

# Säure in Traubenmost und Wein

Wohl noch nie hat uns die Frage nach den wertbestimmenden – ja sogar den chemischen – Eigenschaften der Säuren in Trauben, Traubenmost und Wein so stark beschäftigt wie im Herbst 2003. Die Äpfelsäure in den Trauben verschwand infolge der hohen Temperaturen während der Reife in einem bisher in der Deutschschweiz nicht bekannten Ausmass. Sicher auch wegen der allgemeinen Unsicherheit bezüglich des Säurepegels wurden Proben in grosser Zahl zur Analyse eingesandt. Die Resultate trugen oft mehr zu Verwirrung bei, als dass sie helfen konnten. Da die Klimatologen uns weitere meteorologische Extremereignisse wie den Sommer 2003 voraussagen, haben wir einige Fakten zum «Management» der Säure in der Traube und im werdenden Wein zusammengetragen.

DANIEL BAUMGARTNER, DANIEL PULVER UND  
HANS PETER RUFFNER, AGROSCOPE FAW WÄDENSWIL

Der Extremsommer 2003 hat die Qualitätsstandards für Traubenmoste in der Deutschschweiz etwas durcheinander gewirbelt. Der Oechslewert, bisher bei uns das Mass aller (guten) Dinge, geriet ins Straucheln. Rekorde hin oder her, Zuckerwerte deutlich über 100 °Oe bedeuteten im Keller eher eine Herausforderung als ungeschmälerte Freude. Ein Säurermangel zieht hohe pH-Werte nach sich, was zu Gär-



Abb. 1: Saurer Bacchus (aus «Weinfestival», Oskar Weiss, AT Verlag, Aarau, 2001, S. 49).

und Ausbaubedingungen führt, die ungebetenen mikrobiellen «Gästen» bedeutend mehr entgegenkommen als den uns vertrauten Hefen und Oenokokken. Säure wird mit ungenügender Reife und damit Unvollkommenheit in Verbindung gebracht. Dass es aber auch zu wenig davon geben kann, ist in unseren Weinbaugebieten neu, während in den Anbauzonen der Neuen Welt die Aufsäuerung mit Weinsäure, gelegentlich auch Zitronensäure, längst zur Standardpraxis zählt.

In diesem Beitrag geht es uns darum, die chemischen Eigenschaften der in den Trauben vorkommenden Hauptkomponenten Äpfel- und Weinsäure, ihr Verhalten während der Reife und im Verlauf der (Maische-) Gärung verständlich darzustellen: Die beiden so genannt zweibasigen Säuren (sie enthalten zwei Säuregruppen) sind bei tiefem pH sehr gut löslich, die Weinsäure bildet aber in Gegenwart von Kalium ( $K^+$ ) und Calcium ( $Ca^{++}$ ) Salze, deren Löslichkeit unter Praxisbedingungen im Weinkeller überschritten wird (siehe Tab. 1). Die Salze der Äpfelsäure andererseits sind in Wein gut löslich, sie fallen nicht aus.

Tab. 1: Löslichkeit von Weinstein (g/L) in Abhängigkeit von Temperatur und Alkoholgehalt (Berg und Keefer 1958).

Temperatur °C	Alkoholgehalt Vol.-%						
	0	10	11	12	13	14	15
-4	2,00	1,05	0,98	0,91	0,86	0,81	0,70
0	2,25	1,26	1,17	1,11	1,04	0,98	0,86
5	2,66	1,58	1,49	1,40	1,32	1,24	1,10
10	3,42	2,02	1,91	1,81	1,71	1,63	1,46
15	4,17	2,45	2,35	2,25	2,13	2,03	1,83
20	4,92	3,08	2,92	2,77	2,63	2,51	2,26
25	5,66	3,53	3,47	3,20	3,02	2,88	2,60

## Säuren in der Traube und im Most

Äpfel- wie Weinsäure werden im grünen Entwicklungszustand der Traubenbeere gebildet und erreichen kurz vor Reifebeginn ihr Maximum von durchschnittlich 10 respektiv 15 g/kg. Zusammen also rund 25 g/kg Beeren (berechnet als Weinsäure). Im Verlauf der Reife nimmt die Konzentration beider Säuren ab. Die der Äpfelsäure hauptsächlich als Folge der temperaturabhängigen (!) Veratmung. Die der Weinsäure, weil ihre Bildung mit dem Abklingen der Fotosynthese im nicht mehr grünen Fruchtgewebe aufhört. Da die Beere weiterhin an Grösse zunimmt, wird die Weinsäure verdünnt.

