

Schwefeldioxid, Oxidationsschutz und Reduktone im Wein

Schwefeldioxid wird in weiten Bereichen der Lebensmittelindustrie zur Konservierung eingesetzt. Wegen seiner vielfältigen Wirkungsweise ist es auch in der Weinbereitung ein unumgänglicher Zusatzstoff. Bis heute ist kein Produkt bekannt, das ähnlich gute Wirkung zeigt. Die Bestimmung der «freien schwefligen Säure» ist keller technisch von grosser Bedeutung, da ein Schutz gegen Oxidation und mikrobiellen Verderb nur dann gewährleistet ist, wenn genügend aktives SO_2 vorhanden ist. Gewisse Traubensorten und Rotweine bestimmter Jahrgänge (2003!) enthalten Reduktone, die bei der einfachen elektrometrischen Titration freie schweflige Säure vortäuschen und damit falsche Sicherheit vermitteln. Es gibt Analysemethoden, die diese Fallgrube umgehen helfen.

THEO TEMPERLI UND FRANK HESFORD,
AGROSCOPE FAW WÄDENSWIL
theo.temperli@faw.admin.ch

Als schweflige Säure bezeichnet man eine wässrige Lösung des bei Normaldruck gasförmigen Schwefeldioxids (SO_2), das chemisch nach folgender Gleichung durch Verbrennen von Schwefel an der Luft gebildet wird:



Verhalten von SO_2 in Lösungen

Schweflige Säure tritt in wässrigen Lösungen – wie im Wein, der zu über 80% aus Wasser besteht – in verschiedenen Zustandsformen auf, die man Dissoziationsstufen nennt:

Als gelöstes (aktives, nicht-dissoziiertes)	
Schwefeldioxid	($\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$)
Als reduzierendes Bisulfit- oder Hydrogensulfit-Ion	($\text{HSO}_3^- + \text{H}^+$)
Als (vollständig dissoziiertes) Sulfit-Ion	($\text{SO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+$)

Die prozentuale Verteilung dieser Zustandsformen ist abhängig vom pH-Wert (Abb. 1). Der Anteil des SO_2 ist in saurem Milieu hoch, nimmt aber mit steigendem pH rasch ab. Von den drei genannten Zustandsformen ist nur das nicht-dissoziierte SO_2 deutlich bakterizid. Seine Wirkung in Wein bei einem pH-Wert von 4.0 ist etwa fünf- bis zehnmal schwächer als bei pH 3.0. Darüber ist kaum noch eine Wirkung vorhanden.

Die zweite Form, HSO_3^- , wirkt zwar chemisch reduzierend, ist aber im Vergleich zu nicht-dissoziiertem SO_2 in Bezug auf die Keim hemmende Wirkung viel weniger aktiv (20%).

Die Sulfit-Form ist bei pH-Verhältnissen, mit denen man es im Weinbereich zu tun hat, nicht vorhanden und damit nicht relevant. Mengenmässig massgebliche Konzentrationen dieser Ionenspezies treten erst in Lösungen über etwa pH 5 auf.

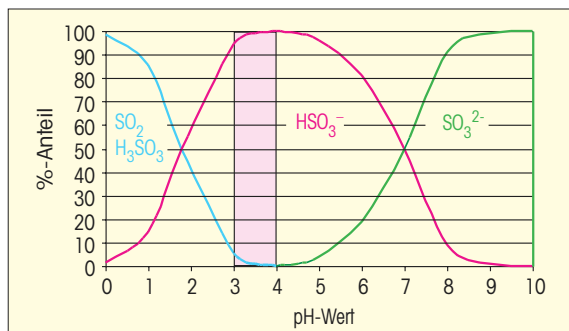


Abb. 1: Anteilmässige Verteilung der Dissoziationsformen von SO_2 in Abhängigkeit vom pH der Lösung. Der rosa hinterlegte Bereich entspricht den in Wein vorherrschenden Verhältnissen.

Das mengenmässige Auftreten der beiden erstgenannten Formen in Wein ist ausser vom pH auch von der Menge und Qualität potenzieller Bindungskandidaten für SO_2 abhängig. Wichtigster und stärkster Partner ist Acetaldehyd, aber auch Diacetyl, Acetoin, Pyruvat (und Glyoxal!) binden SO_2 . Bis zu vier Fünftel der schwefligen Säure können durch diese Komponenten gebunden werden. Acetaldehyd ist der einzige Bindungspartner, der SO_2 nicht wieder freigibt, also irreversibel bindet. Deswegen muss der Gehalt an Acetaldehyd im Wein möglichst niedrig sein. Diacetyl, Acetoin und Pyruvat geben bei abnehmendem aktivem SO_2 in der Lösung das gebundene SO_2 wieder frei. Zwischen SO_2 und Bisulfit stellt sich aber immer sofort wieder das aus Abb. 1 herauslesbare chemi-

sche Gleichgewicht ein, das in Wein je nach Säuregrad irgendwo im Bereich von 5% H_2SO_3 und 95% HSO_3^- liegt.

