das von einem geplatzten Bläschen zurückgelassen wurde.^[2] c) TEM-Bilder einer Faser, die nach dem Trockenreiben des Glases an der Glasinnenseite zurückgeblieben ist (links), und von einer kalkhaltigen Erhebung an einer Glaswandung, die durch hartes Wasser erzeugt wurde (rechts). Skalierung: 20 μm . d) Risse in einem großen Calciumcarbonatkristall, der während der Lagerung der Weinflasche entstanden ist. Skalierung: 20 μm .

Beim Entkorken und Ausgießen des Champagners in das Glas sinkt der CO_2 -Druck schlagartig auf 1 atm, und um das thermodynamische Gleichgewicht wiederherzustellen, entgast der Champagner. Der unmittelbar beim Entkorken gebildete Schaum ist hauptsächlich auf die CO_2 -Moleküle im Flaschenhals zurückzuführen. Das Entgasen des Weins geschieht durch Diffusion gelöster CO_2 -Moleküle aus der Lösung heraus, 20 % entweichen durch das Perlen.^[4] Das Perlen setzt ein, wenn Bläschen mit einem Radius größer als ein kritischer Wert nukleieren. Der kritische Wert hängt von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit und der Übersättigung mit Gas ab. Tatsächlich ist Champagner nur schwach mit CO_2 übersättigt, sodass keine spontane Bläschen-Nukleation, weder homogene noch heterogene, auftritt; ein solcher spontaner Prozess würde eine unrealistische Übersättigung erfordern (1000 atm).^[5] Eine einfache thermodynamische Rechnung zeigt, dass Bläschen nur an langen und schmalen, präexistierenden metastabilen Gaskavitäten nukleieren können, deren Krümmungsradius größer ist als der Nukleationswert von 0,15 μm in Champagner.^[6] 1996 entdeckten Robillard und Lehuédé, dass die Stellen der Bläschenbildung entweder Fasern oder kalkhaltige Protuberanzen sind (Abbildung 1c).^[7] Durch Reinigen mit Säure in einem staubfreien Reinraumlabor konnte die Bläschenbildung unterdrückt werden. Dies erklärt, weshalb Champagner in manchen Gläsern, die vermutlich eine molekular glatte Oberfläche haben, nicht perlt.

Schäume werden durch zwei Prozesse destabilisiert: 1) Reifung; dies ist der Prozess, bei dem kleinere Bläschen aufgrund ihres höheren Kapillardrucks (Laplace-Gesetz) von größeren Bläschen aufgesaugt werden. 2) Reißen des Bläschenfilms, verursacht durch eine lokale Verdünnung des

Films aufgrund ungenügender Mengen darauf adsorbierter Substanzen.

Die Reifung kann durch Zugabe einer sehr kleinen Menge eines unlöslichen Gases verhindert werden. Silikonteilchen aus Lippenstift und fetthaltige Teilchen aus Sahnetörtchen sind Schaumkiller: Sie breiten sich auf dem Film aus und reißen dabei Flüssigkeit des Films mit sich, wodurch der Film lokal ausdünn und nicht ausbalancierte attraktive intermolekulare Van-der-Waals-Kräfte zum Reißen des Films führen. Umgekehrt kann die Stabilität des Schaums durch oberflächenaktive Makromoleküle positiv modifiziert werden. Mithilfe einer Perlungsmethode untersuchten Malvy et al.^[8] die Schäumbarkeit und Schaumigkeit von Mischungen von Champagner mit unterschiedlichen Gehalten seines Ultrafiltrats und Ultrakonzentrats, die durch Pressen des Champagners durch ein Molekularsieb erhalten wurden ($\text{MWCO} = 10 \text{ kDa}$). Je mehr ultrafiltrierter Wein die Mischung enthält, desto weniger oberflächenaktive Verbindungen sind darin enthalten und desto geringer ist die Schaumigkeit und umgekehrt. Senée et al. konnten außerdem zeigen, dass die Schaumparameter der Weine vom Jahrgang abhängen.^[9]

