

Alterung von Weißwein, II

Die Reaktionen des Sauerstoffs

In allen Phasen seiner Entstehungsgeschichte nimmt der Wein Sauerstoff auf, aber erst nachdem die reduzierende Feinhefe durch Filtration entfernt wird, steht dieser für Reaktionen der Oxidation zur Verfügung. Solche sind in den oxidationsempfindlichen Weißweinen von grundlegender Bedeutung für Aromastabilität, Typizität und Haltbarkeit im weitesten Sinn. Die oxidative Alterung ist ein allen Weißweinen gemeinsames Phänomen, welches man durch önologische Maßnahmen zu minimieren versucht.

In einer vorgehenden Arbeit wurde eine Bilanzierung der Sauerstoffaufnahme während Weinausbau, Abfüllung und Flaschenlagerung unternommen. Die daraus resultierenden sensorischen Konsequenzen werden Gegenstand einer späteren Darstellung sein. In den nachfolgenden Ausführungen wird erklärt, warum schweflige Säure den Wein nur bedingt gegen Oxidation schützt und welchen Einfluß die Beschaffenheit des Weins auf sein Oxidationsverhalten ausübt.

Bindung von Sauerstoff

Wie in allen Flüssigkeiten komplexer Zusammensetzung läuft die Oxidation von Wein in drei Phasen ab:

1. Die Aufnahme von Sauerstoff aus der Atmosphäre und die Lösung dieses Gases im Wein bis zu einer maximal möglichen Konzentration von 9 mg/l O₂ bei 20°C und Normaldruck. Dieser Vorgang ist rein physikalischer Natur und wird durch Parameter wie Oberfläche, Temperatur und Druck kontrolliert. Der im Wein als Gas gelöste Sauerstoff kann gemessen werden.
2. Der gelöste Sauerstoff verbindet sich reversibel mit leicht oxidierbaren Weinbestandteilen. Der gebundene Sauerstoff ist verschwunden und meßtechnisch nicht mehr zugänglich. In dem Maße, wie gelöster Sauerstoff gebunden wird, kann der Wein erneut Sauerstoff aufnehmen.
3. Der an leicht oxidierbare Weinbestandteile gebundene Sauerstoff wird weiter übertragen auf Substanzen, die nicht direkt oxidierbar sind. Dort verbleibt er und führt zu den bekannten Folgen der Oxidation, wie sie sensorisch und analytisch wahrnehmbar sind.

Die klassischen Untersuchungen zum Oxidationsverhalten von Wein bestehen darin, dass man dem Wein ein definiertes oder unbeschränktes Angebot von Sauerstoff zur Verfügung stellt und beobachtet, mit welcher Geschwindigkeit dieser Sauerstoff gebunden wird. Daraus ergeben sich Unterschiede in der Sauerstoffumsatzrate und dem potenziellen Oxidationsvermögen, die ihrerseits von der Zusammensetzung des jeweiligen Weins abhängen. Ein Beispiel ist in Abb. 1 für einen filtrierten Weißwein wiedergegeben, der unterschiedlich behandelt wurde. Zusätze von Eisen, Phenolen (Catechin) und Ascorbinsäure versetzen den Wein in die Lage, angebotenen Sauerstoff wesentlich schneller zu binden, während die Entfernung sämtlicher Schwermetalle durch Überschönung mit Kaliumhexacyanoferrat die Bindung des Sauerstoffs auf ein unbedeutendes Ausmaß verlangsamt.

