

Toelichting resultaten ^{14}C onderzoek portwijn voor Bureau Publieke Werken

Door Mevr. Dr. Sanne W.L. Palstra, 23 november 2021

(aangepaste versie van 16 november 2021)



Het Centrum voor Isotopen Onderzoek (CIO) van de Rijksuniversiteit Groningen heeft in 2020/2021 van 20 Tawny portwijnen de leeftijd onderzocht op basis van koolstof-14 (^{14}C) metingen. Dit is gedaan om voor Bureau Publieke Werken te onderzoeken of de rijpingstijd die op het etiket van de fles staat vermeld klopt. In dit onderzoek zijn Tawny portwijnen met een rijpingstijd van 10 en 20 jaar onderzocht. Hierbij is voor alle portwijnen in eerste instantie alleen de ethanol-fractie onderzocht. Op basis van de meetresultaten is daarna besloten om voor een deel van de portwijnen ook de (rest)suikerfractie te onderzoeken.

Dit zijn de belangrijkste conclusies van het onderzoek:

- Op basis van de uitgevoerde ^{14}C metingen is duidelijk geworden, dat bij 14 van de 20 onderzochte Tawny portwijnen de leeftijd van de gebruikte ingrediënten afwijkt van de verwachte leeftijd. 4 van de portwijnen zijn ouder dan verwacht en 10 zijn er jonger.
- Van de 13 Tawny portwijnen waarbij de ethanol- en de suiker-fracties beide zijn onderzocht, zijn er 2 portwijnen die niet in leeftijd afwijken. Van 9 portwijnen is het zeer waarschijnlijk dat ze langer (2x) of korter (7x) op vat hebben gelegen, dan op basis van de vermelde rijpingsleeftijd wordt verwacht.
- Voor 2 van de onderzochte Tawny portwijnen (van zelfde producent), komt de suiker-fractie goed overeen met de verwachte rijpingsleeftijd, maar wijkt de ethanol-fractie sterk af. De ^{14}C waarden in de onderzochte ethanol-fracties zijn erg laag. Dit is mogelijk wanneer 60 tot 95% van alle ethanol in de port afkomstig is van aguardente die in het botteljaar is toegevoegd. Een andere optie is dat er tijdens het productieproces een kleine hoeveelheid fossiele (synthetische) ethanol aan de portwijn is toegevoegd.

Op de volgende bladzijden zullen we uitleggen hoe we tot deze conclusies zijn gekomen. In de bijlagen beschrijven we de toegepaste ^{14}C analysemethode, de methode waarmee we de verwachte ^{14}C waarden hebben geschat en een overzicht van de resultaten in tabellen.

De relatie tussen een ^{14}C meetwaarde van portwijn en tijd

We gebruiken in dit onderzoek de gemeten hoeveelheid ^{14}C in een portwijn om de rijpingsleeftijd van de portwijn vast te stellen. Hierbij maken we gebruik van het feit, dat de relatieve hoeveelheid $^{14}\text{CO}_2$ in de atmosfeer sinds 1963 jaarlijks afneemt. Ieder kalenderjaar heeft daardoor een gemiddelde ^{14}C waarde die te onderscheiden is van de andere kalenderjaren.

Dit geldt ook voor de suikers in de druiven die in de portproductie worden gebruikt. Deze suikers zijn gevormd door fotosynthese van CO_2 uit de atmosfeer. De suikers bevatten daardoor eenzelfde relatieve hoeveelheid ^{14}C als de atmosfeer. En dat geldt ook voor de ethanol die uit de suikers wordt gemaakt.

Door maandelijkse $^{14}\text{CO}_2$ metingen in de atmosfeer in de afgelopen 60 jaar, is per oogstjaar van de druiven bekend wat de ^{14}C waarde was voor dat kalenderjaar. Hierdoor kan er een relatie worden gelegd tussen de gemeten ^{14}C waarden in de ethanol- en suikerfracties van de port en het kalenderjaar waarin de druiven groeiden die zijn gebruikt in het productieproces.

Methode om de rijpingsleeftijd van de portwijn te verifiëren m.b.v. ^{14}C

Om de rijpingsleeftijd van een portwijn te controleren, hebben we de gemeten ^{14}C hoeveelheid in de ethanol- en suikerfracties, vergeleken met de verwachte ^{14}C hoeveelheid. De verwachte ^{14}C waarde hebben we geschat op basis van een aantal gegevens en aannames.

We hebben voor iedere portwijn een schatting gemaakt van de diverse oogstjaren van de gebruikte druiven in het productieproces. Dit is voor zowel de suikers als de ethanol gedaan. Voor ieder oogstjaar is een ^{14}C waarde bepaald op basis van atmosferische $^{14}\text{CO}_2$ waarden. Bij de ethanol-fractie hebben we daarbij ook rekening gehouden met verschillen in oogstjaar tussen de verschillende fracties aan ethanol (aguardente) die tijdens het productieproces zijn ontstaan of toegevoegd.