Es wäre verfehlt davon auszugehen, dass die beiden Hauptsäuren der Traube gleichmässig über den Beerenquerschnitt verteilt sind. Sowohl Äpfel- als auch Weinsäurekonzentrationen sind zum Zeitpunkt der Lese in der Beerenhaut höher als im Beerenfleisch. Allerdings beansprucht die Haut lediglich einen Anteil von 10% des Beerengewichts, während das Beerenfleisch 85% einnimmt, die restlichen 5% gehen auf das Konto der Samen (Iland und Coombe 1988; Shiraz). Gesamthaft finden sich laut den beiden Autoren zum Zeitpunkt der Reife pro Beere zirka 8 bis 9 mg der Säuren im Fleisch und etwa 3 mg in der Haut, davon sind je rund ein Drittel Äpfel- und zwei Drittel Weinsäure (Abb. 2, modifiziert nach Possner und Kliewer 1985). Der Kaliumgehalt nimmt während der Reife sowohl in der Haut wie auch im Beerenfleisch deutlich zu, was sich auch in einer Abnahme an freier Weinsäure manifestiert.

Dass Beerenhaut und Beerenfleisch zwei verschiedene Gewebetypen darstellen, deren Zellen sich durch ein unterschiedliches Rückhaltevermögen auszeichnen, wird bei der Maischegärung offenbar. Die Hautzellen sind vergleichsweise klein, widerstandsfähig und vor allem sind ihre Zellmembranen intakt, was bedeutet, dass diese «Behälter» auch unter der mechanischen Beanspruchung der Entrappung und Pressung nicht einfach auslaufen. Die Farbstoffe der blauen Trauben treten bezeichnenderweise nicht aus. Ganz anders die grossen, mechanisch wenig wi-

derstandsfähigen Speicherzellen des Beerenfleisches. Ihr Inhalt wird bei der Verarbeitung mehr oder weniger spontan freigesetzt und kann als Federweisser oder Süsstdruck vinifiziert werden.

Im Verlauf der Gärung entsteht bekanntlich Alkohol, der bei der Maischegärung die Zellmembranen der Hautzellen angreift, sie durchlässig macht und so zur Extraktion der Farbe führt. Im Verlauf des Gärprozesses werden neben der Farbe auch die andern Inhaltsstoffe der Hautzellen – namentlich eben Säuren und Kalium – frei gesetzt. Dies wird durch eine Studie von Höchli (1997) belegt, in der gezeigt wurde, dass sich Weissweinsaft bis zum Gärbeginn nach zwei Tagen kaum verändert hatte, während eine Maischestandzeit von gleicher Dauer eine Extraktion von Äpfelsäure aber auch von  $K^+$  und eine pH-Erhöhung auslöste. Kaltstandzeiten von zehn Tagen bei 5 °C und Hochkurzerhitzung (80 °C) ergaben die gleichen Resultate, da auch diese beiden Techniken zum Funktionsverlust der Hautzellmembranen und damit zum Austritt der Inhaltsstoffe führen.

## Methoden der Säurebestimmung

Vor einiger Zeit wurde ausführlich über die praktischen Aspekte der Gesamtsäurebestimmung durch Titration berichtet (Bill und Oettli 2000). Wer Most oder Weine auf den Gehalt an organischen Säuren analysieren lässt, wird meist erstaunt feststellen, dass die Summe von Wein-, Äpfel-, Milch- und Essigsäure den Wert der titrierbaren Gesamtsäure oft deutlich überschreitet. Das liegt daran, dass bei der Bestimmung der einzelnen Säuren mittels HPLC die gesamte vorhandene Säure (inkl. die bereits abgesättigten Gruppen) erfasst wird. In Abbildung 3 findet sich eine Gegenüberstellung der HPLC-Analysen von letztjährigen Traubenmosten aus der Ostschweiz mit ihren titratorischen Bestimmungen. Praktisch alle roten Punkte befinden sich links der gestrichelten Diagonale. Das heisst, die Titration ergibt tiefere Säurewerte als die HPLC-Bestimmung. Die Differenz steht für den bereits im Most vorhandenen Anteil an OH-Ionen (vgl. dazu auch Abb. 4).

