



Das Schicksal von SO₂ in farbintensiven Rotweinen

Die Wirkung von Schwefeldioxid (SO₂) in Wein ist vielfältig. Neben dem Schutz vor Bräunungsreaktionen steht die Verhinderung des mikrobiellen Verderbs im Vordergrund. Farbintensive Rotweine, insbesondere auch solche aus Neuzüchtungen, sind «Schwefelfresser». Das hängt mit der Bildung sogenannter Reduktone und der Anlagerung von freier SO₂ an die roten Farbstoffe zusammen. Dieser Bericht aus dem Zentrum für Getränke- und Aromaforschung der Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften (ZHAW) geht auf die Hintergründe dieser Beobachtungen ein und beleuchtet Fragen der Bestimmung, Dosierung und Bedeutung von SO₂.

MARTIN HÄFELE, THOMAS FLÜELER, KONRAD BERNATH UND TILO HÜHN, ZÜRCHER HOCHSCHULE FÜR ANGEWANDTE WISSENSCHAFTEN (ZHAW), ZENTRUM FÜR GETRÄNKE- UND AROMAFORSCHUNG, WÄDENSWIL
martin.haeefe@zhaw.ch

Seit Jahrzehnten wird Schwefeldioxid (SO₂) zur Stabilisierung in der Weinbereitung eingesetzt. Wir verfügen somit bei dessen Anwendung in der Vinifikation traditioneller europäischer Rebsorten über einen umfassenden Erfahrungsschatz. Mit der Verarbeitung von Neuzüchtungen wie Regent und Dornfelder traten aber mikrobiologische Probleme auf. Es wurde – trotz gemessenen 20 bis 25 mg/L freier SO₂ – von einem Verderb solcher Weine im Stahltankausbau durch *Brettanomyces bruxel-*

lensis berichtet. Vor diesem Hintergrund ist die Interpretation der praxisüblichen Messungen des freien SO₂ mittels Jodtitration zu hinterfragen. Die SO₂-Menge beim Ausbau solcher Weine muss angepasst werden.

SO₂-Einsatz in Most, Maische und Wein

Der Einsatz von SO₂ in Most, Maische und Wein dient der mikrobiologischen Stabilisierung sowie dem Oxidationsschutz durch Hemmung der traubeneigenen Oxidationsenzyme. Nach der Zugabe von schwefliger Säure zum Wein muss zwischen gebundener und freier SO₂ unterschieden werden. In Abhängigkeit vom pH-Wert und vom Gehalt an freier SO₂ liegt nur ein Teil des freien SO₂ in der aktiven Form vor (Tanner und Brunner 1979). Nur diese Form ist mikrobiologisch aktiv und damit von Be-

deutung für den Schutz der Weine. Bei den Überlegungen zur SO₂-Dosage sind aber neben dem pH-Wert noch weitere Faktoren wie die Entstehung der Reduktone und die an Anthocyane gebundene Menge SO₂ zu beachten.

Die Entstehung der Reduktone

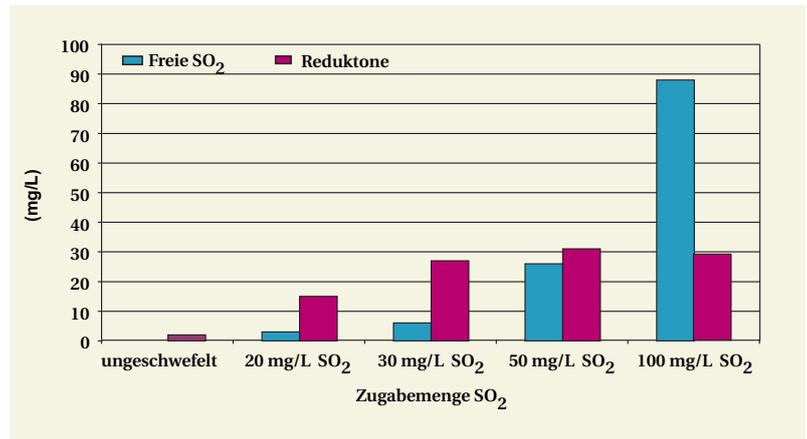
Durch die Zugabe von SO₂ zum Wein werden phenolische Substanzen reduziert. Sie werden als Reduktone bezeichnet und entstehen erst durch die Schwefelung: Im ungeschwefelten Jungwein sind sie kaum nachweisbar. Je nach Weinsorte beträgt der Reduktongehalt zwischen 10 und 40 mg/L. Da es sich um reduzierte Weininhaltsstoffe handelt, ist der maximale Gehalt an Reduktionen durch deren Menge im Wein vorgegeben. In Abbildung 1 wurde ein Jungwein der Sorte Zweigelt des Jahrgangs 2008 nach dem biologischen Säureabbau (BSA) mit unterschiedlich hohen SO₂-Mengen versetzt. Der Reduktongehalt stieg dabei auch bei unüblich hohen SO₂-Gaben von 100 mg/L nicht über den Wert von 30 mg/L. Dass die Entstehung der Reduktone (wie der Name sagt) auf eine Reduktion zurückzuführen ist, kann durch Zugabe anderer reduzierend wirkender Substanzen (z.B. Titan(III)-chlorid) zu Wein gezeigt werden.