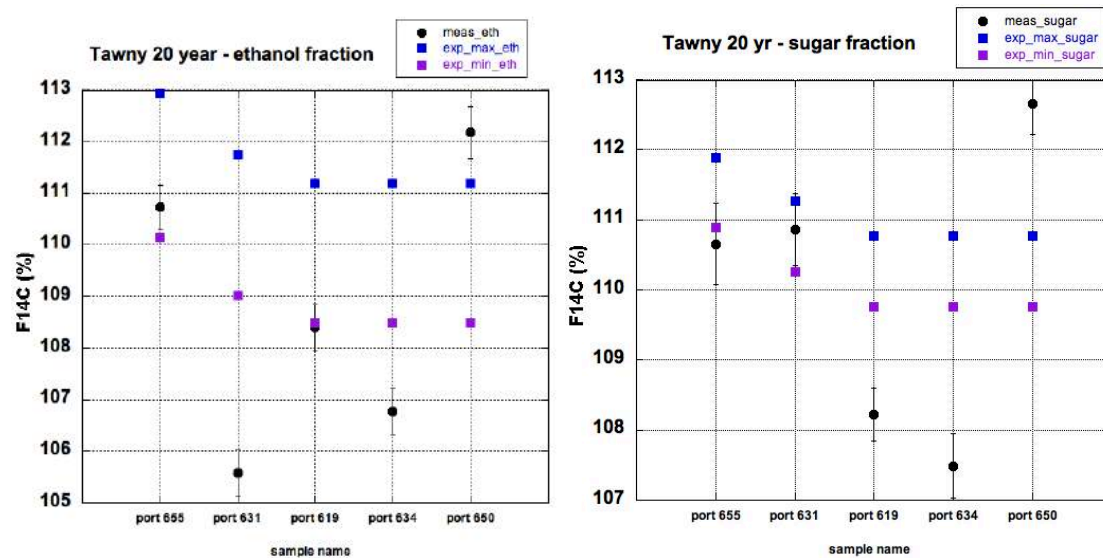
Doordat er meerdere onzekerheidsfactoren zijn, is de ^{14}C waarde die we verwachten een range van de minimum en maximum ^{14}C waarden waarbinnen we de gemeten ^{14}C waarden verwachten terug te vinden.

In bijlage 2 is een beschrijving van de aannames en onzekerheidsfactoren te vinden en wordt beschreven hoe de methode is gecontroleerd op juiste toepasbaarheid voor portwijnen (o.a. met enkele Vintage portwijnen).

Bespreking van de resultaten per onderzochte portwijn

Onderstaand bespreken we de resultaten van de 20 onderzochte Tawny portwijn monsters. De meetresultaten en verwachte ^{14}C waarden staan weergegeven in tabellen in bijlage 3. Voor 13 portwijnen zijn zowel de ethanol- als de suikerfractie gemeten. Voor de overige 7 portwijnen is alleen de ethanol-fractie gemeten. Er zijn 7 portproducenten waarvan zowel een 10-jaar als een 20-jaar Tawny is onderzocht. Voor de resultaten geldt in dit geval dat wanneer de ^{14}C waarde onder de verwachte minimumwaarde komt, dat het onderzochte materiaal dan jonger is dan verwacht. Terwijl wanneer de ^{14}C waarde boven de maximumwaarde komt, het onderzochte materiaal ouder is dan verwacht.

Tawny – 20 jaar portwijnen (ethanol- en suiker-fracties)



Figuur 1a en 1b. De gemeten ^{14}C waarden in zwart (incl. 2x meetonzekerheid weergegeven met de error-bars) en de minimum en maximum verwachte ^{14}C waarden (in blauw en paars) voor de ethanol en suikerfracties van 5 verschillende Tawny portwijnen met een opgegeven rijpingsleeftijd van 20 jaar.

Port 655 (Warre)

Hoewel de suiker-fractie iets aan de lage kant is, komen de gemeten ^{14}C waarden van beide fracties binnen de meetonzekerheid overeen met de verwachte ^{14}C waarden. De door de producent opgegeven rijpingsleeftijd van 20 jaar lijkt voor deze portwijn te kloppen.

Port 631 (Kopke)

De suiker-fractie komt overeen met de te verwachten ^{14}C waarden. Op basis hiervan heeft de portwijn de door de producent opgegeven rijpingsleeftijd van 20 jaar. De ethanol-fractie is echter heel erg afwijkend. De ^{14}C waarde is dusdanig laag, dat dit zou betekenen dat ruim 60% van de totale ethanol-fractie in de portwijn afkomstig is

van aguardente die aan het eind van het productieproces is toegevoegd om het totale alcoholpercentage op 20% te brengen. Dit lijkt niet erg waarschijnlijk, omdat dit zou betekenen dat het alcoholpercentage in de portwijn dan nog maar 9% zou zijn geweest en dat is niet gebruikelijk in het productieproces. Een andere optie die mogelijk zou kunnen zijn en die de lage ^{14}C waarde zou kunnen verklaren, is de toevoeging van een kleine fractie fossiele (synthetische) ethanol.

Port 619 (Porto Seguro)

De ethanol-fractie komt binnen de meetfout nog net overeen met de geschatte minimum verwachte ^{14}C waarde; de suiker-fractie daarentegen heeft een te lage waarde. Dit zou er op kunnen wijzen dat de portwijn geheel of deels bestaat uit een portwijn met een kortere rijpingsleeftijd dan op de fles staat vermeld.

