

Grundkurs Schweflige Säure

Thorben Zimmermann,
Staatliches Weinbauinstitut Freiburg

In den letzten Jahren wurde die Schweflige Säure aufgrund der Möglichkeit einer allergischen Reaktion aber auch aufgrund des erhöhten SO_2 -Bedarfes in den Jahren 2000 und 2006 stark thematisiert. Was Sie schon immer über Schweflige Säure wissen wollten, steht im folgenden Text.

Die Verwendung von Schwefliger Säure ist in der Weinbranche ein traditionelles Verfahren, welches schon seit Tausenden von Jahren bekannt ist und angewandt wird, um Weine, aber auch Holzfässer zu konservieren. Es gibt so gut wie kein Einsatzmittel, welches vergleichbare Eigenschaften wie SO_2 aufweist, was die Verwendung einer Alternative erschwert. Es ist fast unmöglich, einen SO_2 -freien Wein zu erzeugen, da selbst Hefen in der Lage sind, kleinere Mengen an SO_2 zu synthetisieren. Selbst schwefelfrei produzierte Weine können anhand der Hefe einen Gehalt über 10 mg/l gesamte Schweflige Säure enthalten, und somit wird auch hier der Zusatz „enthält Sulfite“ auf dem Etikett erforderlich.

Früher verbrannte man Schwefelschnitten im Fass. Dabei verbrennt der Schwefel (Elementsymbol S) zu Schwefeldioxid (SO_2). Beim Lösen von SO_2 in Most oder Wein bildet sich Schweflige

Säure H_2SO_3 , welches wiederum im Most oder Wein zu dem Anion HSO_3^- „zerfällt“ (dissoziiert). Heutzutage ist das SO_2 in handelsüblichen Druckgasflaschen erhältlich, indem das SO_2 in flüssiger Form leicht dosierbar angewandt und zugeführt werden kann.

Einfache Handhabung

Eine weitere Möglichkeit stellt die Gabe mittels Kaliumdisulfit (Kadifit, Kaliumpyrosulfit, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$) dar. Dieses weiße Pulver lässt sich sehr einfach handhaben und eventuell schon im Weinberg dem Traubengut zuführen. Es gilt jedoch zu beachten, dass der Kaliumeintrag zum Weinsteinausfall beitragen kann, was insbesondere bei Kaliumdisulfitgaben kurz vor der Füllung Probleme bereiten kann. Das Kaliumdisulfit zerfällt im sauren Milieu in etwa zur Hälfte in SO_2 (57 %) und Kaliumoxid (K_2O) bzw. Kaliumhydroxid (KOH).



Die mit dem Wein aufgenommene Schweflige Säure ist bei maßvollem Konsum meist unbedenklich. Auf Weinetiketten weist seit 2005 zum Schutz von Allergikern der Zusatz „Enthält Sulfite“ hin. Personen ohne besondere Empfindlichkeit sollten nicht mehr als 0,7 mg SO_2 je kg Körpergewicht und Tag aufnehmen. Auch Fertigprodukte und Trockenfrüchte können geschwefelt sein. Bild: DWI

Dies bedeutet, dass bei Anwendung von 1 g Kaliumdisulfit etwa 0,5 g SO_2 entstehen was wiederum bedeutet, dass etwa die doppelte Einsatzmenge an $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ für eine gewünschte SO_2 -Dosage verwendet werden muss. Nur frisches, trocken gelagertes Pulver enthält noch die erforderliche Menge an SO_2 , was bei der Lagerung zu beachten ist.

Wird Schweflige Säure in Form von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ eingesetzt, so ist zur Freisetzung der Schwefligen Säure ein saures Milieu erforderlich. Aus diesem Grund kann eine reine $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -Lösung nicht zur Desinfektion von Flaschen, Holzfässern usw. verwendet werden. Vielmehr ist der Desinfektionslösung eine Säure zuzusetzen z. B. Citronensäure.

Man unterscheidet die

Schweflige Säure in folgende „Bestandteile“:

- Freie Schweflige Säure
- Gebundene Schweflige Säure
- Gesamte Schweflige Säure.

