

Die Bestimmung der titrierbaren Gesamtsäure in Wein

So einfach die Methode zur Bestimmung der titrierbaren Gesamtsäure auf den ersten Blick auch erscheint, so mannigfaltig erweisen sich in der praktischen Durchführung die Fehlerquellen. Erhöhte Werte, wie sie bei unvollständiger Entgasung – hauptsächlich bei Jungweinen – erhalten werden, können sich bei der späteren chemischen Entsäuerung der Weine fatal auswirken. Wer die apparativen Tücken kennt, theoretisch die heiklen Stellen der Durchführung meistert, wird zweifelsohne mit zuverlässigen Werten belohnt.

ROLAND BILL UND MANUELA OETTLI,
EIDGENÖSSISCHE FORSCHUNGSANSTALT WÄDENSWIL

Unter dem Begriff der titrierbaren Gesamtsäure versteht man laut Schweizerischem Lebensmittelbuch (SLMB, Kapitel 30, Methode 5.1) die Summe der im Wein enthaltenen freien Säuren mit Ausnahme der Kohlensäure, die bei der Neutralisation mit einer alkalischen Lösung bis zum vereinbarten pH-Wert von 7,0 erfasst werden. Es handelt sich dabei hauptsächlich um organische Säuren wie Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Zitronen- oder Essigsäure und weitere, in relativ geringen Mengen vorliegende Säuren.

Das Entgasen der Probe

Vor der Titration mit Lauge muss der Wein von der Kohlensäure befreit werden.

Dieser Schritt ist wesentlich und hat wohl den grössten Einfluss auf die Bestimmung des wahren Wertes. Das Austreiben der Kohlensäure kann auf verschiedene Weise (Abb.1) erfolgen:

a) mit den altbewährten Methoden: In der Praxis der Kleinwinzer wird der auf Raumtemperatur gebrachte Wein in einem verschliessbaren Behälter so lange geschüttelt, bis keine sichtbare Kohlensäureentbindung mehr stattfindet. Für abfüllfertige Weine eignet sich diese einfache Methode recht gut, doch dürfte die vollständige Entfernung der Kohlensäure bei Jungweinen nach der Gärung oder dem biologischen Säureabbau (BSA) kaum gelingen. Zuverlässig ist dagegen die Methode des Erhitzens (Re-

ferenzmethode, SLMB). Dabei wird der Wein in einem offenen Gefäss über einer Wärmequelle (Spiritusbrenner, Spiegelbrenner etc.) vorsichtig bis zum beginnenden Sieden (leichte Schaumkrone am Rand des Glases) erhitzt und anschliessend unter fliessendem Wasser auf etwa 20 °C abgekühlt. Um eine erneute Aufnahme von Kohlensäure zu verhindern, ist die Abkühlung unter Einleiten von Stickstoff zu empfehlen. Ein zu intensives Auskochen des Weines ergibt zu tiefe Werte.

b) mit den sicheren Methoden: Das vollständige Austreiben der Kohlensäure durch Begasen mit Stickstoff hat sich heute in den meisten Labors und Weinbaubetrieben durchgesetzt. Dabei wird während 3 Minuten (Jungweine 6 Minuten) über eine Fritte (Firma Merck, Dietikon: Mikro-Eintauchfilter Art. Nr. 30 752 03) Stickstoff eingeleitet. Die Do-

Abb. 1: Entgasen der Probe: die richtige Wahl der Methode ist bei der Bestimmung der titrierbaren Gesamtsäure entscheidend.



Einfluss der Entgasungs-Technik auf die titrierbare Gesamtsäure

Entgasungs-Technik*	Titrierbare Gesamtsäure	
	Roséwein Jungwein 1999	Rotwein Jahrgang 1998
Ohne Begasung	5,6 g/l	5,3 g/l
3 Min. mit Stickstoff	4,4 g/l	4,9 g/l
3 Min. ausgeschüttelt (30 ml Wein)	4,8 g/l	5,0 g/l
3 Min. mit Luft (Aquariumpumpe, 30 ml Wein)	4,5 g/l	4,9 g/l
Erhitzen bis zum beginnenden Sieden (30 ml Wein)	4,9 g/l	5,0 g/l
Erhitzen bis es schäumt (20–45 Sek. 30 ml Wein)	4,6 g/l	5,0 g/l
Ultraschallbad 3 Min. (30 ml Wein)	5,3 g/l	5,2 g/l
Ultraschallbad 6 Min. (30 ml Wein)	5,1 g/l	5,1 g/l
Ultraschallstab Programm 1 (30 ml Wein)	5,1 g/l	5,1 g/l
Ultraschallstab Programm 2 (30 ml Wein)	4,9 g/l	5,0 g/l
Ultraschallstab Programm 3 (30 ml Wein)	5,1 g/l	4,1 g/l

