

Viel mehr als nur Wein-, Äpfel- und Milchsäure

Säuren in Most und Wein



Foto: Bleyer

Essigfaule Traube der Sorte Ruländer

Dr. Rainer Amann, Staatliches Weinbauinstitut Freiburg, gibt einen Überblick über die wichtigsten Säuren, die neben Wein-, Äpfel- und L-Milchsäure in Most und/oder Wein vorkommen.

Sensorische Beeinträchtigung durch erhöhte flüchtige Säure, UTA-Vermeidung durch Zusatz von Ascorbinsäure, Stabilisierung mit Zitronensäure, Konservierung mit Sorbinsäure, Fäulnisnachweis über die Analyse der Gluconsäure und erhöhter SO_2 -Bedarf bei faulem Lesegut durch hohe Gehalte an Brenztraubensäure und Ketoglutarensäure sind einige Schlagworte, die zeigen, dass eine ganze Reihe von Säuren zumindest für bestimmte Weine eine bedeutende Rolle spielen. Außerdem wird die Frage beantwortet, was es mit rechtsdrehenden und linksdrehenden Säuren auf sich hat und ob diese Unterscheidung kellerwirtschaftlich von Bedeutung ist. Die Ergebnisse der Untersuchung von 85 deutschen Weißweinen auf D-Milchsäure, Zitronensäure, Bernsteinsäure und Sorbinsäure werden vorgestellt.

Einige chemische Grundlagen

In der Chemie unterscheidet man zwischen organischen und anorganischen Verbindungen. Organische enthalten Kohlenstoff, anorganische nicht. Entsprechend gibt es auch organische (kohlenstoffhaltige) und anorganische (kohlenstofffreie) Säuren. Eine

Ausnahme ist die Kohlensäure, die durch Lösen von Kohlendioxid (CO_2) in Wasser gebildet wird. Sie enthält Kohlenstoff und wird trotzdem zu den anorganischen Säuren gezählt. Auch die Schweflige Säure, die durch Lösen von Schwefeldioxid (SO_2) in Wasser entsteht, ist eine anorganische Säure.

Alle Säuren, von denen nachfolgend die Rede ist, sind organische Säuren. Ihnen gemeinsam ist, dass sie mindestens eine Säuregruppe (-COOH) haben, von der das H, der Wasserstoff, als Proton (H^+ -Ion) abgespalten werden kann. Der pH-Wert gibt nichts anderes an als die Konzentration der H^+ -Ionen im Most beziehungsweise im Wein. Je höher die Konzentration der H^+ -Ionen, umso niedriger ist der pH-Wert. Zitronensäure hat gleich drei solche Säuregruppen, Äpfel- und Weinsäure haben zwei, Milch- und Essigsäure nur eine. Für den Einfluss auf den pH-Wert ist jedoch die Säurestärke wichtiger als die Anzahl der Säuregruppen. Eine stärkere Säure gibt leichter ein H^+ -Ion ab. Wenn man einen Most säuert, erreicht man deshalb mit der stärkeren Weinsäure eine größere pH-Senkung (= bessere mikrobiologische Stabilisierung) als mit gleicher Menge der schwächeren Äpfelsäure.

Rechts- und linksdrehende Säuren?

„Dieser Joghurt enthält rechtsdrehende Milchsäure“ hat jeder schon einmal gelesen. Das lässt schon vermuten, dass es auch eine linksdrehende gibt. Rechts- und linksdrehend bedeutet nicht, dass sich die Säuremoleküle irgendwie unterschiedlich im Kreis herum drehen. Vielmehr geht es hier um eine physikalische Eigenschaft, mit der man die beiden Milchsäuren analytisch unterscheiden kann. Die Molekülstrukturen einer rechtsdrehenden und einer linksdrehenden Säure sind spiegelbildlich, so wie eine rechte und eine linke Hand. Ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften sind weitgehend identisch. Leitet man aber linear polarisiertes (in einer Ebene schwingendes) Licht durch eine Milchsäurehaltige Lösung, so wird seine Schwingungsebene durch rechtsdrehende Milchsäure nach rechts, durch linksdrehende Milchsäure nach links gedreht.