Die freie Schweflige Säure setzt sich aus verschiedenen chemischen Zerfallsformen (Dissoziationsformen) der Schwefligen Säure zusammen. Diese unterschiedlichen Dissoziationsformen sind stark abhängig vom pH-Wert.

Im Gleichgewicht

Undissoziierte SO_2 liegt hauptsächlich in einem pH-Bereich zwischen 0 und 2 vor. Zwischen einem pH-Wert von 2 und ca. 7 liegt vermehrt die Bisulfitform (HSO_3^-) und oberhalb des pH-Wertes von 7 hauptsächlich die Sulfitform SO_3^{2-} vor. Diese Zustandsformen stehen im System im Gleichgewicht und die Grenzen sind stark überlappend.

Aufgrund dieser unterschiedlichen Dissoziationsformen der freien Schwefligen Säure entstehen unterschiedliche Wirkungen, die in der Weinbranche genutzt werden können.

- Mikrobiologische Wirkung

Zulässige Höchstgehalte an Gesamt-Schwefeldioxid für Stillweine

| Wein mit einem Restzuckergehalt von weniger als 5 g/l (Anh. V der Verordnung (EG) Nr. 1493/1999) | normal | Ausnahmefall |
|--|----------|--------------|
| Rotwein: alle Qualitätsstufen | 160 mg/l | +40 mg/l |
| Weißwein, Roséwein, Rotling: alle Qualitätsstufen | 210 mg/l | +40 mg/l |
| Wein mit einem Restzuckergehalt von 5 g/l oder mehr (Anh. V der Verordnung (EG) Nr. 1493/1999) | | |
| Rotwein: Tafel- und Landwein, Qualitätswein, Kabinett | 210 mg/l | +40 mg/l |
| Weißwein, Roséwein, Rotling: Tafel- und Landwein, Qualitätswein, Kabinett | 260 mg/l | +40 mg/l |
| alle Weinarten | | |
| Spätlese | 300 mg/l | |
| Auslese | 350 mg/l | |
| Beeren- und Trockenbeerenauslese, Eiswein | 400 mg/l | |

gegen Hefen oder Bakterien durch undissoziierte SO_2

- Abbindung von unerwünschten Gärnebenprodukten durch HSO_3^- (Bisulfitform)
- Oxidationsschutz/reduzierende Wirkung bei Rotweinfarbe durch SO_3^{2-} (Sulfitform) und HSO_3^-
- Enzyminaktivierung

Abhängig vom pH-Wert

Da die undissoziierte SO_2 überwiegend bei niederen pH-Werten vorliegt, ist somit eine antimikrobielle Wirkung verstärkt bei tiefen pH-Werten zu erwarten.

Steigt der pH-Wert z. B. über die kritische mikrobiologische Grenze von 3,5, so wird weniger undissoziiertes SO_2 vorhanden sein bzw. diese in der nicht antimikrobiologischen Form des Sulfites vorliegen. D.h. der mikrobiologische Schutz durch die Schweflige Säure wird reduziert, zusätzlich fühlen sich z. B. Bakterien bei zunehmendem pH-Wert wohler und können Moste oder Weine mit zunehmenden pH-Wert für ihren Lebensraum erobern und kontaminieren.

Das folgende Beispiel zeigt die Wirkung der SO_2 in Abhängigkeit des pH-Wertes: Bei einem Most mit einem pH von 2,9 (gelegentlich bei Rieslingmost) liegt 7,8 % der freien Schwefligen Säure in der antimikrobiell aktiven SO_2 -Form vor, bei pH 4,2 (gelegentlich bei Rotwein) aber nur 0,4 %. Das bedeutet, dass für einen einheitlichen Gehalt von 1 mg/l undissoziierter SO_2 (antimikrobiell aktiv) beim Rieslingmost 12 mg/l freie Schweflige Säure und beim Rotwein 250 mg/l freie Schweflige Säure erforderlich wären.