Abb. 2: Verteilung von Wein- und Äpfelsäure in der reifen Traubenbeere (mg/g Frischgewicht).

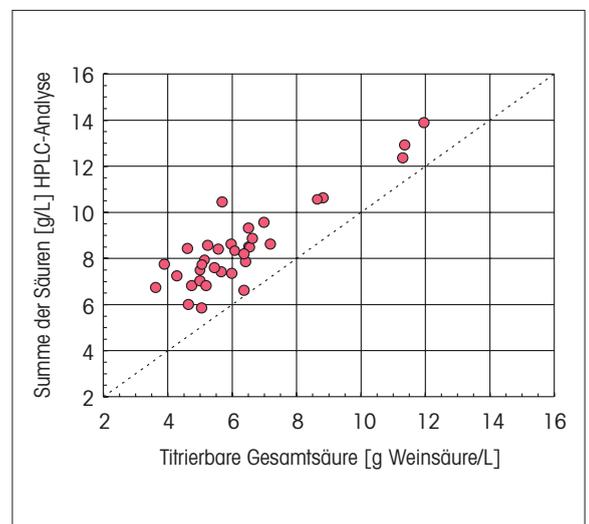
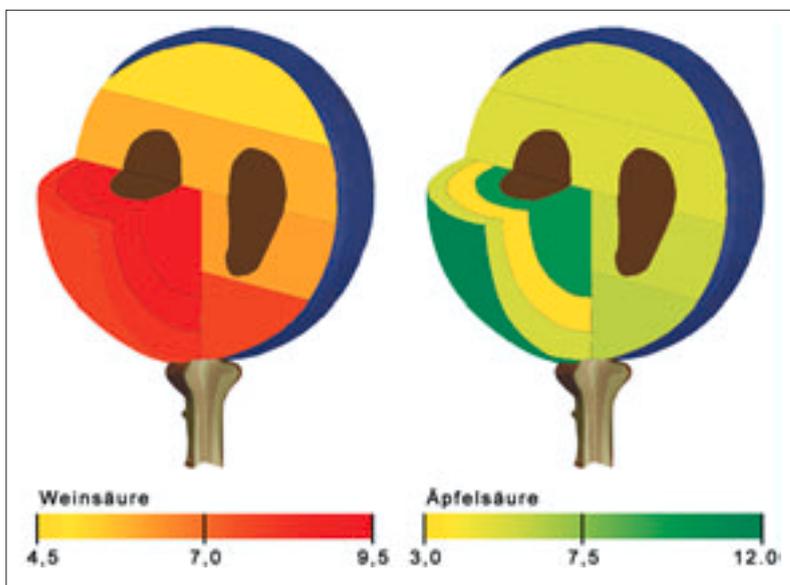


Abb. 3: Gegenüberstellung der Säurewerte von Traubenmosten nach Bestimmung mittels Titration beziehungsweise HPLC.

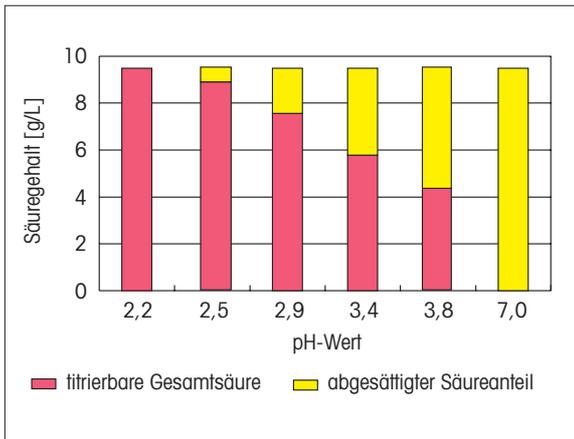


Abb. 4: Einfluss des pH-Werts auf die titrierbare Gesamtsäure in Traubenmost.