Manche der im Champagner enthaltenen Substanzen sind selbst oberflächenaktiv, z. B. Proteine, Glycoproteine und Ester, oder werden es durch Assoziation mit anderen Substanzen (Polysaccharide assoziieren beispielsweise mit Proteinen). Allerdings zeigten Liger-Belair et al., dass diese Substanzen nur in kleinen Mengen vorhanden sind. Die Autoren untersuchten in dieser Studie die Geschwindigkeit eines Bläschens, das an den aufsteigenden CO_2 -Molekülen in Gläsern mit Champagner oder Bier wächst.^[10] In Champagner

folgt die Geschwindigkeit einem Hadamard-Rybczynski-Gesetz, in Bier jedoch einem Stokes-Gesetz. Dieses Ergebnis bedeutet, dass sich das Bläschen in Champagner wie eine freie Blase ohne adsorbiertes Material verhält; genauer gesagt ist die Wachstumsgeschwindigkeit der Bläschenoberfläche größer als die Geschwindigkeit der Adsorption des oberflächenaktiven Materials an die Bläschenoberfläche. Bierbläschen haben dagegen viel Material an ihren Oberflächen absorbiert, was die Bläschen verfestigt und den Schaum stabilisiert.

Um die Wirkung der oberflächenaktiven Verbindungen zu analysieren, untersuchten Senée et al. durch optische Mikointerferometrie die Drainage des über einem Bläschen an der Oberfläche von Basisweinen gebildeten Films (Abbildung 2).^[9] Bei einer Filmdicke von ungefähr 100 nm erscheinen kleine Aggregate in Form von kleinen schwarzen Punkten im Film. Die Beweglichkeit und das Wachstum der Aggregate sind drastisch vom Jahrgang des Basisweins abhängig. Beim 1990er Jahrgang (Abbildung 2) ordnen sich die Aggregate zu regelmäßigen Mustern an, die den Filmen ein körniges Aussehen geben. Beim 1994er Jahrgang bewegen sich die Aggregate im Film und bilden dendritische Muster, wie sie für die Bildung zweidimensionaler Aggregate typisch sind. Im verschlossenen Behälter reißen die Filme nicht, während ähnliche Filme, die aus einfachen wässrig-alkoholischen Lösungen gebildet wurden, in weniger als 6 s reißen. Im geöffneten Behälter reißen die Filme der 1990er und 1994er Basisweine in 25 s bzw. 50 s. Die Filmdicken im Gleichgewicht unterscheiden sich ebenfalls nach Jahrgang: 16 nm beim 1990er und 35 nm beim 1994er Wein. Unterschiede in der Gleichgewichtsfilmdicke werden dem unterschiedlichen Verhalten der Aggregate im Film zugeschrieben. Es sollte betont werden, dass im Flüssigkeitsvolumen keine Aggregate vorhanden sind. Senée et al. wiederholten die Experimente in Modellstudien mit wässrig-alkoholischen Lösungen von

Hefe-Glycoproteinen (YGP), die die häufigsten Makromoleküle im Champagnerschaum sind,^[11] bei gleichem Alkoholgehalt, pH-Wert und Ionenstärke wie typischer Basiswein.^[9] Bemerkenswerterweise zeigen Filme einer alkoholischen Lösung von 3 mgL⁻¹ YGP das gleiche Drainageverhalten wie der 1990er Wein, mit der Bildung regulär angeordneter Muster. Die allgemeinen Schaumparameter sind ebenfalls gleich.

Zu beachten ist, dass die Oberflächenspannung der Basisweine nur 2 mNm⁻¹ niedriger ist als die einer wässrig-alkoholischen Lösung des gleichen Alkoholgehalts (ca. 48.5 mNm⁻¹). Das bedeutet, dass die Werte in erster Linie durch den Alkohol zustandekommen. Eine Analyse der Oberflächenspannungen von YGP-Lösungen mit und ohne Alkohol führt zu dem Schluss, dass es im Adsorptionsprozess eine Konkurrenz zwischen den Ethanolmolekülen und den YGP-Makromolekülen gibt und der Alkohol die YGP-Adsorption behindert.

Des Weiteren wurde versucht, die Herkunft der Aggregate zu identifizieren. Es ist unwahrscheinlich, dass sie aus Proteinen bestehen. Proteine werden durch Ethanol stark denaturiert, insbesondere am isoelektrischen Punkt des Proteins, wo die ionischen Kräfte schwach sind. Die Wirkung des Ethanols besteht vor allem darin, die hydrophoben Bindungen zu schwächen und die hydrophoben Seitenketten im denaturierten Zustand dem Ethanol auszusetzen.^[12] Die Adsorptionsfähigkeit des Proteins wird in Gegenwart des Ethanols merklich modifiziert. Es ist wahrscheinlich, dass Proteine in der Flasche ausgefällt und mit dem Bodensatz entfernt werden. Bei Glycoproteinen sieht die Situation anders aus. YGPs sind Gemische von Mannoproteinen und Glucanen, ihr Zuckeranteil ist über 90 %, und die Molekulargewichte reichen von 40 kDa bis über 100 kDa. YGPs werden während der alkoholischen Gärung sowie auch durch Autolyse toter Hefezellen beim Altern des Champagners über dem Trub