Der pH-Wert im Wein begünstigt in der Regel den Dissoziationsform des Bisulfites. Die schwefelbindenden Gärnebenprodukte wie z. B. Acetaldehyd (Ethanal), welches die Sensorik negativ

beeinflusst, werden praktisch vollkommen gebunden. Bei mikrobiologischem und durch Botrytis belastetem Lesegut können die Gehalte an diesen Gärnebenprodukten stark erhöht sein und somit viel Schweflige Säure binden, was den Bedarf an Schwefliger Säure dementsprechend erhöht. Das war unter anderem beim Jahrgang 2006 ein großes Problem.

Die Enzym-Inaktivierung ist eine weitere wichtige Aufgabe der freien Schwefligen Säure. So wird z. B. die traubeneigene Tyrosinase (Polyphenoloxidase) ausgeschaltet. Sie ist unter anderem für die Braunfärbung bei der Oxidation von Most und Wein verantwortlich. Leider kann die Laccase (Polyphenoloxidase der Botrytis) nicht ausreichend von SO_2 gehemmt werden.

Kommen wir nun zur gebundenen Schweflige Säure: Nach der Zugabe von SO_2 in den Wein wird ein Teil zu Sulfat oxidiert. Ein anderer Teil der freien Schwefligen Säure reagiert mit Weinhaltstoffen (überwiegend mit Aldehyd- und Ketogruppen). Diese Menge an SO_2 , die in solchen Verbindungen fixiert ist, bezeichnet man als gebundene Schweflige Säure. Die Bindung an die Weinhaltstoffe ist je nach Bindungspartner mehr oder weniger fest.

Schwach gebunden

Es stellt sich stets ein Gleichgewicht aus freier Schwefliger Säure, dem Bindungspartner und der Verbindung ein. Somit besteht die Möglichkeit, dass bei abnehmendem Gehalt an freier Schwefliger Säure die gebundene Schweflige Säure, die mit schwachen Bindungspartnern gebunden ist, sich wieder löst und erneut freie Schweflige Säure zur Verfügung steht. Darum wird die schwach gebundene Schweflige Säure auch als SO_2 -Depot bezeichnet.

Fortsetzung nächste Seite

Leider bindet sich die Schweflige Säure sehr stabil an Acetaldehyd und Pyruvat und eine Rücklieferung ist in der Regel nicht möglich. Die Verbindung zählt man daher zur Ballast-SO₂.

Bei Rotweinen kann eine Schwefelung zu einer Farbaufhellung führen. Dies liegt daran, dass die Schweflige Säure einen Teil der Farbstoffe in farblose Substanzen „umwandeln“ kann. Beim Rückgang des SO₂-Gehaltes können diese relativ schwachen Bindungen jedoch wieder aufgespalten werden und die Rotweine erfahren wieder eine Farbvertiefung.

Da gereifte Rotweine bei der Schwefelung weniger ausbleichen, wartet man häufig mit der ersten Schwefeldosage. Aufgrund der Aufhellung dosiert man in der Regel fraktioniert, d. h. man gibt zwei- bis dreimal eine geringere Schwefelmenge, anstatt eine höhere Dosage während der Weinbereitung bzw. Lagerung im Keller.

Die gesamte Schweflige Säure schließlich ist die Summe von freier und gebundener Schwefliger Säure. Durch die Verordnung (EG) Nr. 1493/1999 ist der Gehalt an gesamter Schwefliger Säure limitiert. Die Tabelle auf Seite 18 zeigt die maximalen gesetzlichen Höchstgehalte für Stillweine.

In besonders kritischen Jahren kann der Höchstgehalt der gesamten Schwefligen Säure als Ausnahmefall erhöht werden. Dies setzt aber eine Genehmigung der EU und des betroffenen Mitgliedstaates voraus.

Einsparung von Schwefliger Säure

Wichtig ist die Verwendung von mikrobiologisch unbelastetem Lesegut und dessen schnelle Verarbeitung, da hier das größte SO₂-Bindungspotenzial entstehen kann. Des Weiteren ist bei Weinen, die einen biologischen Säureabbau durchlaufen haben, ein geringerer



Eine Apparatur zur Titration der Schwefligen Säure. Sie arbeitet automatisch.
Bild: Zimmermann

Schwefelbedarf festgestellt worden, da die Gärnebenprodukte wie Acetaldehyd und Pyruvat durch die Milchsäurebakterien verstoffwechselt werden und sich nicht mehr an SO₂ binden können. Auch eine Heferlagerung nach der Gärung reduziert den Schwefelbedarf. Vorteilhaft ist schließlich auch die Lagerung in vollkommen gefüllten und gasdichten Gebinden.