Der pH-Wert ist so gesehen eine Angabe über das Verhältnis der Konzentration der Säuregruppen zur Menge an Gegenionen. Was bei einer Titration also erfasst werden kann, ist nur noch die Anzahl derjenigen Säuregruppen, die - ausgehend vom aktuellen pH-Wert bis zum Endpunkt von pH 7,0 - mit der zugeetzten Natronlauge reagieren.

Am Beispiel einiger trockener Rieslingweine konnte gezeigt werden, dass der im Gaumen wahrnehmbare saure Geschmack am besten mit der titrierbaren Säure korreliert (Fischer und Wilke 2000). Für praktische Belange ist deshalb die technisch einfachere Titration ein gutes Instrument zur Beurteilung der Acidität. Die Bestimmung der einzelnen Säuren mittels HPLC gibt dem Kellermeister allerdings zusätzliche Informationen zum Beispiel über den Verlauf des BSA oder das Auftreten von flüchtiger Säure, die ihm ein analytisch gestütztes Vorgehen bei der Weinbereitung erlauben.

## Ansäuerung von Traubenmost mit Weinsäure

An pasteurisiertem Blauburgunder- beziehungsweise Müller-Thurgau-Traubenmost aus unserem Versuchsbetrieb in Wädenswil (Ernte 2003) wurde der Einfluss einer starken Aufsäuerung auf den pH-Wert untersucht. Die Resultate sind in Abbildung 5 dargestellt: Aus den Werten geht hervor, dass eine Zugabe

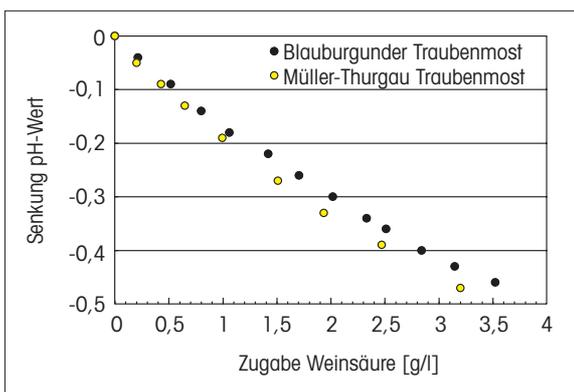


Abb. 5: Einfluss von Weinsäurezugaben auf den pH-Wert von Traubenmost.

von 2,5 g Weinsäure pro Liter Most, wie vom Gesetz her maximal erlaubt, bei beiden Proben in einer pH-Erniedrigung von etwa 0,4 Einheiten resultierte. Ein weiterer Zusatz von Weinsäure führte zur Ausfällung von Weinstein. Aus Tabelle 1 kann errechnet werden, dass in wässriger Lösung und bei 20 °C je nach Kaliumgehalt maximal 1,5 bis 5 g/L Weinsäure gelöst bleiben. Der Gehalt an Kalium im Traubenmost beträgt normalerweise 1 bis 3 g/L. Damit ist in jedem Fall genügend Kalium vorhanden, um unter praxisrelevanten Bedingungen (Temperatur und Alkoholgehalt) die Löslichkeitsschwelle von Kaliumhydrogentartrat zu erreichen. Die eigentliche Kristallbildung ist ein sehr komplexer Vorgang. Ist die Löslichkeitsschwelle erreicht, können Schutzkolloide, die im Most beziehungsweise Wein in hohem Masse vorhanden sind, die Ausfällung von Weinstein verlangsamen oder gar verhindern. Allerdings bleibt die Lösung übersättigt und wird unter auch nur leicht veränderten Bedingungen (z.B. Temperatur, Filtration, Reifung des Weins) das Salz abscheiden (siehe Abb. 6).