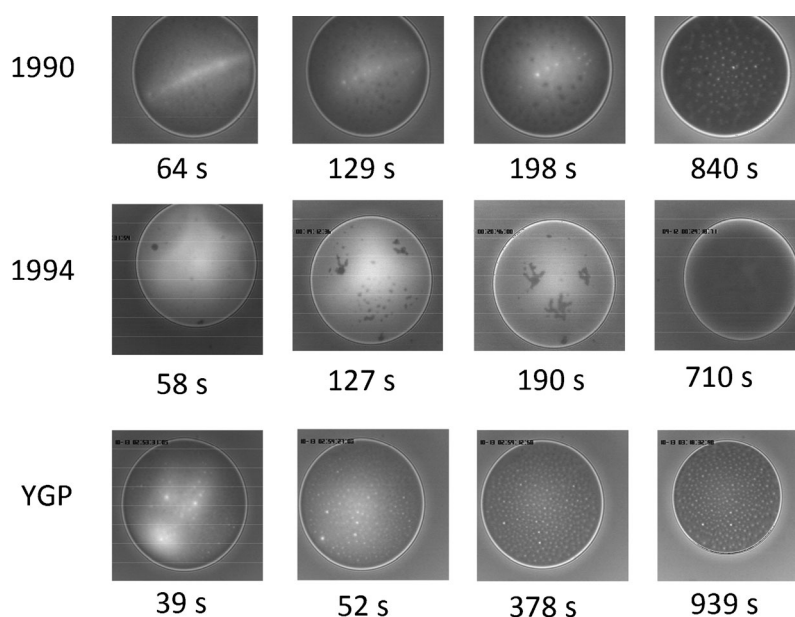


Abbildung 2. Blick von oben auf Flüssigkeitsfilme zweier Basisweine und einer Hefe-Glycoproteinlösung über einer Blase an der Weinoberfläche (die Experimente wurden Anfang 1996 durchgeführt).

gebildet.^[13] Die hydrophilen Kohlenhydrate schützen proteinische Einheiten gegen Denaturierung durch Ethanol und erhöhen deren Löslichkeit; das Ausmaß der Schützung ist in erster Näherung eine Funktion der Zahl der Hydroxygruppen. Es kann daher erwartet werden, dass die Wechselwirkungen zwischen Glycoproteinen und dem alkoholischen Lösungsmittel stark von der Qualität und dem Zuckergehalt der Glycoproteine, der mit dem Jahrgang wechselt, abhängen.

Die Aggregate sind sichtbar, wenn die Filmdicke auf einen Wert zwischen 50 nm und 100 nm sinkt. Dieser Wert ist vergleichbar oder kleiner als der hydrodynamische Durchmesser der YGPs in der Lösung (120 nm). Ein Film ist ein räumlich abgeschlossenes System, in dem die Brown'sche Bewegung gehindert ist. Beim Ausdünnen des Films werden die polymeren Zuckerketten zusammengepresst, und die YGP-Konzentration steigt. Diese Prozesse führen dazu, dass die Konzentration der Makromoleküle auf einen Grenzwert der Übersättigung steigt, an dem die spontane Ausfällung beginnt und flache Mikrogele mit einem Durchmesser von ungefähr 6 µm und einer Dicke von 15 nm gebildet werden. Die Gegenwart dieser Mikrogele verhindert oder verlangsamt das Ausdünnen der Filme (selbst wenn der Behälter offen ist), was die Lebensdauer der Filme und damit auch des Bläschens stabilisiert.