Aus Messungen dieser Art ergaben sich drei wesentliche Erkenntnisse:

- Authentische Weißweine (Spuren von Schwermetallen, keine Ascorbinsäure, freie SO₂, durchschnittlicher Phenolgehalt, filtriert) binden pro Tag 0,5-20 mg/l O₂. Eine maximal mögliche Menge von 9 mg/l gelösten Sauerstoffs ist so bei 20°C spätestens nach einem Monat durch Bindung verschwunden.
- Filtriert gelagerte Weißweine vermögen beachtlich hohe Mengen an Sauerstoff zu binden. Diese Mengen sind praktisch unbegrenzt. Solange Sauerstoff zur Verfügung steht, kann er vom Wein chemisch umgesetzt werden, ohne dass dieses Bindungsvermögen irgendwann erschöpft ist. Doch die unkontrollierte Sauerstoffaufnahme führt zu sensorisch katastrophalen Konsequenzen.
- Ascorbinsäure wirkt in bestimmten Situationen als Reduktionsmittel. Sie bringt zudringenden Sauerstoff jedoch nicht spurlos zum Verschwinden, sondern überträgt ihn nur beschleunigt auf andere Weinhaltstoffe. Deshalb ist Ascorbinsäure, im Gegensatz zu älteren Lehrmeinungen, kein langfristig wirksamer Oxidationsschutz.

In der Praxis, besonders unter den Bedingungen des Flaschenlagers, ergeben sich spezifische Bedingungen. Hier ist das Sauerstoffangebot der begrenzende Faktor. Die Bindung des Sauerstoffs durch den Wein erfolgt schneller, als dieser durch den Flaschenverschluß diffundieren kann. Deshalb ist im abgefüllten Wein kein gelöster Sauerstoff zu finden. Die Oxidation wird kontrolliert durch die Sauerstoffdurchlässigkeit des Flaschenverschlusses. Daraus ergibt sich die entscheidende Frage, welche Veränderungen eine bestimmte Menge Sauerstoff in einem gegebenen Volumen Wein hervorruft oder, mit anderen Worten, wie stabil der Wein gegenüber den Erscheinungen oxidativer Alterung ist.

Reaktionspartner des Sauerstoffs

Eine weit verbreitete Meinung besagt, dass die schweflige Säure zutretenden Sauerstoff abfängt und so den Wein vor Oxidation schützt. Bis zu einem gewissen Grad gelingt ihr dies, wobei sie selbst zu Sulfat oxidiert und aus dem Redoxsystem ausscheidet. Daraus erklärt sich die Minderung von freier und gesamter schwefliger Säure, wenn während der Flaschenlagerung Sauerstoff durch den Kork aufgenommen wird. Abb. 2 zeigt den Abbau schwefliger Säure nach der Abfüllung für je einen Korken mit geringer und hoher Sauerstoffdurchlässigkeit.

Sofern Sauerstoff vollständig mit der schwefligen Säure reagiert, führt 1 mg O₂ zu einem oxidationsbedingten Verlust von 4 mg SO₂. Doch schon früh wurde erkennbar, dass die reale Sauerstoffaufnahme durch Korken höher ist, als sich aus dem Abbau der schwefligen Säure ableiten läßt. Ein Teil des Sauerstoffs muß also mit anderen Weininhaltsstoffen reagieren. Um diesen Anteil zu präzisieren, wurden 10 Weißweinen mit 50-60 mg/l freier SO₂ unter kontrollierten experimentellen Bedingungen exakt 10 mg/l Sauerstoff zur Verfügung gestellt. Nach dessen vollständiger Bindung über 50 Tage wurde der Verlust an gesamtschwefliger Säure ermittelt und in Relation zum umgesetzten Sauerstoff gesetzt.

Abbildung 3 zeigt, dass 1 mg O₂ in Abhängigkeit vom einzelnen Wein unterschiedliche Mengen SO₂ oxidiert. Statt dem theoretisch zu erwartenden Wert von 4 mg SO₂ / 1 mg O₂ ergab sich ein Mittelwert von 2,54 mg SO₂ / 1 mg O₂, entsprechend 63 %. Der restliche Sauerstoff von 37 % wurde nicht durch SO₂ abgefangen, sondern stand zur Oxidation von anderen Weinbestandteilen zur Verfügung.