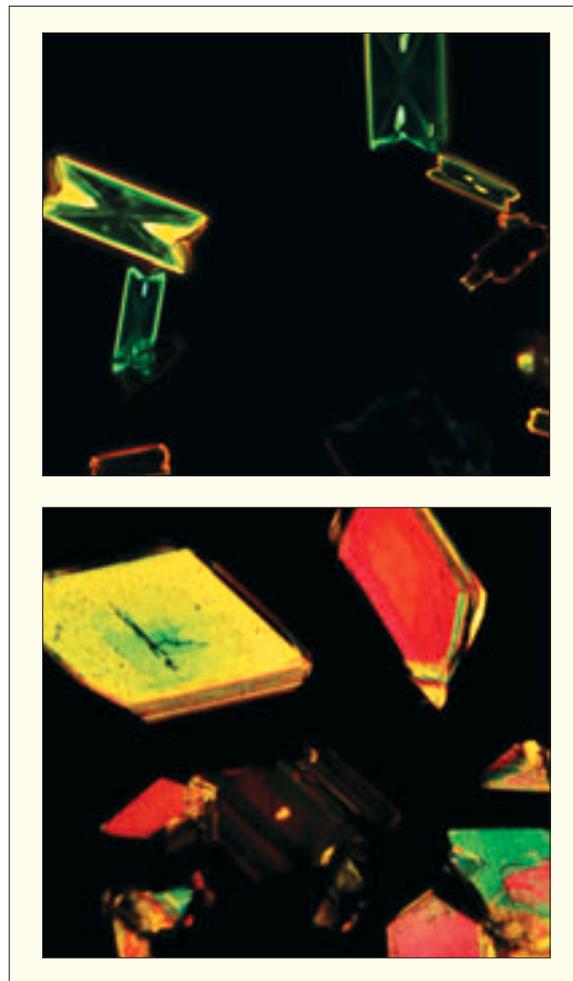


Abb. 6: Weinsteinkristalle. (Fotos: Daniel Pulver)

## Säurezusatz

Gemäss der Schweizerischen Lebensmittelgesetzgebung (Zusatzstoffverordnung, Kap. 36) dürfen zum Aufsäuern von Traubenmost und Wein Zitronensäure bis maximal 1 g/L sowie L(+)-Weinsäure oder Äpfelsäure bis 2,5 g/L verwendet werden.

Die drei Säuren eignen sich unterschiedlich gut zum Aufsäuern: Zitronensäure kann unter bestimmten Bedingungen von Milchsäurebakterien zu Diacetyl und Essigsäure abgebaut werden. Der Zusatz von Zitronensäure darf also erst erfolgen, wenn der Wein keine lebenden Mikroorganismen mehr enthält. Zitronensäure ist aber gut löslich, fällt nicht mehr aus und kann somit durchaus für kleinere Säurekorrekturen kurz vor der Abfüllung eingesetzt werden.

Am häufigsten verwendet wird Weinsäure. Ihre Löslichkeit in Wein ist jedoch – wie vorgängig erwähnt – begrenzt. Wie viel von der zugesetzten Weinsäure letztlich im Wein übrig bleibt, ist schwierig vorauszusagen.

Äpfelsäure wird in der Praxis zum Aufsäuern noch kaum verwendet. Aus preislichen Gründen eignet sich für den praktischen Einsatz die DL-Äpfelsäure, ein Racemat, das zu gleichen Teilen aus D(+) und L(-) Äpfelsäure besteht. Dabei ist zu beachten, dass Milchsäurebakterien beim biologischen Säureabbau (BSA) nur das L-Malat umsetzen können und somit nach dem BSA das D-Malat übrig bleibt. Die genaue Bestimmung des Endpunkts des BSA mittels Papierchromatogramm ist in diesem Fall also nicht möglich. Im Gegensatz zur Weinsäurezugabe bleibt beim Äpfelsäurezusatz mehr titrierbare Gesamtsäure erhalten, da beim BSA aus dem Abbau des zugesetzten L-Malats Milchsäure entsteht. Unter diesen Gesichtspunkten ist es erstaunlich, dass die Äpfelsäure zum Aufsäuern kaum verwendet wird.

Über den optimalen Zeitpunkt für den Säurezusatz gibt es nur wenig Angaben. In einem sehr reifen Jahrgang wie 2003 steht eine pH-Senkung im Vordergrund, um die Entwicklung von unerwünschten Mikroorganismen zu hemmen. Vorteilhaft ist deshalb – ausser im Fall der Zitronensäure – ein möglichst früher Zusatz zum Most oder ein Zusatz unmittelbar nach der Gärung. Bei Rotwein werden durch tiefere pH-Werte zudem eine intensivere Farbe sowie bessere Farbstabilität erreicht.