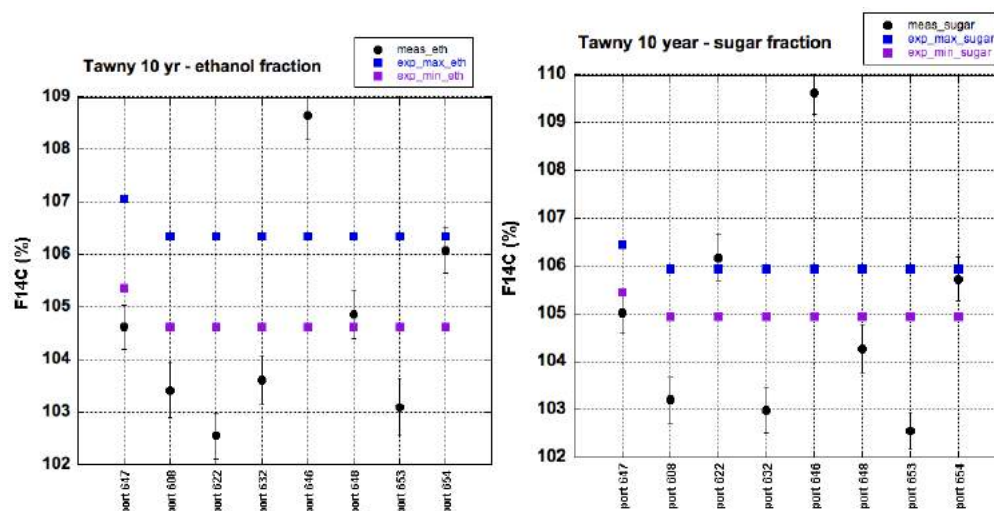
Port 634 (Pocas)

Zowel de ethanol- als de suiker-fractie zijn te laag en komen niet overeen met de te verwachte ^{14}C waarden. Dit zou er net als bij port 619 op kunnen wijzen dat de portwijn geheel of deels bestaat uit een portwijn met een kortere rijpingsleeftijd dan op de fles staat vermeld.

Port 650 (DOW)

De gemeten ethanol- en suiker-fracties zijn beide hoger dan de verwachte ^{14}C waarden. Dit zou er in dit geval op kunnen wijzen dat de portwijn geheel of gedeeltelijk bestaat uit een portwijn die langer op vat heeft gelegen dan de opgegeven rijpingsleeftijd doet vermoeden.

Tawny – 10 jaar portwijnen (ethanol- en suiker-fracties)



Figuur 2a en 2b. De gemeten ^{14}C waarden (incl. 2x meetonzekerheid weergegeven met de error-bars) en de minimum en maximum verwachte ^{14}C waarden in de ethanol en suikerfracties van 8 verschillende Tawny portwijnen met een opgegeven rijpingsleeftijd van 10 jaar.

Port 647 (Pocas)

Zowel de ethanol- als de suiker-fractie zijn te laag en komen niet overeen met de te verwachte ^{14}C waarden. Dit zou er net als bij de andere portwijn van Pocas (port 634) op kunnen wijzen dat de portwijn geheel of deels bestaat uit een portwijn met een kortere rijpingsleeftijd dan op de fles staat vermeld.

Port 608 (Porto Lagarada)

Zowel de ethanol- als de suiker-fractie zijn te laag en komen niet overeen met de te verwachte ^{14}C waarden. Dit zou erop op kunnen wijzen dat de portwijn geheel of deels bestaat uit een portwijn met een kortere rijpingsleeftijd dan op de fles staat vermeld.

Port 622 (Kopke)

De suikerfractie komt net overeen met de geschatte ^{14}C -waarde en op basis daarvan zou de portwijn, net als bij de andere portwijn van deze producent (port 631), de rijpingsleeftijd kunnen hebben, die door de producent is opgegeven. De ethanol-fractie is echter, net als bij port 631, veel te laag. Om de gemeten ^{14}C waarde te krijgen, moet vrijwel de gehele ethanol-fractie vervangen zijn door aguardente aan het eind van het proces. Een andere optie is dat een kleine fractie fossiele (synthetische) ethanol is toegevoegd tijdens het productieproces.

Port 632 (Varossio Porto)

Zowel de ethanol- als de suiker-fractie zijn te laag en komen niet overeen met de te verwachte ^{14}C waarden. Dit zou erop kunnen wijzen dat de portwijn geheel of deels bestaat uit een portwijn met een kortere rijpingsleeftijd dan op de fles staat vermeld.

Port 646 (DOW)

Net als bij de andere portwijn van DOW (port 650) zijn de gemeten ethanol- en suiker-fracties beide veel hoger dan de verwachte ^{14}C waarden. Dit zou erop kunnen wijzen dat de portwijn geheel of gedeeltelijk bestaat uit een portwijn die langer op vat heeft gelegen dan de opgegeven rijpingsleeftijd doet vermoeden. In dit geval gaat het om een verschil van bijna 10 jaar (langer op vat).

Port 648 (Porto Niepoort)

De ethanol-fractie komt overeen met de geschatte minimum verwachte ^{14}C waarde; de suiker-fractie daarentegen heeft een te lage waarde. Dit zou erop kunnen wijzen dat de portwijn geheel of deels bestaat uit een portwijn met een kortere rijpingsleeftijd dan op de fles staat vermeld.