Welche aber sind die Substanzen, mit denen der verbleibende Sauerstoff reagiert? Schwermetalle wie Eisen und Kupfer sind als Katalysatoren der Oxidation bekannt. Sie übertragen Sauerstoff; ihre im Wein vorliegenden Konzentrationen können jedoch keine wesentlichen Mengen davon binden. Auch reduzierende Aminosäuren aus der Hefeautolyse können nicht für die Bindung der beträchtlichen Sauerstoffmengen verantwortlich sein, die ein Wein umsetzen kann. Als weitere Stoffgruppe mit der Fähigkeit zur Bindung wesentlicher Mengen Sauerstoffs sind die phenolischen Substanzen bekannt. Ein Nebenprodukt ihrer Oxidation sind Peroxide. Diese aggressiven Oxidationsmittel vermögen Substanzen zu oxidieren, die der direkten Oxidation mit Sauerstoff nicht zugänglich sind, zum Beispiel Ethanol zu Acetaldehyd.

Um Reaktionswege und weitere Oxidationsprodukte des Sauerstoffs in Weißwein zu erklären, wurden Modellweine hergestellt und deren Sauerstoffbindung beobachtet. Eine Stammlösung, bestehend aus Wasser, 12 % Ethanol, 75 mg/l SO₂ und Weinsäure (pH 3,5), wurde mit unterschiedlichen Mengen an Eisen, Traubentannin oder beidem versetzt, entsprechend den realen Phenol- und Eisenkonzentrationen zeitgemäßer Weißweine. Tabelle 1 zeigt die Sauerstoffbindung dieser Lösungen innerhalb von 10 Tagen, die daraus resultierenden Verluste an SO₂ und die Bildung von Acetaldehyd. Daraus ergeben sich folgende Erkenntnisse:

- In Abwesenheit von Phenolen oder Schwermetallen wie Eisen wird kein Sauerstoff gebunden. Schweflige Säure reagiert nicht direkt mit Sauerstoff, sondern bedarf der Anwesenheit der genannten Katalysatoren, um mit Sauerstoff zu reagieren..
- Bezogen auf die für Weißwein typischen Konzentrationsverhältnisse konkurrieren Eisen und Phenole um den Sauerstoff. Dieser reagiert bevorzugt mit Eisen, während seine Reaktion mit Phenolen langsamer ist. In einem Weißwein üblicher Zusammensetzung reagieren nur 10-30 % des Sauerstoffs direkt mit Phenolen.
- Obwohl Phenole spontan oxidieren können, wird ihre Oxidation durch die Anwesenheit metallischer Katalysatoren erheblich erleichtert. Eisen aktiviert die Reaktion.

- Der überwiegende Anteil des Sauerstoffs - 63 bis 92% - wird durch schweflige Säure konsumiert. Sie reduziert zum größten Teil die oxidierten Schwermetalle und Phenole.

- Weitere 10 % des Sauerstoffs werden zur irreversiblen Oxidation von Phenolen verbraucht. Hochfarbigkeit und Gerbigkeit können die Folge sein.

- Sowohl Eisen allein als auch in Verbindung mit Phenolen führt zur Synthese von Acetaldehyd. Die Tatsache, dass aber nur ca. 6 % des Sauerstoffs zur Oxidation von Ethanol zu Acetaldehyd verbraucht werden, erklärt, warum unter realen Lager- und Oxidationsbedingungen filtrierter Weißweine diese Art der rein chemischen Bildung von Acetaldehyd unbedeutend ist.

Peroxidation

Die Entstehung von Peroxiden kann als eine Folgereaktion der Oxidation angesehen werden. Ihre reale Existenz wird durch die Oxidation selbst geringer Mengen von Ethanol zu Acetaldehyd belegt. Ihre sensorische Bedeutung gewinnen Peroxide aber erst durch ihre Eigenschaft, ein ungleich breiteres Spektrum von Substanzen zu oxidieren, als dies der Sauerstoff vermag. Aromatisch aktive Verbindungen zählen dazu.