Äpfelsäure: 2,5 g/L direkt zum Most (Var. 3 bzw. 6), nach der Gärung (Var. 4 bzw. 7) sowie nach dem biologischen Säureabbau (BSA, Var. 5); Zitronensäure: 0,5 g/L zum fertigen Wein (Var. 8); Milchsäure: 1,0 g/L zum fertigen Wein (Var. 9). Ausserdem wurde eine Kontrollprobe ohne Aufsäuerung mit BSA (Var. 1) respektiv ohne BSA (Var. 2) ausgebaut. Die Analysewerte des Ausgangsmosts und der fertigen Weine sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die Alkoholgehalte betragen in allen Versuchsvarianten 12 Vol.-%. Die Kontrollvariante ohne Aufsäuerung mit BSA (Var. 1) zeigt einen höheren pH-Wert und eine deutlich tiefere titrierbare Gesamtsäure als die Variante ohne BSA (Var. 2). Die Weinsäuregehalte sind praktisch gleich. Allein durch Verhinderung des BSA konnte also die Gesamtsäure um mehr als 1 g/L höher gehalten werden. Degustativ präsentiert sich der Wein mit BSA etwas flach und säurearm.

Die Aufsäuerung mit Weinsäure vor beziehungsweise nach der Gärung (Var. 3 und 4) sowie nach dem BSA (Var. 5) ergibt vergleichbare Werte bezüglich pH-Wert und titrierbarer Gesamtsäure. Im Vergleich zur Kontrolle (Var. 1) konnte aber eine deutliche Absenkung des pH-Werts und eine deutlich höhere titrierbare Gesamtsäure erreicht werden. Die im Wein verbleibende Weinsäure liegt um 0,5 respektive 0,6 g/L höher als in der Kontrolle. Der Zeitpunkt der Aufsäuerung hatte praktisch keinen Einfluss auf die Säurezusammensetzung im fertigen Wein. Aus den Analysezahlen geht hervor, dass die zugesetzte Weinsäure grösstenteils wieder ausgefallen ist. Es blieb letztlich nur etwa 0,5 g/L mehr Weinsäure gelöst als in der Kontrolle. Der pH-Wert war jedoch deutlich tiefer, was sich auch auf die Titration auswirkte.

Bei den Varianten mit Äpfelsäurezusatz (Var. 6 und 7) ist jeweils 1,1 g/L Äpfelsäure übrig geblieben. Es handelt sich dabei um den Anteil D-Malat aus dem Racemat, der beim BSA nicht abgebaut wurde. Der Milchsäuregehalt ist wie erwartet höher als in der Kontrolle, bedingt durch den Abbau des zugefügten Anteils L(-)-Äpfelsäure. Die titrierbare Gesamtsäure ist ebenfalls deutlich erhöht. Sensorisch sind diese Varianten bezüglich dem Säureempfinden vergleichbar mit den Weinsäure-Varianten. Die Säure wird als deutlich markanter wahrgenommen als in der Kontrollvariante, aber nicht unangenehm. Im Gegensatz zur landläufigen Meinung sind Äpfelsäure und Weinsäure sensorisch nicht unterscheidbar.

Die zugesetzte Menge Zitronensäure (Var. 8) und Milchsäure (Var. 9) konnte analytisch nachgewiesen werden. Der Effekt dieser Säuren auf den pH-Wert war gering. Die Erhöhung der titrierbaren Gesamtsäure entspricht in Variante 9 erwartungsgemäss nur etwa der Hälfte der zugesetzten Menge, da bei pH 3,7 bereits die Hälfte der Milchsäure dissoziiert ist und daher titrimetrisch nicht erfasst wird (siehe oben). Hier ist noch anzumerken, dass ein Zusatz von Milchsäure im schweizerischen Lebensmittelgesetz nicht vorgesehen ist. Der Grund dafür ist eigentlich nicht ersichtlich, wird sie doch schon in anderen Getränken in grossen Mengen zugesetzt.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass im Herbst 2003 eine Aufsäuerung des Mosts aus mik-