* Die Entfernung der Kohlensäure kann direkt im Wein oder in der verdünnten zu titrierenden Lösung vorgenommen werden. Die minimalen Unterschiede liegen im analytischen Streubereich.

sierung der Stickstoffdurchflussmenge soll der Schaumentwicklung angepasst werden. Als kostengünstige Alternative zur Stickstoffbegasung kann auch Luft über eine entsprechende Pumpe (Aquariumpumpe) zum Austreiben der Kohlensäure eingesetzt werden. Dabei sind die Begasungszeiten jedoch etwas länger anzusetzen.

- c) mit weiteren Methoden:** In diese Kategorie gehört sicher das Thema der Behandlung mit Ultraschall. Versuche an der Forschungsanstalt Wädenswil (FAW) (Tabelle) haben gezeigt, dass trotz ausgiebiger Beschallung mit dem Ultraschallbad oder mit dem Ultraschall erzeugenden Stab die Kohlensäure, vor allem bei Jungweinen, nicht vollständig ausgetrieben werden konnte. Neu ist auch der Einsatz der Mikrowellentechnik zur Entfernung der Kohlensäure aus Getränken. Diese Methode hat ebenfalls ihre Tücken (unkontrolliertes Erhitzen/Spritzen) und scheint zur Bestimmung der titrierbaren Gesamtsäure weniger geeignet.

Die Titration

Zur Bestimmung werden mit einer Pipette 10 ml Wein bei Zimmertemperatur in ein hochwandiges 50 ml Becherglas exakt einpipettiert. Man fügt 10 ml destilliertes Wasser zu und entfernt die vorhandene Kohlensäure mittels Erhitzen oder Begasen. Die Verwendung eines Magnetrührwerkes erleichtert das Rühren und somit die gleichmässige Vermischung der Lauge während der Titration. Die geeichte Elektrode wird nun so eingetaucht, dass sie sich etwa 1 cm über dem Boden des Becherglases befindet. Vorsicht: Elektroden sind hitzeempfindlich und dürfen nie in heisse Lösungen gebracht werden!

Anschliessend fügt man aus der zur Nullmarke aufgefüllten Bürette tropfenweise Natronlauge hinzu, bis die Anzeige des pH-Meters den Wert 7,0 erreicht. Diese Anzeige ändert sich gegen das Ende der Titration hin oft sprunghaft, weshalb die Zutropfgeschwindigkeit aus der Bürette zu vermindern ist. Ein Titrieren über den Endpunkt von 7,0 hinaus kann so vermieden werden.

Bei der Titration von Weissweinen ist es möglich, an Stelle der elektronischen Endpunktanzeige auch den Indikator Bromthymolblau zu verwenden. Die Indikator-Lösung wird hergestellt, indem man 0,4 g Bromthymolblau in 20 ml Alkohol löst, 20 ml kohlenstoffsaurefreies Wasser und anschliessend 0,1 molare Natronlauge (zirka 0,75 ml) bis zur blaugrünen Färbung zugibt. Diese Lösung wird zu 100 ml Volumen mit Wasser aufgefüllt. Die gebrauchsfertige Indikatorlösung ist ebenfalls über den Fachhandel erhältlich.

Bei Verwendung von handelsüblicher 0,1 M Natronlauge zur Titration berechnet sich die titrierbare Gesamtsäure nach der Formel:

$$\text{Titrierbare Gesamtsäure in g/l} = 0,75 \times \text{ml Natronlauge (Verbrauch)} \times \text{Titer der Lauge}$$

Der erhaltene Wert entspricht der titrierbaren Gesamtsäure, ausgedrückt in Gramm Weinsäure pro Liter Wein. Die Umrechnung in die in der EU oft verwendete Angabe als Gramm pro Liter Schwefelsäure erfolgt durch die Multiplikation des Resultates mit dem Faktor 0,653.

Weitere mögliche Fehlerquellen

Der Titer (siehe Kasten) der Natronlauge ist bei gekauften, handelsüblichen Lösungen auf dem Flaschenetikett vermerkt und ein Charakteristikum

Titerbestimmung einer 0,1 M Natronlauge

Da die Konzentration einer Masslösung oft nicht exakt dem gewünschten Wert entspricht, wird ein Titer (Korrekturfaktor) ermittelt. Zur Bestimmung der genauen Konzentration einer Masslösung werden Ursubstanzsubstanzen verwendet. Sie zeichnen sich durch chemische Reinheit und Beständigkeit aus.