Reduktongehalt in alternden Weinen

Nach der Bildung der Reduktone durch die erste SO₂-Gabe nimmt ihr Gehalt im Verlauf des Weinausbaus kontinuierlich ab. Man geht davon aus, dass Polymerisationen der phenolischen Substanzen hierfür verantwortlich sind. Die daraus entstehenden langen Phenolketten können durch SO₂ nicht oder dann nur durch sehr hohe Gaben (> 200 mg/L) reduziert werden. Diese Erscheinung ist von der Stabilisierung der Anthocyane her bekannt. Durch die Bindung an Gerbstoffe im Verlauf des Ausbaus können sie durch SO₂ nicht mehr entfärbt werden. Die Abnahme des Reduktongehalts während der Weinalterung zeigen die Abbildungen 2a und 2b. Für diesen Versuch wurden Weine verschiedener Jahrgänge der Rebsorten Blauburgunder und Regent auf den Gehalt an freier SO₂ und Reduktionen untersucht. Tendenziell zeigt sich, dass der Reduktongehalt im alternden Wein abnimmt. Dabei kann es vorkommen, dass bei einem älteren Jahrgang wegen der Menge an Reduktionen, die durch die erste Schwefelung entstehen, zum Analysezeitpunkt mehr Reduktone nachweisbar sind als in jüngeren Weinen. So im Vergleich der beiden Regent-Weine der Jahrgänge 1999 und 1997 (Abb. 2b). Dass sich die Abnahme des Reduktongehalts bei der Weinalterung nicht durch ein Gleichgewicht zwischen dem Gehalt freier SO₂ und Reduktionen erklären lässt, kann durch eine erneute Aufschwefelung der gealterten Jahrgänge gezeigt werden. Selbst nach einer SO₂-Gabe von 100 mg/L zum Blauburgunder aus dem Jahrgang 1999 wurde kein Anstieg des Reduktongehalts bemerkt.

Analytik und Interpretationen

Bei der praxisüblichen Analyse der freien SO₂ führen die Reduktone durch ihre Eigenschaft, wie freie SO₂ von Jod oxidiert zu werden, zu einer Fehlinterpretation der Analysedaten. Der Messwert setzt sich aus der Summe der Reduktone plus der freien SO₂ zusammen. Durch die Zugabe von Glyoxal zur Probe – wie für Weine mit Ascor-



binsäure empfohlen (Tanner und Brunner 1979) – kann diesem Problem begegnet werden. Glyoxal bindet das vorhandene freie SO₂, sodass bei der anschliessenden Messung lediglich die Menge der Reduktone erfasst wird. Die Differenz der Messwerte mit und ohne Zugabe von Glyoxal ergibt den Gehalt an freier SO₂. Nach der Zugabe des Glyoxals zur Probe darf die vorgeschriebene Wartezeit von fünf Minuten nicht überschritten werden, da der Gehalt an Reduktionen in Abwesenheit von freiem SO₂ zu sinken beginnt. Vor dem Hintergrund der langjährigen positiven Erfahrung mit 20 bis 25 mg/L freiem SO₂ beim Ausbau traditioneller Rotweinsorten scheint die Verdopplung des Analyseaufwands durch die Bestimmung des Reduktongehalts wenig sinnvoll. In den Mengen, in denen Reduktone im Wein vorkommen, sind sie mikrobiologisch unwirksam, schützen jedoch den Wein wie freies SO₂ vor Oxidation. Bei guter Herstellungspraxis mit der dazugehörigen Kellerhygiene ist (im

Abb. 1: Entstehung der Reduktone durch SO₂-Zugabe nach dem BSA in einem Zweigelt 2008.