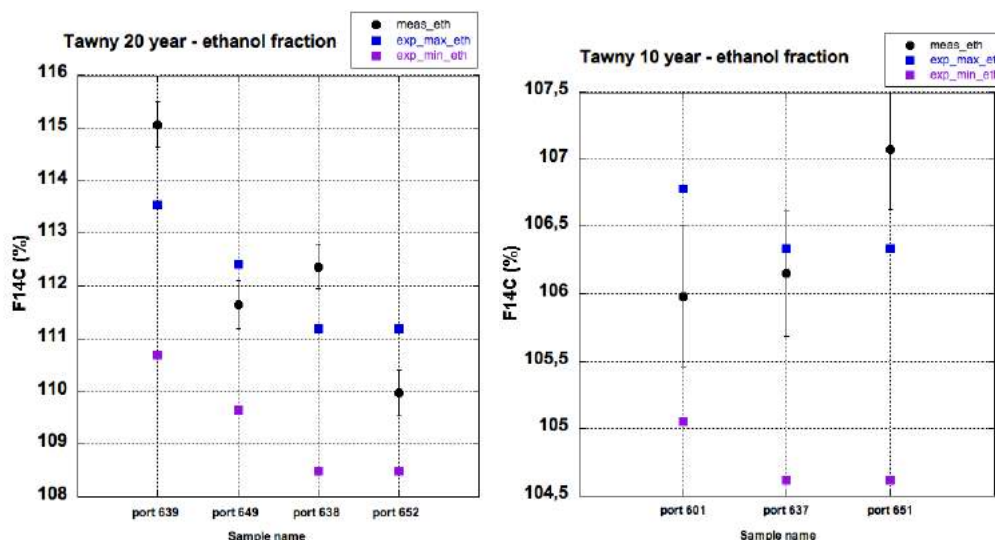
Port 653 (Royal Opporto)

Zowel de ethanol- als de suiker-fractie is veel te laag. Het lijkt zeer waarschijnlijk dat de portwijn grotendeels of geheel afkomstig is van een veel jongere portwijn (< 5 jaar oud) dan op basis van de opgegeven rijpingsleeftijd mag worden verwacht.

Port 654 (Warre)

Net als bij de andere portwijn van Warre (port 655) komen de gemeten ^{14}C waarden van beide fracties binnen de meetonzekerheid overeen met de verwachte ^{14}C waarden. De door de producent opgegeven rijpingsleeftijd van 10 jaar lijkt voor deze portwijn te kloppen.

Tawny – 10 en 20 jaar portwijnen (alleen ethanol-fractie is onderzocht)



Figuur 3a en 3b. De gemeten ^{14}C waarden (incl. 2x meetonzekerheid weergegeven met de error-bars) en de minimum en maximum verwachte ^{14}C waarden in de ethanol-fracties van 4 en 3 Tawny portwijnen met een opgegeven rijpingsleeftijd van 20 jaar en van 10 jaar respectievelijk.

Van onderstaande portwijnen is alleen de ethanol-fractie gemeten. Op basis van de vergelijking van de portmonsters waarvoor beide fracties zijn gemeten, concluderen we dat de suiker-fractie een betere indicator is voor de rijpingsleeftijd van de portwijn dan de ethanol-fractie, doordat deze ethanol-fractie ook in de eindfase van het productieproces nog een verandering ondergaat die van invloed is op het eindresultaat en extra onzekerheden toevoegt. Hierdoor is het voor de onderstaande portmonsters minder goed vast te stellen of de rijpingsleeftijd zoals aangegeven door de producent ook klopt op basis van onze metingen. De ethanol-fractie geeft echter wel een indicatie.



Port 639 (Ramos)

De ethanol-fractie heeft een hogere waarde dan verwacht en de portwijn heeft dus mogelijk een iets langere rijpingsleeftijd dan op de fles staat vermeld.

Port 649 (Porto Niepoort)

De ethanol-fractie heeft een ^{14}C waarde zoals verwacht en zou daarmee ook een rijpingsleeftijd kunnen hebben zoals op de fles vermeld staat.

Port 637 en Port 638 (Fonseca)

De ethanol-fractie van Port 637 (10-jaar) komt overeen met de geschatte ^{14}C waarde, terwijl port 638 (20-jaar) iets ouder lijkt dan is geschat.

Port 651 en Port 652 (Grahams)

De ethanol-fractie van Port 651 (10-jaar) heeft een hogere ^{14}C waarde dan de geschatte ^{14}C waarde en lijkt daardoor wat ouder te zijn dan zou worden verwacht. Port 652 (20-jaar) komt zeer goed overeen met de geschatte waarde.

Port 601 (Delaforce)

De ethanol-fractie van deze portwijn goed zeer goed overeen met de geschatte waarde.

Bijlagen

Bijlage 1; Beschrijving van de meetmethode van ^{14}C in ethanol en suiker

Bijlage 2; Schatting van de te verwachten ^{14}C waarden in de portwijnen

Bijlage 3; Tabellen met de ^{14}C meetresultaten en verwachte ^{14}C waarden

Bijlage 4; Maximum en minimum verwachte ^{14}C waarden voor de ethanol-fractie (extreme scenarios)

Bijlage 5; Referentielijst

Bijlage 1

Beschrijving van de meetmethode van ^{14}C in ethanol en suiker

In eerste instantie is van alle 20 portwijnen (11x 'Tawny 10 jaar' en 9x 'Tawny 20 jaar') alleen de ethanol-fractie in iedere portwijn onderzocht. Hiervoor is van iedere portwijn ongeveer 35 ml genomen. Dit is vervolgens gedestilleerd. Nadat er van een portwijn-monster ongeveer 2-3 ml ethanol was verkregen werd de destillatie gestopt. De verkregen ethanolfractie is bewaard in een goed afgesloten flesje in de koelkast.