Mittels eines der enzymatischen Analytik entlehnten Verfahrens wurden momentane Konzentrationen von Peroxid gemessen, die sich bei der Oxidation von Weißwein ergeben. Bezugssubstanz war Wasserstoffperoxid. Aus Tabelle 2 geht hervor, dass zu Beginn (Tag 0) der Oxidation SO₂-haltiger Weißweine zunächst kein Peroxid nachweisbar ist. Ursache ist seine spontane Reaktion mit freier SO₂. Unter diesen Bedingungen ist sein Abbau schneller als seine Bildung. Erst wenn es im Fortlauf der Sauerstoffzufuhr zu einem vollständigen Verbrauch der freien SO₂ kommt, akkumulieren Peroxide zu nachweisbaren und zunehmenden Konzentrationen. Deren Höhe hängt von dem Gleichgewicht zwischen Bildung und Abbau ab. Somit handelt es sich um momentane Nettokonzentrationen. Zusätze von traubenbürtigen Phenolen führen zu höherer, Minderung des Phenolgehalts mittels PVPP zu niedrigerer Peroxidbildung.

Peroxide, die durch SO₂ abgefangen werden, enden als Sulfat und bleiben meist ohne sensorische Folgen. Doch wie vollständig ist die Reaktion zwischen Peroxid und schwefliger Säure? Zur Beantwortung dieser Frage wurden 16 Weine sowie Wasser von 50-60 mg/l freier SO₂ mit einer definierten Menge leicht verfügbaren Wasserstoffperoxids versetzt. Nach Ablauf von 30 Minuten wurde der Verlust an SO₂ ermittelt. In den Weinen betrug die Oxidation von SO₂ nur 90,6 (87-93) % von der in Wasser. Die Differenz von fast 10 % muß durch Reaktionen des Peroxids mit anderen Weinhaltstoffen erklärt werden. Welche Substanzen sind dies, und wo endet das restliche Peroxid?

Über die zusätzlichen Reaktionswege von Peroxid gibt sein Verhalten in SO₂-freien Lösungen Auskunft, hier weißer Traubensaft mit und ohne Zusatz von 12 % Ethanol. Der Abbau von jeweils 13 mg/l zugesetzten Wasserstoffperoxids ist in Abb. 4 dargestellt. Nach 12 bzw. 26 Stunden ist das Peroxid in beiden Traubensäften verschwunden. Nach seinem vollständigen Abbau waren in dem alkoholhaltigen Saft 8 mg/l Acetaldehyd nachzuweisen und 0 mg/l in dem alkoholfreien. Daraus ergibt sich rechnerisch, dass ca. 50 % des Peroxids, welches nicht durch SO₂ abgefangen wird, zur Oxidation von Ethanol zu Acetaldehyd verbraucht wird. Der Rest steht für sensorisch relevante Reaktionen zur Verfügung.

Die Bildung von Peroxid als Nebenprodukt der Oxidation von Phenolen erklärt, warum hohe Phenolgehalte die oxidative Alterung von Weißwein beschleunigen.

Sauerstoffbilanz

Die Zusammenfassung des erhaltenen Datenmaterials erlaubt eine annähernde Bilanzierung: Der durch filtrierte Weißweine aufgenommene Sauerstoff reagiert zunächst mit stets vorhandenen Schwermetallen (Eisen, Kupfer) und Phenolen. Diese übertragen ihn auf andere Weinhaltstoffe. Auf diesem Weg gelangen 60-90 % des Sauerstoffs zur schwefligen Säure. Sie oxidiert dabei zu Sulfat, wobei der Sauerstoff aus dem Oxidationsgeschehen ausscheidet. Weitere 10 % werden zur irreversiblen Oxidation phenolischer Substanzen verbraucht, und 5 % gehen in die Oxidation von Ethanol zu Acetaldehyd ein. Der Verbleib des Restes ist ungeklärt und führt zu Oxidationen mit sensorischen Konsequenzen.