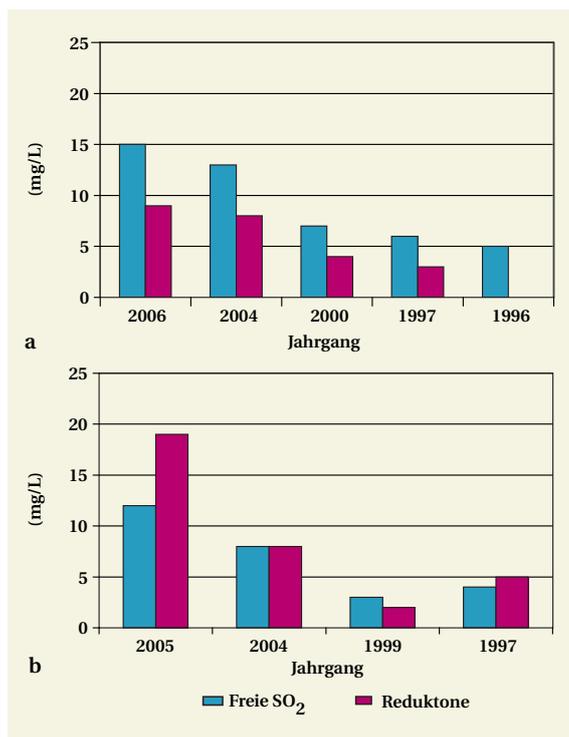


Abb. 2 a und b: Abnahme des Reduktongehalts während der Weinalterung abgefüllter Weine der Sorten Blauburgunder (a) und Regent (b).

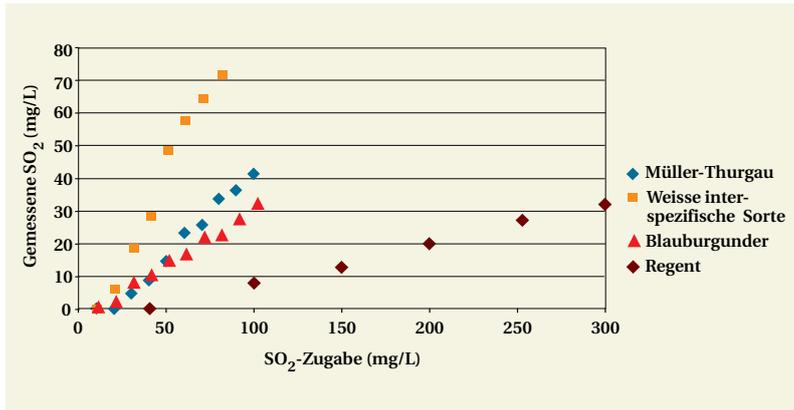


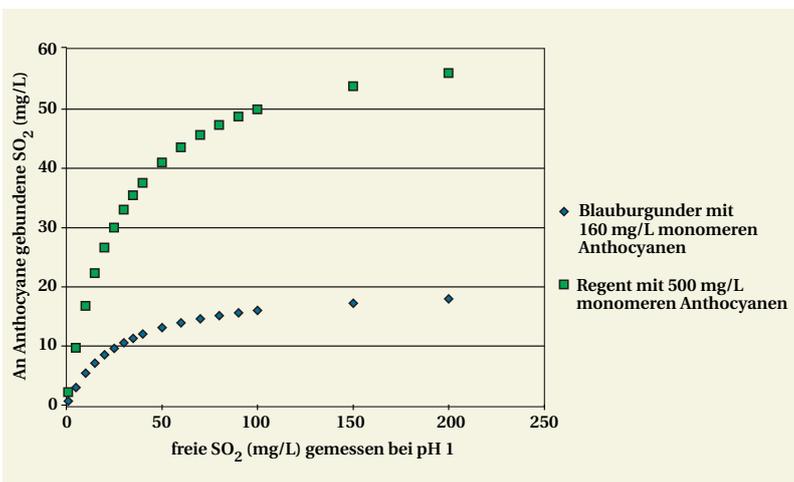
Abb. 3: Head-spacemessung der freien SO₂ verschiedener Weine nach Zugabe von SO₂. Messung im pH-Wert-Bereich der Weine (nach Müller 2003).

Gegensatz zum Ausbau von Neuzüchtungen) eine Erhöhung der SO₂-Gehalte im traditionellen Ausbau europäischer Rotweinsorten nicht angezeigt.