Auf Abfüllbändern für Magnumflaschen tritt vom Flaschenboden her gelegentlich eine schlagartige Perlung auf; das hierbei entstehende Schaumvolumen ist deutlich größer als die 6–8 cm³ Leerraum im Flaschenhals. Genauso wie beim Perlen im Glas ist ein bestehendes Gas in einem langen und schmalen Hohlraum mit niedriger Oberflächenenergie erforderlich, damit es bei der typischen CO₂-Sättigung im Champagner zur Perlung kommt. Einige wenige Bläschen sind nicht in der Lage, einen solchen heftigen Effekt zu erzeugen. Flaschen werden das ganze Jahr über produziert, aber nur während einer kurzen Phase befüllt. Während der Lagerung verändert sich das Flaschenglas, und seine innere Oberfläche nimmt eine weißliche Farbe an, die von der Bildung von Natrium- und Calciumcarbonatkristallen herrührt. Natriumcarbonat ist in Wasser löslich, Calciumcarbonat jedoch nur in sauren Lösungen wie Champagner. Valant^[14] beobachtete, dass große Kristalle von Calciumcarbonat aufgebrochen werden (Abbildung 1d). Die Risse können Luftblasen mit einem Krümmungsradius von 0.1 µm einlagern, der kleiner ist als der lokale kritische Radius der Keimbildung (0.5 µm). Beim Lösen der Natrium- und Calciumcarbonatkristalle erhöht sich die CO₂-Konzentration lokal, was zu einer ebenfalls lokalen Übersättigung und der Erniedrigung des Nukleationsradius führt. Der Ursprung der schlagartigen Schaumbildung ist daher eine chemisch bedingte, nichtklassische Heterokeimbildung.

Die Identifizierung der schaumaktiven Verbindungen im Wein war eine schwierige Aufgabe, vor allem weil Weine natürliche Produkte sind, deren Geschmack und Schaumungseigenschaften von vielen unkontrollierbaren äußeren Faktoren wie Sonnenschein und Niederschlag während der Weinblüte und -reife abhängen. Önologen neigen dazu, diese Feinheiten hinter dem Konzept des „Jahrgangs“ zu verstecken und die Weinqualität lediglich anhand von Verkostungen zu bewerten. Alle Basisweine des Champagners haben im Wesentlichen die gleichen Alkoholkonzentrationen, pH-Werte und Ionenstärken. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Jahrgängen werden hauptsächlich von den in mikroskopischen Mengen vorhandenen Substanzen verursacht, z. B. flüchtigen organischen Verbindungen, Proteinen, Glycoproteinen und Polyphenolen. Deren Qualität und Konzentration kann beträchtlich mit dem Jahrgang schwanken. Laborexperimente haben durch Aufklärung der Rolle der Hefe-Glycoproteine zu einem deutlich verbesserten Verständnis dieser Unterschiede geführt und eine Erklärung für die Tatsache geliefert, warum Champagnerschäume mit dem Jahrgang beträchtlich variieren können.

Eingegangen am 10. September 2012

Online veröffentlicht am 3. Dezember 2012

- [1] B. Duteurtre, *La Recherche* **1986**, 17, 1478–1489.
- [2] G. Liger-Belair, B. Robillard, M. Vignes-Adler, P. Jeandet, *C. R. Acad. Sci. Paris* **2001**, 775–780.
- [3] G. G. Agabalian, *Bull. O.I.V.* **1963**, 36, 703–714.
- [4] G. Liger-Belair, C. Cilindre, R. D. Gougeon, M. Lucio, I. Gebefügi, P. Jeandet, P. Schmitt-Koplin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, 106, 16545–16549.
- [5] S. F. Jones, G. M. Evans, K. P. Galvin, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1999**, 80, 27–50.
- [6] C. A. Ward, A. Balakrishna, F. C. Hopper, *Trans. ASME J. Basic Eng* **1970**, 92, 695–704.
- [7] B. Robillard, P. Lehuédé, *Pour la Science* **1996**, 229, 14.
- [8] J. Malvy, B. Robillard, B. Duteurtre, *Sci. Aliments* **1994**, 14, 87–98.
- [9] J. Senée, B. Robillard, M. Vignes-Adler, *Food Hydrocolloids* **1999**, 13, 15–26.
- [10] G. Liger-Belair, R. Marchal, B. Robillard, T. Dambrouck, A. Maujean, M. Vignes-Adler, P. Jeandet, *Langmuir* **2000**, 16, 1889–1895.
- [11] F. Brissonnet, A. Maujean, *Am. J. Enol. Viticult.* **1991**, 42, 97–102.
- [12] F. Franks in *Characterization of Proteins* (Hrsg.: F. Franks), Human Press Clifton, New Jersey, **1988**.
- [13] M. J. Leroy, M. Charpentier, B. Duteurtre, M. Feuillat, C. Charpentier, *Am. J. Enol. Vitic.* **1990**, 41, 21–28.
- [14] M. Valant, Dissertation, Université Marne-la-Vallée, Frankreich, **2005**.