**Tab. 2: Einfluss von Säurezugaben auf die Säureverhältnisse eines Müller-Thurgau-Weins 2003.**

Nr.	Behandlung			Analysewerte					
	BSA	Zugabe g/L	Säure + Zeitpunkt	pH	GS g/L	WS g/L	AS g/L	MS g/L	ZS g/L
Most		–		3,6	4,6	3,5	2,5	–	–
1	+	–		3,8	3,6	1,3	0,4	2,1	0,4
2	–	–		3,6	4,7	1,4	1,9	0,8	0,3
3	+	2,5	WS vor Gärung	3,4	4,8	1,9	0,6	1,7	0,3
4	+	2,5	WS nach Gärung	3,4	4,8	1,8	0,4	2,0	0,3
5	+	2,5	WS nach BSA	3,5	4,4	1,8	0,2	2,0	0,2
6	+	2,5	AS vor Gärung	3,5	4,9	1,4	1,2	2,4	0,2
7	+	2,5	AS nach Gärung	3,5	5,0	1,3	1,1	2,4	0,2
8	+	0,5	ZS nach BSA	3,7	4,0	1,4	0,4	2,1	0,8
9	+	1,0	MS nach BSA	3,7	4,1	1,2	0,3	3,2	0,2

GS = titrierbare Gesamtsäure; WS = Weinsäure; AS = Äpfelsäure; MS = Milchsäure; ZS = Zitronensäure.

### Praxisversuch Aufsäuerung 2003

Im Herbst 2003 haben wir Versuche mit verschiedenen Aufsäuerungsvarianten durchgeführt. Ein Posten Müller-Thurgau-Trauben wurde nach dem Pressen in 100 L-Portionen aufgeteilt und aufgesäuert (Tab. 2). Handelsübliche L(+)-Weinsäure beziehungsweise DL-

robiologischer Sicht deutliche Vorteile gebracht hat. Der Versuch hat aber auch gezeigt, dass ohne Aufsäuerung die Gesamtsäure im fertigen Wein sehr niedrig ist. Bei den hohen Alkohol- und Extraktgehalten des Jahrgangs 2003 wirkte sich ein Säurezusatz deshalb auch sensorisch positiv aus. Zur Festlegung des optimalen Zeitpunkts der Aufsäuerung und zur Auswahl der verwendeten Säure sind aber noch weitere Versuche nötig.

#### Literatur

Berg H.W. und Keefer R.M.: Am. J. Enol. 9, 180, 1958.

Bill R. und Oetfli M.: Die Bestimmung der titrierbaren Gesamtsäure in Wein. Schweiz. Z. Obst- Weinbau 136, 293–295, 2000.

Fischer U. und Wilke A.: Säurestruktur und Verbraucherpräferenzen: Sauer macht Verbraucher nicht lustig. Das Deutsche Weinmagazin 22, 24–29, 2000.

Iland P.G. und Coombe B.G.: Malate, tartrate, potassium and sodium in flesh and skin of Shiraz grapes during ripening: Concentration and compartmentation. Am. J. Enol. 39, 71–76, 1988.

Possner D.R.E. und Kliewer W.M.: The localisation of acids, sugars, potassium and calcium in developing grape berries. Vitis 24, 229–240, 1985.



## RÉSUMÉ

### L'acidité dans le moût de raisin et le vin

*L'été caniculaire 2003 n'est pas resté sans conséquences sur l'acidité dans le moût de raisin. Si basse était-elle par endroits que les maîtres de chai s'en sont fort inquiétés. Acidifier ou non ? Cette question bantait tous les esprits. Mais les choses se sont calmées après la fermentation, les mesures alors effectuées confirmant que tout était rentré dans l'ordre. Nous avons expliqué dans le présent article pourquoi il en a été ainsi et de quelle manière se comportent les différents acides dans la baie pendant la vinification. Tandis que dans les régions viticoles aux températures plus douces que les nôtres l'adjonction d'acide est pratique courante depuis longtemps, nos expériences en la matière sont encore limitées. Afin d'enrichir nos connaissances, l'Agroscope FAW Wädenswil a procédé à un essai d'adjonction d'acide tartrique, malique, citrique et lactique à différentes étapes de la vinification. Les résultats analytiques montrent qu'une grande partie de l'acide tartrique ajouté est de nouveau précipité et que la moitié de l'acide malique se transforme en acide lactique par fermentation malolactique. L'acide citrique et l'acide lactique sont restés tels quels dans le vin. Mais beaucoup plus que l'augmentation de l'acide, c'est la forte baisse de la valeur pH qui a joué un rôle important, car elle a permis d'améliorer la stabilité microbiologique de manière significative.*