Wirkungsweise von SO_2

Schwefeldioxid hemmt den Stoffwechsel von Mikroorganismen im Traubenmost oder jungen Wein, indem es ihre Zellmembranen schädigt. Eine vollständige Unterbindung der mikrobiellen Aktivität wird durch die gesetzlich erlaubte SO_2 -Menge zwar nicht erreicht; sie wird aber zumindest für längere Zeit ausreichend unterdrückt.

SO_2 wie auch HSO_3^- hemmen zudem oxidierende Enzyme wie Tyrosinasen und Laccasen, die den Sauerstoff der Luft auf die phenolischen Weininhaltsstoffe übertragen. Diese enzymatische Oxidation kann durch Zugaben von schwefliger Säure zum Wein gebremst werden. Tyrosinasen werden deutlich gehemmt, wogegen die Aktivität von Laccasen (aus Botrytis-befallenem Traubengut) weniger beeinträchtigt wird.

Die Eigenschaft von Bisulfit und schwefliger Säure, Most und Weininhaltsstoffe, die im Verlauf der Weinbereitung Sauerstoff aufgenommen haben, zu reduzieren beziehungsweise zu binden, ist für die geschmackliche Entwicklung des Weins notwendig. Acetaldehyd ist ein Nebenprodukt der alkoholischen Gärung und wird als unangenehmer Luftton empfunden. Durch seine Bindung mit SO_2 zur acetaldehydschwefligen Säure wird diese unerwünschte Geschmacksnote neutralisiert.

Zeitpunkt der Schwefelung

Wie oft in der Weinbereitung ist auch der Zeitpunkt der Schwefelung, des so genannten Einbrands, von verschiedenen Faktoren abhängig. Unter anderem vom Reifegrad, vom Gesundheitszustand der Trauben und schliesslich von der Betriebsphilosophie. Je nachdem wird bei verschiedenen Prozessschritten der Weinherstellung geschwefelt. Klassische Zeitpunkte für eine Schwefelzugabe sind:

- bei oder nach der Traubenverarbeitung in den Most oder in die Maische.
- nach der Gärung, wenn kein biologischer Säureabbau folgen soll.
- nach dem biologischen Säureabbau.
- während des Ausbaus des Weins muss der Schwefelgehalt ständig überprüft und auf die gewünschte Menge aufgeschwefelt werden.
- vor der Flaschenfüllung ist die SO_2 -Stabilität des Weins zu überprüfen und entsprechend einzustellen.

Handelspräparate von SO_2

In Klein- und Mittelbetrieben wird SO_2 am häufigsten in Form von 5% schwefliger Säure verwendet. Die Lösung ist wasserklar und riecht intensiv stechend. Ihr Vorteil liegt in der einfachen volumetrischen Dosierung auch beim Einsatz in kleinen Gebinden. Die SO_2 -Konzentration nimmt aber wegen der Flüchtigkeit

des Schwefeldioxids bei längerer beziehungsweise unsachgemässer Lagerung deutlich ab.

Kaliummetabisulfit enthält 50% schweflige Säure und ist im Handel als Pulver, Tabletten und in Blockform erhältlich. Kaliummetabisulfit ist im Geruch weniger aggressiv als 5% schweflige Säure. Die Lagerung ist problemlos, aber die Handhabung des Pulvers ist wegen des Aufwands beim genauen Abwiegen etwas anspruchsvoller.

Reine SO_2 (100%) ist unter Druck verflüssigtes Schwefeldioxid und eignet sich besonders zur Schwefelung von grösseren Weinmengen. Diese Form wird vorwiegend in Grosskellereien eingesetzt.

Die Schwefelschnitte ist die klassischste Form des Schwefelns. Eine Dosierung ist kaum möglich und sie wird deshalb heute nur noch zum Einbrand von Holzfässern verwendet.

Bestimmung der «freien schwefligen Säure»