Einfluss der Anthocyane auf den Gehalt an freier SO₂

Beim Ausbau farbintensiver Neuzüchtungen ist neben den Reduktionen auch der hohe Anthocyanengehalt bei der Interpretation der Messergebnisse von Bedeutung. Die Menge an mikrobiologisch aktivem SO₂ richtet sich neben dem pH-Wert massgeblich nach dem tatsächlichen Gehalt an freiem SO₂ im Wein. Ein äusserst wichtiger Faktor bei der Einschätzung dieses Werts ist die starke Bindungsaffinität der Anthocyane gegenüber SO₂ (Burroughs 1975). Diese Bindungsaffinität ist vergleichbar mit der des Pyruvat (Blouin 1992), einem der Hauptbindungspartner des SO₂. Dies hat zur Folge, dass bei farbintensiven Rotweinen eine erhebliche Menge SO₂ an Anthocyane gebunden ist, ohne dass die übliche Analyse darüber Aufschluss gibt. Denn durch die vorschriftsmässige Ansäuerung zur Überführung des vorhandenen Schwefels in die aktive und somit durch Jod oxidierbare Form wird die Anthocyan-SO₂-Verbindung getrennt. Die Senkung des pH-Werts hat also zur Folge, dass ein grösserer Anteil des Schwefels als freies SO₂ erscheint, als dies im pH-Bereich des Weins tatsächlich der Fall ist. Einen Hinweis auf die tatsächlichen Gehalte an freiem SO₂ zeigt Abbildung 3.

Abb. 4: Bindungsvermögen monomerer Anthocyane gegenüber SO₂ am Beispiel der Sorten Blauburgunder und Regent.



Kopfraum- oder Headspace-Analysen

Die Messung des freien SO₂ erfolgte für diesen Versuch mittels «Kopfraumanalyse». Hierzu wird ein Probegefäss bis zur Hälfte mit dem zu untersuchenden Wein gefüllt und darauf gasdicht verschlossen. Bei der anschliessenden Äquilibrierung im Wasserbad bildet sich zwischen der SO₂-Konzentration in der Probe und derjenigen im luftgefülltem Raum darüber (Kopfraum) ein Gleichgewicht. Mit einer Spritze wird nun eine definierte Menge Gas aus dem Kopfraum entnommen und in eine Indikatorlösung eingespritzt. Anhand der Farbreaktion der Indikatorlösung kann der SO₂-Gehalt in der entnommenen Gasmenge beziehungsweise in der Probe berechnet werden. Hiermit lassen sich Rückschlüsse auf den tatsächlichen Gehalt an freiem SO₂ ziehen, denn die zu untersuchende Probe muss für die Analyse nicht verändert werden. Die Messung erfolgt im pH-Bereich des Weins.

Blauburgunder gegen Regent

Im Vergleich der Sorten Blauburgunder und Regent (Abb. 3) wird deutlich, dass in Abhängigkeit vom Anthocyanengehalt im Wein ein erheblicher Teil des SO₂ in gebundener Form vorliegt. Neuzüchtungen wie Regent oder Dornfelder sind aufgrund ihres hohen Anthocyanengehalts von diesem Effekt stärker betroffen als die traditionellen Rebsorten. Dies kann anhand des Bindungsvermögens der monomeren Anthocyane gezeigt werden. Nach Glories (1978) liegen zirka 30% der Anthocyane eines Jungweins in der monomeren, also ungebundenen Form vor. In einem Modellsystem für die Rebsorten Blauburgunder und Regent wurde berechnet, in welcher Grössenordnung SO₂ an monomere Anthocyane gebunden ist (Abb. 4). Das Modell «Regent» mit 500 mg/L monomeren Anthocyanen entspricht dabei einem Wein mit einem Gesamtanthocyanengehalt von 1500 mg/L, das Modell «Blauburgunder» einem Wein mit einem Gesamtanthocyanengehalt von lediglich 480 mg/L. Die Kurvenpunkte sind dabei als Summe aus der Messung des freien SO₂ bei pH 1 und der Menge des SO₂ zu verstehen, die an Anthocyane gebunden ist. Nach einer Zugabe von zirka 50 mg/L SO₂ zum Modell «Blauburgunder» wären beispielsweise 10 mg/L SO₂ an Anthocyane gebunden und 40 mg/L frei. Im Vergleich dazu sind nach einer Zugabe von 50 mg/L SO₂ zum Modell «Regent» etwa 30 mg/L SO₂ an Anthocyane gebunden und lediglich 20 mg/L frei.

Was heisst das für die Praxis?