Rechtsdrehende Säuren werden immer mit (+), linksdrehende mit (-) gekennzeichnet. Geläufiger sind die Bezeichnungen D (von lateinisch dexter = rechts) und L (von laevus = links). Leider sind die aber nicht gleichzusetzen mit (+) und (-), sondern hängen von

anderen Faktoren ab. So ist L-Äpfelsäure linksdrehend, aber L-Milchsäure rechtsdrehend. Will man das im Namen verdeutlichen, so schreibt man L-(-)-Äpfelsäure beziehungsweise L-(+)-Milchsäure.

Kellerwirtschaftlich ist die Unterscheidung nur von Interesse, wenn man Äpfelsäure zur Säuerung verwendet, was in einigen Ländern außerhalb der EU gestattet ist. Weil reine L-Äpfelsäure erheblich teurer ist, nimmt man dafür eine 1:1-Mischung aus D- und L-Äpfelsäure. Führt man nach der Säuerung einen BSA durch, dann wird nur die L-Äpfelsäure in Milchsäure umgewandelt, während die D-Äpfelsäure erhalten bleibt. In der Traube kommt dagegen nur die beim BSA komplett abbaubare L-Äpfelsäure vor. Auch von der Weinsäure enthält die Traube nur die L-(+)-Form. Dies gilt auch für die zur Säuerung verwendete Weinsäure, weil diese durch Aufbereitung von Weinstein gewonnen wird, also aus der Traube stammt. Zitronen-, Bernstein- und Essigsäure sind Beispiele für Säuren, von denen es aufgrund ihrer Molekülstruktur nur eine („nicht drehende“) Form gibt.

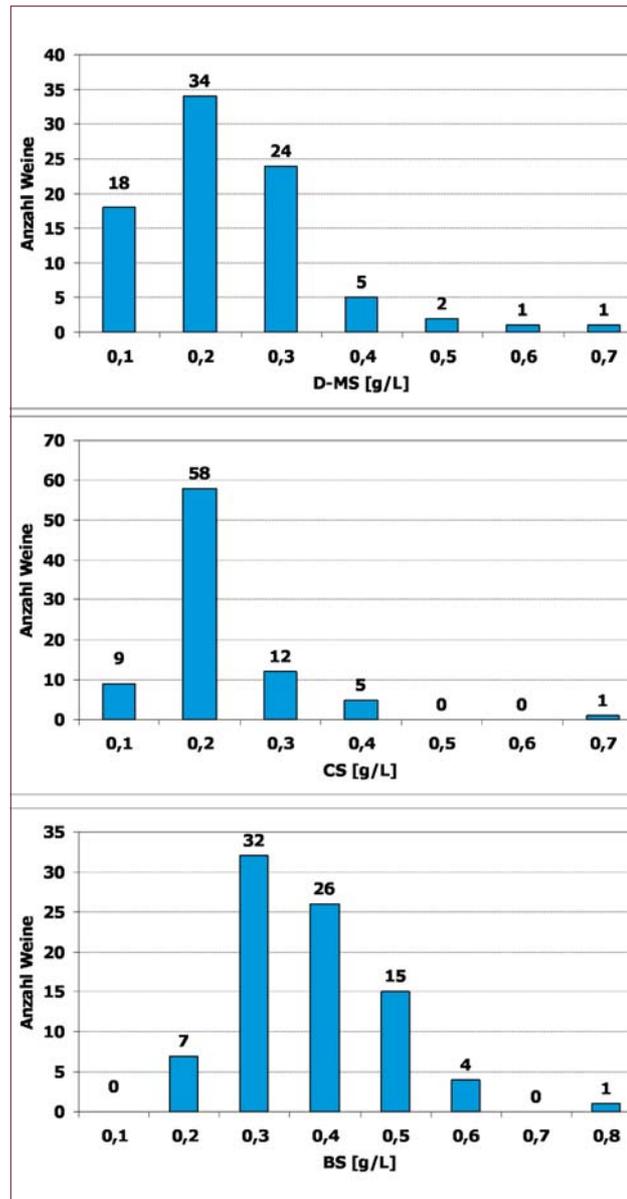
D-(-)-Milchsäure

Beim BSA wird die L-(-)-Äpfelsäure in L-(+)-Milchsäure und CO₂ umgewandelt. In Wein kommt aber immer auch D-(-)-Milchsäure vor. Weine ganz ohne BSA haben in der Regel nicht mehr als 0,1 g/l L-Milchsäure. Die D-Milchsäuregehalte in Wein mit und ohne BSA sind von Interesse, weil hierzu kaum neuere Literaturdaten vorliegen. Um D- und L-Milchsäure getrennt analysieren zu können, sind enzymatische Methoden notwendig. Das neue Verfahren FTIR (WineScan) erfasst ebenso wie chromatographische Methoden nur die Summe aus D- und L-Milchsäure.