Uiteindelijk is van 13 van de 20 portwijnen ook de (rest)suiker-fractie onderzocht. Hierbij werd een aantal gram portwijn verwarmd met een verwarmingselement en dit werd net zo lang gedaan tot alle vloeistof was verdampt en er een stroopachtige substantie over was gebleven die hard werd na afkoeling. Deze substantie, grotendeels bestaande uit restsuikers, werd in een goed afgesloten flesje bewaard tot verder verwerking in het lab.

Om de hoeveelheid ^{14}C in de verkregen ethanol- en suiker-fracties te kunnen meten, is van ieder ethanol- of suiker-monster een kleine hoeveelheid (paar mg) afgewogen in een tincupje. En dit is vervolgens verbrand met een Elemental Analyzer. De door de verbranding verkregen CO_2 fractie is vervolgens cryogeen opgevangen in een flesje en vervolgens op een grafitisatiesysteem omgezet van CO_2 naar grafiet (vaste koolstof). De grafiet van een monster is vervolgens in een aluminium houder geperst en daarna in de AMS (Accelerator Mass Spectrometer) geplaatst voor meting op de koolstofisotopen ^{12}C , ^{13}C en ^{14}C (Dee et al., 2020). De hoeveelheid ^{14}C in een monster (' $F^{14}\text{C}$ ') is vervolgens via een gestandaardiseerde procedure gekalibreerd en berekend als een percentage t.o.v. een gestandaardiseerde hoeveelheid ^{14}C .

Bijlage 2

Schatting van de te verwachten ^{14}C waarden in de portwijnen

Voor de verwachte ^{14}C waarde-range van de suiker-fractie in de onderzochte Tawny portwijnen zijn we uitgegaan van de volgende aannames:

- De onderzochte suikerfractie uit de portwijn is afkomstig van druiven met een oogstjaar die overeenkomt met: botteljaar - aantal rijpingsjaren.
Bijvoorbeeld: een Tawny met rijpingsleeftijd 10 jaar en botteljaar 2019, heeft een geschatte druivenoogstjaar van $2019-10 = 2009$.
- Voor het bepaalde oogstjaar nemen we als ^{14}C waarde de gemiddelde $^{14}\text{CO}_2$ waarde die is gemeten in de periode april-oktober (maandelijkse metingen) bij het Alpine meetstation Jungfrauoch in Zwitserland (gemeten in het ^{14}C lab van IUP, Universiteit van Heidelberg).

Voor de verwachte ^{14}C waarde-range van de ethanol-fractie in de onderzochte Tawny portwijnen zijn we uitgegaan van de volgende aannames:

- De ethanol-fractie afkomstig van de druiven in het productieproces, heeft een ^{14}C waarde die overkomt met het oogstjaar van de druiven bepaald volgens: botteljaar - aantal rijpingsjaren (vergelijkbaar met de suiker-fractie).
- Het oudste oogstjaar van de druiven van de ethanol-fractie afkomstig van de aguardente die is toegevoegd om verdere ethanol-vorming vanuit de suikers te stoppen, is geschat op: botteljaar - aantal rijpingsjaren - 2 jaar.
Bijvoorbeeld: een Tawny met rijpingsleeftijd 10 jaar en botteljaar 2019, heeft een geschatte oudste aguardente-druivenoogstjaar van $2019-10-2 = 2007$.
- Het oudste oogstjaar van de druiven van de ethanol-fractie afkomstig van de aguardente die is toegevoegd om de portwijn vlak voor het bottelen op juiste alcoholpercentage te krijgen, is geschat op: het botteljaar - 2 jaar.
Bijvoorbeeld: een Tawny met botteljaar 2019, heeft een geschatte oudste aguardente (2^e toevoeging)-druivenoogstjaar van $2019-2 = 2017$.
- Voor het bepalen van het aandeel van iedere ethanol-fractie ('druiven', 'aguardente(1^e)', 'aguardente(2^e)') in de totale ethanol fractie in een portwijn hebben we aangenomen dat in het beginproces er 6% (v/v%) ethanol aanwezig was afkomstig uit de druiven en dat dit aangevuld is tot 20% (v/v%) ethanol met de eerste aguardente (met 70% ethanol (v/v%)). De portwijn bevatte daarmee 23% ethanol van de druiven en 77% ethanol van de aguardente. Daarnaast hebben we (als uiterste geval) aangenomen dat het alcoholpercentage 17% (v/v%) was aan het eind van het rijpingsproces en dat vlak voor het bottelen er nog aguardente (met 70% ethanol (v/v%)) is toegevoegd om het percentage van de portwijn op 20% (v/v%) te krijgen.

Uiteindelijk is daarmee 1/5^e deel van de ethanol in de portwijn afkomstig van de 2^e toegevoegde fractie aguardente en de rest van de ethanol is van het druiven-eerste aguardente mengsel.