Ursubstanzsubstanzen werden unter Feuchtigkeitsschluss im Exsikkator aufbewahrt.

Der Titerwert t der 0,1 M Natronlauge ist ein Mittelwert, bestimmt aus 2 bis 3 Messungen.

Es werden zur Bestimmung 0,5 g bei max. 125 °C zur Gewichtskonstanz getrocknetes Kaliumhydrogenphthalat ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, Ursubstanz) p.a. in ein 150 ml Becherglas auf 0,1 mg genau eingewogen und mit 50 ml carbonatfreiem destilliertem Wasser gelöst. Nach der Zugabe einiger Tropfen Phenolphthalein-Lösung (1% in 70-prozentigem Alkohol) titriert man mit der Natronlauge bis zum Auftreten einer leichten Rosafärbung. Die Färbung soll mindestens für etwa 10 Sekunden sichtbar bleiben. Der Verbrauch an Lauge sei a ml. Da 0,5000 g Kaliumhydrogenphthalat 24,482 ml genau 0,1 M Natronlauge entsprechen, berechnet sich der Titer t nach der Formel: $t = 24,282$ dividiert durch den Verbrauch a an Natronlauge.



Abb. 2: Die elektronische Anzeige des pH-Wertes lässt auch in stark gefärbten Weinen den Endpunkt exakt erfassen.

für die Genauigkeit der Lauge. Natronlauge ist allerdings keine stabile Lösung und verliert im Laufe der Zeit an Stärke. Der Titer sollte daher jeden Monat einmal überprüft und bei der Berechnung mit berücksichtigt werden.

Zur Bestimmung des Endpunktes der Titration gibt es verschiedene Möglichkeiten. Waren es früher hauptsächlich Indikatoren – chemische Verbindungen, die in dem erwünschten pH-Bereich einen Farbumschlag aufweisen –, so wird heute mehrheitlich die elektronische Endpunktanzeige (pH-Meter) eingesetzt. Indikatoren eignen sich zur Bestimmung der titrierbaren Gesamtsäure bei farbschwachen Weinen, vor allem für Weissweine. Bei der Titration von Rotweinen ist das Erkennen des Endpunktes oft sehr unsicher, was zu fehlerbehafteten Resultaten führen kann. Auf dem Markt finden sich heute kostengünstige pH-Meter (Abb. 2), die bei korrekter Wartung (Genauigkeit der Pufferlösungen und Zustand der Elektrode) den Endpunkt exakt anzeigen.

Präzision der Methode

Gemäss einem Ringversuch des O.I.V. (Office International de la Vigne et du Vin, Paris), der mit Bromthymolblau als Endpunktanzeige durchgeführt wurde, ist die Präzision als recht gut einzustufen.

Innerhalb des eigenen Labors ist bei allen Weinen mit einer Standardabweichung von $r = \pm 0,07$ g/l (Weinsäure), innerhalb unterschiedlicher Labors mit einer Standardabweichung bei Weiss- und Roséweinen von $R = \pm 0,27$ g/l und bei Rotweinen von $R = \pm 0,38$ g/l zu rechnen. Diese Resultate bestäti-

gen ebenfalls die Ringversuche, die jährlich einmal von den beiden Forschungsanstalten Wädenswil und Changins in Zusammenarbeit mit der Hochschule Sion in der Schweizerischen Weinbaupraxis durchgeführt werden.

Literatur

Schweizerisches Lebensmittelbuch (SLMB). Bundesamt für Gesundheit, Bern, Kapitel 30A/5. (Ausgabe April 1996).

Tanner H. und Brunner R.: Getränke-Analytik. Verlag Heller Chemie GmbH, D-7170 Schwäbisch Hall, Kapitel 6, 1997.

Bill R., Pulver D., Weissenbach P. und Wiederkehr M.: Weinbaupraxis. Verlag Stutz + Co., Wädenswil, 156, 1996.

RÉSUMÉ

La détermination de l'acidité totale titrable dans le vin

Du point de vue analytique, la méthode de détermination de l'acidité totale titrable est assez simple. Certaines précautions s'imposent néanmoins pour éliminer toutes les sources d'erreurs possibles. Ainsi, il faudra veiller à bien supprimer tout le gaz carbonique dans le vin. Les solutions de mesure (lessives sodées) ou les vieilles solutions tampons servant à étalonner l'affichage du point final peuvent également être à l'origine de faux résultats. Des valeurs trop élevées ou trop basses de l'acidité totale titrable peuvent avoir des conséquences fatales lors de la désacidification chimique des jeunes vins.