Bei der Weinbereitung ist es ratsam, den Gehalt der freien Schwefligen Säure ständig zu kontrollieren, da bei Pumpvorgängen, Filtrationen, Umlagerungen und nicht vollen Gebinden der Gehalt an SO₂ rasch abnehmen kann. Der Gehalt der Schwefligen Säure wird meist durch Titration bestimmt.

In den deutschen Weinregionen hat sich die quantitative Analyse der Schwefligen Säure anhand der Titration mittels Jodid-Jodat-Lösung bewährt. Dazu werden 25 ml Wein mit 5 ml 25-prozentiger Schwefelsäure und 2 ml Stärkelösung versetzt. Anschließend wird mit einer 1/128 N Jodid-Jodat-Lösung bis zu einem Farbumschlag

nach blau = Titrationsendpunkt (Jod-Stärke-Komplex) zugetropft. Der Verbrauch an Jodid-Jodat-Lösung in ml wird mit dem Faktor 10 multipliziert und das Ergebnis in mg/l freie Schweflige Säure angegeben.

Die zu verwendenden Lösungen sind in den gängigen Kellereibedarfbetrieben kauffertig erhältlich. Diese Methode ist sehr gut für einfache Routineanalysen geeignet. Allerdings werden die sogenannten Reduktone miterfasst. Zu den Reduktonen gehören in der Regel Farb- und Gerbstoffe sowie Zuckerabbauprodukte, aber auch Ascorbinsäure (Vitamin C), die den Gehalt an freier Schwefliger Säure höher erscheinen lässt als er in Wirklichkeit ist.

Vor allem bei Rotweinen können die Gehalte an Reduktonen recht hoch sein (10 bis 50 mg/l). Sehr dunkelfarbige Rotweine wie z. B. Regent oder Cabernet Mitos, deren freie Schweflige Säure titriert worden ist und der Gehalt angeblich 40 mg/l beträgt, können in Wirklichkeit 0 mg/l freie Schweflige Säure enthalten.

Für die Berücksichtigung

der Reduktone muss das eben beschriebene Verfahren wiederholt werden, jedoch zu den 25 ml Untersuchungswein ein Aldehyd (z. B. 2 ml einer Glyoxallösung) zugegeben werden. Der Aldehyd bindet die vorhandene freie Schweflige Säure (nach Zugabe sind fünf bis zehn Minuten Wartezeit nötig), sodass bei der Titration nur noch die Reduktone erfasst werden. Aus der Differenz der beiden Werte ergibt sich der tatsächliche Gehalt an freier Schwefliger Säure.

Bei dunklen Rotweinen und schlechtem Licht ist der Farbumschlag nach blau/violett und somit der Titrationsendpunkt schwer bzw. gar nicht zu erkennen. Um genauere Analysenwerte zu erhalten, eignet sich die Endpunktsbestimmung anhand des elektrochemischen Potentials sehr gut (siehe nebenstehendes Bild). Diese Apparatur kann die Titration automatisch bewerkstelligen. Mithilfe eines elektrischen Hubzylinders wird die Titrationslösung zudosiert und dann beendet, wenn der Titrationsendpunkt erreicht wurde.

Genauere Werte

Auf ebenso einfache Art und Weise kann zusätzlich die gesamte Schweflige Säure bestimmt werden. Allerdings werden auch hier die Reduktone miterfasst. Mit dieser Methode werden sehr genaue Werte erzielt. Dieses Gerät ist in der Weinbranche jedoch nicht sehr weit verbreitet oder bekannt. Der Preis liegt im vierstelligen Bereich.

Weine mit hohen Gehalten an Reduktonen, z. B. Rotweine, Beerenauslesen und Weine, die Ascorbinsäure enthalten, erfordern meist eine Bestimmung der gesamten Schwefligen Säure mittels Destillation.

Thorben Zimmermann,
Tel. 0761/40165-16
Thorben.Zimmermann@wbi.bwl.de