- Ethanol-fractie 'druiven' in totale ethanol-fractie in de portwijn is:
 $0.23 * 0.80 = 18\%$
- Ethanol-fractie 'aguardente(1^e): $0.77 * 0.80 = 62\%$
- Ethanol-fractie 'aguardente(2^e): 20%
- De ¹⁴C waarde van de totale ethanol-fractie is een som van de afzonderlijke ethanol-fracties en is als volgt bepaald:
 $^{14}\text{C-waarde ethanol_portwijn} = 0.18 * ^{14}\text{C-waarde(oogstjaar 'druiven')} + 0.62 * ^{14}\text{C-waarde(oogstjaar 'aguardente(1^e)} + 0.20 * ^{14}\text{C-waarde(oogstjaar 'aguardente(2^e)}$
- Voor het oogstjaar van iedere ethanol-fractie nemen we de gemiddelde ¹⁴CO₂ waarde die is gemeten in de periode april-oktober (maandelijkse metingen) bij het Alpine meetstation Jungfrauoch in Zwitserland (gemeten in het ¹⁴C lab van IUP, Universiteit van Heidelberg).

Aan iedere ¹⁴C waarde die op bovenstaande manier is geschat, is een onzekerheidsmarge toegevoegd. Er wordt rekening gehouden met de mogelijkheid dat het geschatte oogstjaar enkele jaren zou kunnen afwijken, de ¹⁴CO₂ waarden in de atmosfeer tussen Alpine en Portugese locaties verschillend zou kunnen zijn en er wordt rekening mee gehouden dat er een onzekerheid is over de tijdsperiode waarin de druiven CO₂ uit de atmosfeer hebben opgenomen. Bij de ethanol-monsters wordt er in de onzekerheidsmarge ook rekening mee gehouden dat de aguardente iets kan variëren in leeftijd.

Verificatie van de geschatte ¹⁴C waarden in portwijn

We hebben geverifieerd of de geschatte ¹⁴C waarden representatief zijn voor de ethanol- en suiker-fracties in portwijnen. Hiermee wilden we onze toegepaste methode op juistheid testen.

We hebben op basis van al eerder gemeten ethanol-fracties in Portugese wijnen (Palstra et al., 2008) vast kunnen stellen, dat de ¹⁴CO₂ waarden van het meetstation Jungfrauoch representatief zijn voor Portugese druiven, in vergelijking met bijvoorbeeld de ¹⁴CO₂ waarden van een meetstation in Nederland (Lutjewad, meetstation van CIO/RUG). Vergelijking van de ¹⁴C waarden in portwijn met de ¹⁴CO₂ Jungfrauoch-data is in dit geval dus een goede keuze.

Daarnaast hebben we vier vintage portwijnen met bekend oogstjaar (1997, 2000, 2005 en 2010) gemeten op suiker- en ethanolfracties. In Tabel 1 en Tabel 2 staan de gemeten en geschatte ¹⁴C waarden van deze portwijnen. Op basis van de weergave van de resultaten in Figuur 4 is te zien dat alle onderzochte fracties goed overeen komen met de door ons geschatte ¹⁴C waarden voor de betreffende portwijnen: de

gemeten waarden vallen binnen de geschatte (minimum-maximum) ^{14}C range. Dit bevestigt voor ons dat de methode goed inzetbaar is.

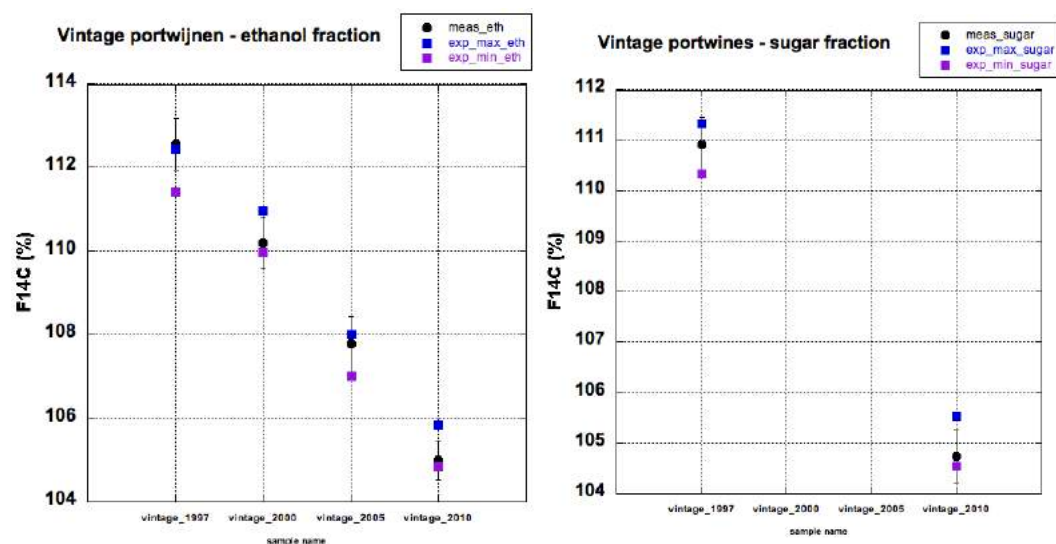
Het enige verschil in de methode tussen de vintage and Tawny portwijnen, is dat bij vintage portwijnen er geen 2^e aguardente-fractie wordt toegevoegd. De ^{14}C waarde van de totale ethanol-fractie wordt dus alleen door de oogstjaren van de druiven en de 1^e aguardente bepaald.