In Abbildung 1 ist die Verteilung der D-Milchsäure- (MS), Zitronensäure- (CS) und Bernsteinsäure- (BS) Gehalte von 85 deutschen Weißweinen dargestellt. Die 85 Weine stammten aus acht Anbaugebieten und enthielten überwiegend (58 Weine) die Geschmacksangabe trocken. Mit 47 Weinen war Riesling die dominierende Sorte gefolgt von Müller-Thurgau (14) und Weißburgunder (8). 59 Weine waren als Qualitätswein ohne Prädikat im Verkauf, 16 als Kabinett und sechs als Spätlese, die übrigen vier Weine waren Tankproben.

76 der 85 Weine enthielten 0,1 bis 0,3 g/l D-Milchsäure, neun Weine 0,4 bis 0,7 g/l. In Abbildung 2 ist das Verhältnis von L- zu D-Milchsäure dargestellt. Jeder Wein entspricht einem Punkt im Diagramm. Alle neun Weine mit mehr als 0,3 g/l D-Milchsäure (die Punkte rechts vom roten Balken) enthielten auch über 0,3 g/l L-Milchsäure, fünf Weine über 1 g/l. Das heißt, bei allen neun Weinen wurde zumindest ein kleiner Teil der Äpfelsäure abgebaut, weil sonst nicht mehr als

Abb. 1: Gehalte der D-Milchsäure (MS), Zitronensäure (CS) und Bernsteinsäure (BS) in 85 Weißweinen.



0,1 g/l D-Milchsäure vorhanden wären. Weine ohne BSA (also mit 0,0 oder 0,1 g/l L-Milchsäure) enthalten nach diesen Untersuchungen 0,1 bis 0,3 g/l D-Milchsäure. Nach Literaturangaben bilden *Oenococcus*-Stämme (dazu gehören alle käuflichen Starterkulturen) beim BSA nur L-Milchsäure. Aber in Gegenwart von *Pediococcus*- oder *Lactobacillus*-Stämmen kann beim BSA auch vermehrt D-Milchsäure gebildet werden. Viele Weine mit BSA enthalten deshalb auch nur 0,1 bis 0,3 g/l D-Milchsäure. Ist mehr D-Milchsäure nachweisbar, dann kann man davon ausgehen, dass meistens zumindest ein teilweiser BSA unter Beteiligung von *Pediococcus*- oder *Lactobacillus*-Stämmen stattfand.

Zitronensäure

Der Zusatz von Zitronensäure zum Wein ist nach EU-Recht in der deutschen Fassung „im Hinblick auf den Ausbau des Weines“ gestattet, in der englischen Version „zur Weinstabi-

lisierung“ („for wine stabilisation purposes“). Der zugelassene Einsatzbereich ist damit nicht klar definiert. Eine Zulassung zur Säuerung besteht nicht. Aber der Zusatz von Zitronensäure trägt bei hohen pH-Werten zur Wein-Stabilisierung bei und wird deshalb nicht beanstandet. Der Zusatz zum Most ist nicht erlaubt. Wein darf nicht mehr als 1 g/l Zitronensäure enthalten. Gesetzlich geregelt ist also nicht, welche Menge Zitronensäure man zugeben sondern wie viel im Endprodukt maximal vorhanden sein darf. Deshalb ist es wichtig zu wissen, wie viel Zitronensäure in einem Wein ohne Zusatz zu erwarten ist. Abbildung 1 zeigt, dass 84 der 85 deutschen Weißweine 0,1 bis 0,4 g/l Zitronensäure enthielten und nur ein Wein mit 0,7 g/l deutlich mehr. Das legt nahe, dass dieser Wein mit Zitronensäure behandelt war. Die Kellerei konnte keine Auskunft geben, ob dem Wein vor dem Zukauf Zitronensäure zugegeben worden war. Aus den Ergebnissen kann man