Die Bestimmung der «freien schwefligen Säure» ist kellerntechnisch von grosser Bedeutung, da ein Schutz gegen Oxidation und mikrobiellen Verderb nur dann gewährleistet ist, wenn genügend Schwefeldioxid vorhanden ist (Abb. 2). Gewisse Rotweinsorten (z.B. Regent), aber auch Rotweine bestimmter Jahrgänge (wie nicht ganz unerwartet die Blauburgunder 2003) enthalten bedeutende Mengen an reduzierenden Substanzen (Reduktionen), die bei der normalen, einfachen Titration freie schweflige Säure vortäuschen. Bei der elektrochemischen Bestimmung werden ja nicht spezifisch SO_2 oder HSO_3^- bestimmt, sondern ganz generell Inhaltsstoffe des Weins, die in der Lage sind, die Titrationslösung Iodid/Iodat zu reduzieren! Dies gilt speziell auch für Weissweine mit Ascorbinsäurezusatz. Auch hier wird das Redox-Potenzial des bekannten Reduktionsmittels fälschlicherweise als Vorhandensein von schwefliger Säure interpretiert. Als Orientierungshilfe kann die Bestimmung der «gesamten schwefligen Säure» vorgenommen werden. Wenn das Verhältnis der «freien» zur «gesamten schwefligen Säure» weit über den Erwartungen liegt, das heisst der gemessene Wert für die freie Säure mehr als etwa ein Drittel bis die Hälfte des Gesamtwerts ausmacht, besteht der Verdacht auf Vorhandensein von Reduktionen. Dann empfiehlt sich die exaktere «Bestimmung der freien schwefligen Säure unter Abzug des Anteils an Reduktionen» (Tanner und Brunner) durchzuführen.

Bestimmung von Reduktionen im Wein

Das Vorgehen zur Bestimmung von Reduktionen wird im Schweizerischen Lebensmittelbuch beziehungsweise im Methodenbuch «Getränke-Analytik» von Tanner und Brunner (1987) eingehend beschrieben: Zunächst wird eine normale titratorische Bestimmung aller reduzierenden Komponenten – Reduktionen inklusive freier schwefliger Säure – durchgeführt. In einem zweiten Schritt wird die vorhandene freie schweflige Säure durch Zugabe eines Überschusses von Glyoxal-Lösung (wie beim Acetaldehyd) abgebunden. Bei einer zweiten Titration wird darauf das

Gesetzliche Höchstwerte an «gesamter schwefliger Säure»

Natürliche Süssweine	400 mg/L
Weiss-, Rosé-, Schaum- und Perlweine mit > 5/L Restzucker (RZ)	260 mg/L
Rotweine mit > 5 g/L RZ, Weiss-, Rosé-, Schaum- und Perlwein mit weniger als 5g/L RZ	210 mg/L
Rotwein mit > 5 g/L RZ	160 mg/L

gebundene SO_2 nicht mehr mitbestimmt – das heisst man erhält den Wert für die vorhandenen, unspezifischen Reduktone. Die Differenz zwischen den beiden Bestimmungen entspricht mit guter Genauigkeit dem Gehalt an freier schwefliger Säure im Wein. Falls man sicher sein kann, dass dem Wein keine Ascorbinsäure zugesetzt worden ist, wird auf den an sich vorgeschriebenen, vorgängigen Zusatz von Metaphosphorsäure zum Bestimmungsansatz verzichtet.

Da diese Doppeltitration mit dazwischen liegender Abbindung der freien schwefligen Säure doch mit einem gewissen Aufwand hinsichtlich genauer Laborarbeit, Chemikalien und Gerätschaften verbunden ist, empfiehlt es sich für kleinere Praxisbetriebe, die Bestimmung der Reduktone beziehungsweise des Gehalts an freier schwefliger Säure bei Verdacht auf Vorhandensein unspezifischer Reduktone in einem der bekannten Dienstleistungslabors durchführen zu lassen. Man muss zwar davon ausgehen, dass der Anteil der Reduktone im Verlauf des Weinausbaus ebenfalls abnimmt; diese Abnahme wird aber mit Sicherheit bedeutend langsamer erfolgen als diejenige des Ge-



halts an schwefliger Säure, sodass sich nicht jedes Mal bei der Bestimmung des Gehalts an schwefliger Säure auch eine erneute Reduktionbestimmung aufdrängt.

Abb. 2: Titrationsautomat zur Messung der freien und der gesamten schwefligen Säure.

Literatur

Schweizerischen Lebensmittelbuch, Kapitel 30A, Methode 11.2.
Getränke-Analytik, Tanner, H. und Brunner, H.R.: Heller Chemie- und Verwaltungsgesellschaft mbH, 1987.

RÉSUMÉ**Anhydride sulfureux, protection contre l'oxydation et réductions dans le vin**

Le sulfitage est un procédé de conservation très répandu dans l'industrie alimentaire. A cause de son très large spectre d'action, il est aussi indispensable dans la vinification. Jusqu'à ce jour, on ne connaît aucun produit d'une efficacité comparable. La détermination précise de « l'acide sulfureux libre » revêt une grande importance dans la technique de vinification, car la protection contre l'oxydation et la détérioration par l'action microbienne n'est garantie qu'en présence de quantités suffisantes de SO_2 actif. Certaines variétés de raisin et les vins rouges de certains millésimes (2003 !) contiennent des réductions qui simulent la présence d'acide sulfureux libre lors du titrage électrométrique et miroitent ainsi une sécurité illusoire. Il existe des méthodes d'analyse qui permettent de contourner ce piège.