Tabel 1. Resultaten van de ethanol-fractie van de onderzochte vintage portwijnen

Sample name	Measured F^{14}C (%)	\pm (2-sigma)	max expected F^{14}C (%)	min expected F^{14}C (%)
vintage_1997	112.55	0.62	112.42	111.42
vintage_2000	110.19	0.62	110.97	109.97
vintage_2005	107.77	0.66	108.01	107.01
vintage_2010	104.99	0.46	105.85	104.85

Tabel 2. Resultaten van de suiker-fractie van de onderzochte vintage portwijnen.

Sample name	Measured F^{14}C (%)	\pm (2-sigma)	max expected F^{14}C (%)	min expected F^{14}C (%)
vintage_1997	110.91	0.54	111.32	110.32
vintage_2000	-	-	-	-
vintage_2005	-	-	-	-
vintage_2010	104.74	0.52	105.54	104.54



Figuur 4a en 4b. De gemeten ^{14}C waarden (incl. 2x meetonzekerheid weergegeven met de error-bars) en de minimum en maximum verwachte ^{14}C waarden in de ethanol- en suiker-fracties van vier Vintage portwijnen met een bekend oogstjaar van de druiven.

Bijlage 3**Tabellen met de ^{14}C meetresultaten en verwachte ^{14}C waarden**

Tabel 3. Resultaten voor de ethanol-fractie van Tawny portwijnen met rijpingsleeftijd van 20 jaar.

Sample name	bottled in year	Measured F^{14}C (%)	\pm (2-sigma)	max expected F^{14}C (%)	min expected F^{14}C (%)
port 639	2015	115.06	0.42	113.53	110.69
port 655	2016	110.72	0.44	112.94	110.14
port 649	2017	111.64	0.46	112.42	109.65
port 631	2018	105.59	0.44	111.75	109.02
port 619	2019	108.39	0.46	111.19	108.50
port 634	2019	106.77	0.46	111.19	108.50
port 638	2019	112.37	0.42	111.19	108.50
port 650	2019	112.17	0.50	111.19	108.50
port 652	2019	109.97	0.44	111.19	108.50

Tabel 4. Resultaten voor de suiker-fractie van Tawny portwijnen met rijpingsleeftijd van 20 jaar.

Sample name	bottled in year	Measured F^{14}C (%)	\pm (2-sigma)	max expected F^{14}C (%)	min expected F^{14}C (%)
port 639	2015	-	-	-	-
port 655	2016	110.65	0.58	111.89	110.89
port 649	2017	-	-	-	-
port 631	2018	110.86	0.52	111.26	110.26
port 619	2019	108.22	0.38	110.77	109.77
port 634	2019	107.49	0.46	110.77	109.77
port 638	2019	-	-	-	-
port 650	2019	112.65	0.44	110.77	109.77
port 652	2019	-	-	-	-

Tabel 5. Resultaten voor de ethanol-fractie van Tawny portwijnen met rijpingsleeftijd van 10 jaar.

Sample name	bottled in year	Measured $F^{14}C$ (%)	\pm (2-sigma)	max expected $F^{14}C$ (%)	min expected $F^{14}C$ (%)
port 647	2017	104.62	0.42	107.06	105.36
port 601	2018	105.98	0.52	106.78	105.05
port 608	2019	103.42	0.52	106.34	104.62
port 622	2019	102.55	0.44	106.34	104.62
port 632	2019	103.61	0.44	106.34	104.62
port 637	2019	106.15	0.46	106.34	104.62
port 646	2019	108.64	0.46	106.34	104.62
port 648	2019	104.86	0.46	106.34	104.62
port 651	2019	107.07	0.44	106.34	104.62
port 653	2019	103.09	0.54	106.34	104.62
port 654	2019	106.08	0.44	106.34	104.62

Tabel 6. Resultaten voor de suiker-fractie van Tawny portwijnen met rijpingsleeftijd van 10 jaar.

Sample name	bottled in year	Measured $F^{14}C$ (%)	\pm (2-sigma)	max expected $F^{14}C$ (%)	min expected $F^{14}C$ (%)
port 647	2017	105.03	0.44	106.45	105.45
port 601	2018	-	-	-	-
port 608	2019	103.20	0.48	105.95	104.95
port 622	2019	106.17	0.50	105.95	104.95
port 632	2019	102.98	0.46	105.95	104.95
port 637	2019	-	-	-	-
port 646	2019	109.61	0.44	105.95	104.95
port 648	2019	104.26	0.50	105.95	104.95
port 651	2019	-	-	-	-
port 653	2019	102.55	0.36	105.95	104.95
port 654	2019	105.72	0.46	105.95	104.95

Bijlage 4

Maximum en minimum verwachte ^{14}C waarden voor de ethanol-fractie (extreme scenarios)

In de discussie van de gemeten ^{14}C waarden in de ethanol fracties van de portwijnen zijn we uitgegaan van bepaalde aannames t.a.v. de verschillende fracties aan ethanol die in het productieproces zijn ontstaan of toegevoegd. Op basis daarvan hebben we minimale en maximale ^{14}C waarden vastgesteld voor iedere portwijn.

We zijn er vanuit gegaan dat de ethanol in de port voor 18% uit druiven-ethanol bestaat, voor 62% uit aguardente die in het begin van het proces is toegevoegd en 20% uit aguardente die vlak voor het bottelen is toegevoegd.