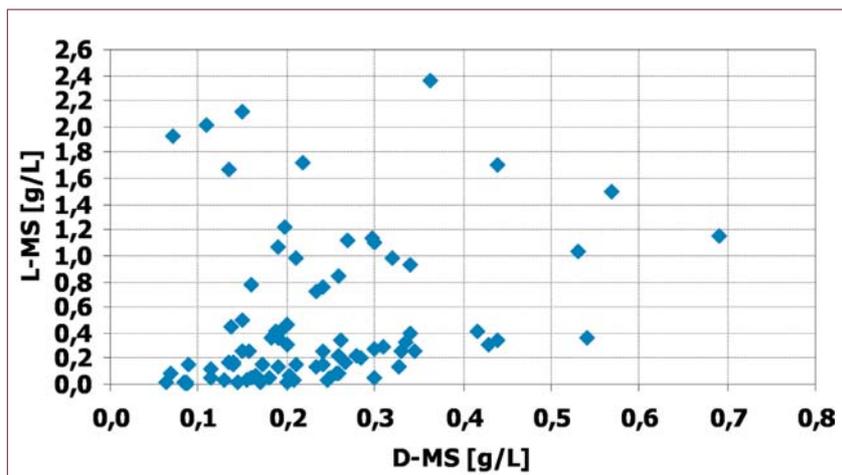


Abb. 2: Verhältnis von L- zu D-Milchsäure

ableiten, dass eine Zugabe von 0,6 g/l Zitronensäure in der Regel nicht zu einer Überschreitung des Grenzwertes führt.

Bernsteinsäure

Bernsteinsäure ist ein Nebenprodukt der alkoholischen Gärung. Sie trägt in geringem Umfang zur titrierbaren Gesamtsäure und damit zum sauren Geschmack des Weines bei. Der Bernsteinsäuregehalt der 85 analysierten deutschen Weißweine lag überwiegend zwischen 0,3 und 0,5 g/l (Abb. 1). Der Höchstgehalt von 0,8 g/l wurde in einem 2003er Müller-Thurgau gefunden.

Sorbinsäure

Sorbinsäure ist bis zu einem Gehalt von 200 mg/l als Konservierungsstoff zugelassen. Sie war in vier der 85 Weine in Mengen von 130 bis 190 mg/l nachweisbar. Dabei handelte es sich um einen mit 8 g/l Zucker gerade noch trockenen und drei halbtrockene Riesling-Weine. Der Zusatz zu restsüßen Weinen ist das typische Anwendungsgebiet der Sorbinsäure, weil diese die Vermehrung von Hefen unterdrückt. Milchsäurebakterien können sich dagegen in Gegenwart von Sorbinsäure vermehren. Tritt nach Zusatz von Sorbinsäure ein BSA ein, dann kann der Weinfehler „Geranienton“ entstehen. Dazu reicht schon zirka ein zehnmillionstel Gramm der Substanz 2-Ethoxy-hexa-3,5-dien/l Wein aus. Die Umwandlung der Sorbinsäure in diesen unerwünschten Aromastoff erfolgt in mehreren Schritten, für den ersten sind die Milchsäurebakterien verantwortlich.

Ascorbinsäure (Vitamin C)

Ascorbinsäure spielt als natürlicher Inhaltsstoff in Wein keine Rolle, weil von den in der Traube vorhandenen Mengen nach der Gärung nicht mehr viel übrig ist. Die Möglichkeit, dem Wein Ascorbinsäure zuzusetzen, wurde in Deutschland früher selten genutzt. Dies änderte sich als Forscher in Veitshöchheim entdeckten, dass man durch Vitamin C die Bildung der untypischen Alterungsnote (UTA) verhindern oder zumindest verzögern kann.