Das führt zur Erkenntnis, dass in Weinen mit hohem Anthocyanengehalt lediglich ein sehr kleiner Teil des freien SO₂ tatsächlich frei ist und damit auch nur ein geringer Anteil in der aktiven Form vorliegt. Ein ausreichender Schutz vor mikrobiologischem Verderb ist mit den Standardmengen an freiem SO₂ von 20 bis 25 mg/L nicht gewährleistet. Die sensorische Verbesserung durch die Reaktion von SO₂ mit Acetaldehyd bleibt bestehen. Ebenso der Schutz vor Oxidation und unerwünschten Maillard-(Bräunungs-)Reaktionen. Diese Wirkungen erbringt die freie SO₂ unabhängig vom pH-Wert. Für einen mikrobiologischen Schutz farbintensiver Rotweine muss aber der Gehalt an freiem SO₂ im Ausbau nach oben angepasst werden (ca. 50 mg/L). Als obere Limite wirken

Reduktone: ca. 20 – 25 mg/L		} Insgesamt 50 mg/L freie SO ₂ gemessen
An Anthocyane gebundenes SO ₂ : ca. 10 – 15 mg/L		
Aktives SO ₂ : je nach pH-Wert	Tatsächlich freies SO ₂ : ca. 10 – 15 mg/L	

Abb. 5: Beispiel einer Interpretation des Messergebnisses von einem Regent mit einem Anthocyanengehalt von 1500 mg/L.

hier die Polymerisationsvorgänge, die zur Gerbstoffverfeinerung und Farbstabilisierung führen. Diese verlaufen bei zu hoch eingestellten Gehalten an freiem SO₂ (> 60 mg/L) verlangsamt oder sind blockiert. Ebenso haben zu hohe SO₂-Gehalte einen negativen Einfluss auf die Aromareifung der Weine. Die Bocksergefahr steigt und ein deutlicher Qualitätsverlust wäre die Folge. Abbildung 5 zeigt die Interpretation einer Messung des freien SO₂ in einem Regent-Wein mit einem Anthocyanengehalt von 1500 mg/L. ■

Literatur

Bernath K., Flüeler Th. und Hühn T.: Mikooxygenation II. Schweiz. Z. Obst- Weinbau 139 (1), 8–10, 2003.

Blouin J.: Techniques d'analyses des moûts et des vins, Verlag Dujardin-Salleron, 1992.

Burroughs L.F.: Determining Free Sulfur Dioxide in Red Wine. American Journal of Enology and Viticulture 26:1, 1975.

Glories Y.: Recherches sur la matière colorante des vins rouges. Thèse pour obtenir le grade de Docteur d'état ès sciences à l'université de Bordeaux II, 1978.



Der Gehalt an SO₂ in Wein wird durch iodometrische Titration bestimmt.

Tanner H. und Brunner H.R.: Getränkeanalytik, Untersuchungsmethoden für die Labor- und Betriebspraxis, Verlag Heller Chemie- und Verwaltungsgesellschaft mbH, 2. Auflage, 1979.

Müller M.: Gehalt an freier und aktiver schwefeliger Säure in Abhängigkeit der verwendeten Traubensorte. Diplomarbeit ZHAW Wädenswil, 2003.

Le destin du SO₂ dans les vins rouges à coloration intense

L'anhydride sulfureux (SO₂) est ajouté à la vendange foulée et au vin pour en assurer la stabilisation microbologique et empêcher toute oxydation grâce à l'inhibition des enzymes qui en sont responsables. L'acide sulfureux est présent dans le vin sous une forme liée ou libre. Cependant, l'activité microbologique du SO₂ libre ne sera que partielle, elle dépendra de la valeur pH et de la quantité de SO₂ libre effectivement présente et les mesures de protection des vins devront être adaptées en conséquence. Lors de la titrisation du SO₂ libre, il faudra tenir compte de la valeur pH, mais aussi de la consommation possible de SO₂ libre par la fixation sur

des réducteurs et des anthocyanes. Sur la base de longues années d'expérience, il est permis d'affirmer que 20 à 25 mg/l de SO₂ libre offrent une protection sûre contre la dégradation microbologique dans la vinification de cépages rouges traditionnels. A cause de la part de SO₂ liée aux substances colorantes dont la quantité est fonction de la teneur en anthocyanes et du potentiel élevé de formation de réducteurs, ce dosage devra être porté à 45 à 50 mg/l pour les cépages rouges riches en tannin et en substances colorantes comme on les rencontre fréquemment dans les nouvelles sélections.

R É S U M É