We hebben ook onderzocht of onze conclusies voor iedere onderzochte ethanol-fractie zouden veranderen wanneer we uit zouden gaan van meer extreme aannames t.a.v. de diverse ethanol fracties in het proces.

We hebben daarom een maximale te verwachten ^{14}C waarde bepaald op basis van de volgende (extreme) aannames: de port heeft 5% ethanol van de druiven wanneer er aguardente bestaande uit 67% ethanol wordt toegevoegd en het alcoholpercentage in de port na deze menging 23% is. Er wordt geen aguardente aan het eind van het proces toegevoegd om het alcoholpercentage van de port op 20% te brengen. Daarnaast zijn we uitgegaan van de gemiddelde atmosferische $^{14}\text{CO}_2$ jaarwaarden + 0.5% (absoluut). De ethanol in de portwijn bestaat dan voor 15.4% uit ethanol van de druiven en voor 84.6% uit ethanol afkomstig van de in het begin toegevoegde aguardente.

De minimale te verwachten ^{14}C waarde in de ethanol fractie van de portwijnen is bepaald op basis van de volgende (extreme) aannames: de port heeft 8% ethanol van de druiven, wanneer er aguardente bestaande uit 80% ethanol wordt toegevoegd en het alcoholpercentage in de port na deze menging 18% is. We gaan ervan uit dat het alcoholpercentage in de port vlak voor bottelen 15% is. Er wordt aguardente die 67% ethanol bevat, aan het eind van het proces toegevoegd om het alcoholpercentage van de port op 20% te brengen. Daarnaast zijn we uitgegaan van de gemiddelde atmosferische $^{14}\text{CO}_2$ jaarwaarden -0.5% (absoluut).

Op basis van deze extreme aannames worden de minimaal en maximaal te verwachten ^{14}C waarden van de onderzochte ethanol fracties in de portwijnen als volgt (Tabellen 7 en 8):

Tabel 7. Resultaten voor de ethanol-fractie van Tawny portwijnen met rijpingsleeftijd van 20 jaar, wanneer we uitgaan van extreme ethanol-waarden voor de diverse ethanol-fracties die zijn ontstaan of toegevoegd in het productieproces.

Sample name	bottled in year	Measured $F^{14}C$ (%)	\pm (2-sigma)	max expected $F^{14}C$ (%)	min expected $F^{14}C$ (%)
port 639	2015	115.06	0.42	113.61	109.36
port 655	2016	110.72	0.44	113.04	108.79
port 649	2017	111.64	0.46	112.53	108.30
port 631	2018	105.59	0.44	111.79	107.80
port 619	2019	108.39	0.46	111.24	107.30
port 634	2019	106.77	0.46	111.24	107.30
port 638	2019	112.37	0.42	111.24	107.30
port 650	2019	112.17	0.50	111.24	107.30
port 652	2019	109.97	0.44	111.24	107.30

Tabel 8. Resultaten voor de ethanol-fractie van Tawny portwijnen met rijpingsleeftijd van 10 jaar, wanneer we uitgaan van extreme ethanol-waarden voor de diverse ethanol-fracties die zijn ontstaan of toegevoegd in het productieproces.

Sample name	bottled in year	Measured $F^{14}C$ (%)	\pm (2-sigma)	max expected $F^{14}C$ (%)	min expected $F^{14}C$ (%)
port 647	2017	104.62	0.42	107.12	104.74
port 601	2018	105.98	0.52	106.86	104.39
port 608	2019	103.42	0.52	106.38	104.02
port 622	2019	102.55	0.44	106.38	104.02
port 632	2019	103.61	0.44	106.38	104.02
port 637	2019	106.15	0.46	106.38	104.02
port 646	2019	108.64	0.46	106.38	104.02
port 648	2019	104.86	0.46	106.38	104.02
port 651	2019	107.07	0.44	106.38	104.02
port 653	2019	103.09	0.54	106.38	104.02
port 654	2019	106.08	0.44	106.38	104.02

In vergelijking met de resultaten van Tabellen 3 en 5, zou in dit geval alleen port 647 binnen de meetfout van de minimaal te verwachte waarde komen te liggen. Voor de overige portwijnen blijven de resultaten en conclusies vergelijkbaar met die op basis van de minder extreme aannames.



Conclusie:

Ook op basis van meer extreme aannames t.a.v. de samenstelling van de ethanol in de portwijn, blijven de conclusies over de rijpingsleeftijden van de portwijnen, vastgesteld op basis van minder extreme aannames, overeind staan. Dit maakt het waarschijnlijker dat de geconstateerde afwijkingen te maken hebben afwijkingen in de leeftijd van de gebruikte ingrediënten, ten opzichte van de leeftijd die we zouden verwachten op basis van de opgegeven rijpingsleeftijd en de leeftijd van aguardente (max. 2 jaar oud bij toevoeging in het port-proces).



Bijlage 5

Referenties

Dee M.W., et al., 2020. Radiocarbon Dating at Groningen: New and updated chemical pretreatment procedures. *Radiocarbon*, 62(1): 63-74

Palstra S.W.L. et al., 2008. Wine ethanol ^{14}C as a tracer for fossil fuel CO_2 emissions in Europe: Measurements and model comparison. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 113, D21305.

Stuiver and Polach, 1977. Discussion: Reporting of ^{14}C data. *Radiocarbon*. 19(3): 355-363.