Zu diesem Zweck muss der Zusatz etwa zeitgleich mit der Schwefelung des Jungweins erfolgen. Erst mit der Schwefelung beginnt die Bildung des Aromastoffes AAP (2-Aminoaceto-phenon), der ab Konzentrationen von nur einem millionstel g/l Wein die Untypische Alterungsnote verursacht. Man vermutet, dass noch weitere, bisher unbekannte Aromastoffe an diesem Fehlton beteiligt sind. Ascorbinsäure, von der bis zu 250 mg/l zugesetzt werden können, verhindert oder verzögert die Bildung von AAP. Ist bereits UTA vorhanden, so kann der Zusatz von Ascorbinsäure bestenfalls eine Zunahme des Fehltons bremsen. Deshalb ist der richtige Zugabezeitpunkt sehr wichtig. Seit dem Jahrgang 2006 ist auch der Zusatz von Ascorbinsäure zu Trauben, Maische und Most gestattet. Versuchsergebnisse zum streng reduktiven Ausbau mit Ascorbinsäure haben Oliver Schmidt und andere im „deutschen weinmagazin“ vom 28. Juni 2003, Seite 28 bis 33, beschrieben.

Bestimmt man die freie Schweflige Säure durch Titration, dann täuschen 2,75 mg Ascorbinsäure 1 mg Schweflige Säure vor. Darauf beruht eine einfache Analysenmethode für Ascorbinsäure. Durch Zusatz von Acetaldehyd oder Glyoxal bindet man die freie Schweflige Säure komplett. Die anschließende Titration liefert den Gehalt an Reduktionen, zu denen auch die Ascorbinsäure gehört. Bei einem mit Ascorbinsäure versetzten Weißwein muss man den Wert noch mit 2,75 multiplizieren und erhält so den Ascorbinsäuregehalt in mg/l. Zwar werden dabei auch andere Reduktone miterfasst, deren Gehalt ist in Weißwein

Tab. 1: Höchstgehalte für flüchtige Säure in Wein

Wein	Höchstgehalt
Weiß- und Roséwein	1,08 g/l
Rotwein	1,20 g/l
Beerenauslese, Eiswein	1,80 g/l
Trockenbeerenauslese	2,10 g/l

aber gering und der dadurch entstehende Fehler ist nicht praxisrelevant.

Flüchtige Säure / Essigsäure

Als flüchtige Säure des Weines bezeichnet man die Summe aller Säuren, die bei einer Wasserdampfdestillation des Weines mit dem Dampf ins Destillat übergehen. Normalerweise besteht das Gemisch zu über 90 % aus Essigsäure. Die flüchtige Säure wird durch Titration des Destillats bestimmt und als g/l Essigsäure berechnet. Es gelten die in Tabelle 1 genannten Höchstgehalte.

Hefen bilden Essigsäure als Nebenprodukt der alkoholischen Gärung durch Oxidation von Acetaldehyd. Deshalb zählen flüchtige Säuren im Konzentrationsbereich von etwa 0,2 bis 0,5 g/l zu den normalen Inhaltsstoffen des Weines. Für die Bildung höherer Mengen sind in erster Linie Essigsäurebakterien verantwortlich. Aber auch der Abbau von Zuckern durch Milchsäurebakterien kann, solange Zucker vorhanden ist, zur Erhöhung der flüchtigen Säure führen. Bei einem problemlos verlaufenden BSA in einem durchgegangenen Wein erhöht sich die flüchtige Säure um 0,2 bis 0,3 g/l. Wenn der pH-Wert nicht über 3,4 liegt, führt auch die simultane Gabe von Hefen und Milchsäurebakterien normalerweise nicht zu einem stärkeren Anstieg.

Essigsäure bildet mit Alkohol Essigsäure-ethylester (Essigester). Deshalb weisen Weine mit erhöhter flüchtiger Säure auch einen erhöhten Gehalt an Essigester auf. Es gibt keine feste Korrelation zwischen dem Gehalt an Essigsäure und Essigester. Sensorisch überlagern sich die beiden Fehltonen. Je nachdem, welcher Ton dominiert, unterscheidet man zwischen Essigstich (beziehungsweise erhöhter flüchtiger Säure) und Esterton (Lösungsmittelton, „Uhu“-Ton). Ein Wein mit erhöhter flüchtiger Säure kann durch Schöpfung nicht verbessert werden. Ist der zulässige Grenzwert überschritten, dann darf man den Wein auch nicht mit einem fehlerfreien Wein verschneiden. Er kann deshalb nur zu Essig verarbeitet werden.

Ab welchem Gehalt sich die flüchtige Säure sensorisch negativ bemerkbar macht, hängt von der Fülle, dem Gehalt positiver Aromastoffe und von weiteren Faktoren ab. Bei einem leichten, extraktarmen Wein ist dieser Grenzwert niedriger als zum Beispiel bei einem gehaltvollen Barrique-Rotwein. Häufig liegt die Konzentration, ab der ein Wein sensorisch als fehlerhaft eingestuft wird, deutlich unter dem analytisch zulässigen Grenzwert. Ester und flüchtige Säure gehören zu den häufigsten Beanstandungsgründen in der sensorischen Qualitätsprüfung.

Essigsäure in Most sollte durch Aussortieren von essigfaulen Trauben eigentlich kein Thema sein. Besonders im Jahr 2006, aber auch schon in Jahren wie 2000 und 2005 war

diese Wunschvorstellung aber oft weit von der Realität entfernt. Essigsäurebakterien fühlen sich besonders wohl, wenn hohe Temperaturen und Feuchtigkeit zusammentreffen. Die Temperaturen während der Reifephase haben sich in den letzten 20 Jahren gegenüber früher deutlich erhöht. Die Temperaturen lagen im Durchschnitt der letzten zehn Jahre über ein Grad höher als im Mittel der Jahre 1961 bis 1990. Tatsächlich ist aber der Temperaturanstieg in der Reifephase noch höher, weil der Reifebeginn sich verfrüht hat. Durch den rekordwarmen Frühling begann die Zuckerbildung bei Müller-Thurgau in diesem Jahr sogar schon vor Mitte Juli.

Gluconsäure

Gluconsäure entsteht durch Oxidation von Traubenzucker (Glucose). In Most aus gesunden Trauben kommt sie in Mengen unter 0,1 g/l vor. Faule Trauben können dagegen einige hundert mg/l bis einige g/l enthalten, im Extremfall sogar über 10 g/l. Bei der Weinbereitung bleibt der Gluconsäuregehalt weitgehend unverändert. Damit lassen sich auch aus der Analyse des Weines noch Rückschlüsse über

den Gesundheitszustand des Lesegutes ziehen. Zu beachten ist aber, dass die Fäulnisparameter visuell abgeschätzter Botrytisbefall, Gluconsäure- und Glyceringehalt im Most nicht eng korrelieren. Bei frischer Botrytis sind die analytischen Veränderungen und auch negative Einflüsse auf die Weinqualität noch nicht so groß wie wenn bei gleichem Boniturergebnis alte Botrytis überwiegt. Das Verhältnis Glycerin zu Gluconsäure hängt stark davon ab, welche Mikroorganismen sich auf den Trauben ansiedeln. Man geht davon aus, dass Gluconsäure zu einem großen Teil nicht von Botrytis-Pilzen, sondern von Essigsäurebakterien gebildet wird.

Schleimsäure

Diese Säure, auch Galactarsäure genannt, findet man ausschließlich in Botrytis-Trauben. Eine Bedeutung kommt ihr hauptsächlich deshalb zu, weil ihr Calciumsalz, das Calciummucate, schwerlöslich ist. Bildet sich in Auslesen aus edelfaulen Lesegut nach längerer Lagerzeit ein Depot, so handelt es sich oft um Calciummucate, das leicht von Weinstein und Calciumtartrate unterscheidbar ist.

Brenztraubensäure und Ketoglutarensäure

Acetaldehyd, Brenztraubensäure und 2-Ketoglutarensäure sind die drei wichtigsten Bindungspartner der Schwefligen Säure in Wein. Wein aus faulen Trauben enthält durchschnittlich deutlich mehr Brenztraubensäure und 2-Ketoglutarensäure als Wein aus gesunden Trauben. Man könnte deshalb vermuten, dass diese Säuren schon in der Traube vorliegen. Der größte Teil wird aber erst bei der Weinbereitung gebildet. Lange Maischestandzeiten begünstigen die Vermehrung der dazu nötigen Mikroorganismen. Dadurch erhöht sich der Gehalt dieser Säuren und der SO_2 -Bedarf bei kritischem Lesegut stark. Auch aus diesem Grund ist die schnelle Verarbeitung von faulem Lesegut wichtig. ■

HINWEIS

Die Untersuchung der 85 Weine wurde im Rahmen eines durch das Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz geförderten Projektes durchgeführt.