Diese Bilanzierung des Sauerstoffverbrauchs unterscheidet sich wesentlich von der in Rotweinen und hefetrüben Jungweinen. In filtrierten Weißweinen ist die freie SO₂ der primäre, wenngleich nicht einzige Sauerstoffakzeptor. Einstellung, Kontrolle und Erhaltung eines adäquaten Gehaltes an freier SO₂ ist eine der unabdingbaren Instrumente zur Optimierung der Haltbarkeit, kann aber nicht alle Probleme mit vorzeitiger oxidativer Alterung lösen.

Ein bislang unbekannter Teil des Sauerstoffs wird in Form von Peroxiden in das Oxidationsgeschehen eingebracht. Als starke Oxidanten oxidieren sie Substanzen, die der direkten Oxidation mit Sauerstoff nicht zugänglich sind. Durch freie SO₂ werden 90 % der gebildeten Peroxide spontan abgefangen. Weitere 5 % erklären die Oxidation von Ethanol zu Acetaldehyd. Der verbleibende Anteil von Sauerstoff bzw. Peroxid, der nicht zur Oxidation von SO₂, Phenolen und Ethanol verbraucht wird, ist verantwortlich für die aromatischen Veränderungen während der oxidativen Alterung von Weißwein.

Zusammenfassung

Es wird ein Einblick gegeben in die komplexen und nur teilweise geklärten Reaktionswege des von filtrierten Weißweinen aufgenommenen Sauerstoffs. Der überwiegende Teil wird durch die SO₂ abgefangen. Ein geringerer Anteil geht in Reaktionen mit sensorischen Konsequenzen ein. Dabei spielen Peroxide eine Rolle, die bei der Oxidation von Phenolen entstehen. Da SO₂ nur beschränkt vor oxidativer Alterung schützt, kommen Maßnahmen zur Beschränkung des Sauerstoff- und Phenoleintrags eine besondere Bedeutung zu.

Tab. 1: Einfluß von Eisen und Phenolen auf die Sauerstoffzehrung von Modellwein (12 % Ethanol, 75 mg/l SO₂, Weinsäure pH 3,5) während 10 Tagen bei unbeschränktem Sauerstoffangebot.

	Geschwindigkeit der O ₂ -Bindung (mg/l O ₂ in 10 Tagen)	SO ₂ -Minderung durch Oxidation		Bildung von Acetaldehyd aus Ethanol	
		- mg/l SO ₂	Verbrauch von O ₂ durch SO ₂ , %	+ mg/l Acetaldehyd	Verbrauch von O ₂ durch Ethanol, %
Stammlösung (12 % Ethanol, 75 mg/l SO ₂ , pH 3,5)	0	0	0	0	0
+ 200 mg/l Gesamtphenol	3	11	92	0	0
+ 400 mg/l Gesamtphenol	4,5	16	89	0	0
+ 2 mg/l Fe ⁺⁺	14	47	84	2,3	5,9
+ 4 mg/l Fe ⁺⁺	30	75	63	4,8	5,8
+ 200 mg/l Gesamtphenol, + 2 mg/l Fe ⁺⁺	21	75	89	3,7	6,3

Tab. 2: Momentane Konzentration intermediärer Peroxide und Synthese von Acetaldehyd während der Oxidation von Weißwein durch kontinuierliche Zufuhr mit Sauerstoff.

Zeit (Tage nach Start)	Peroxide (mg/l H ₂ O ₂)			Synthese von Acetaldehyd, mg/l		
	0	10	50	0	10	50
Weißwein unbehandelt	0	0,8	1,3	0	20	26
Weißwein nach 0,8 g/l PVPP	0	0,7	1,2	0	6	20
Weißwein + 20 mg/l Catechin	0	1,0	1,5	0	16	26
Weißwein + 50 mg/l Catechin	0	1,0	1,7	0	12	19
Weißwein + 100 mg/l Traubentannin	0	1,0	2,2	0	9	18

Abb.1: Einfluß von Eisen, Phenolen und Ascorbinsäure auf die Sauerstoffzehrung eines Weißweins (Schneider 2001).

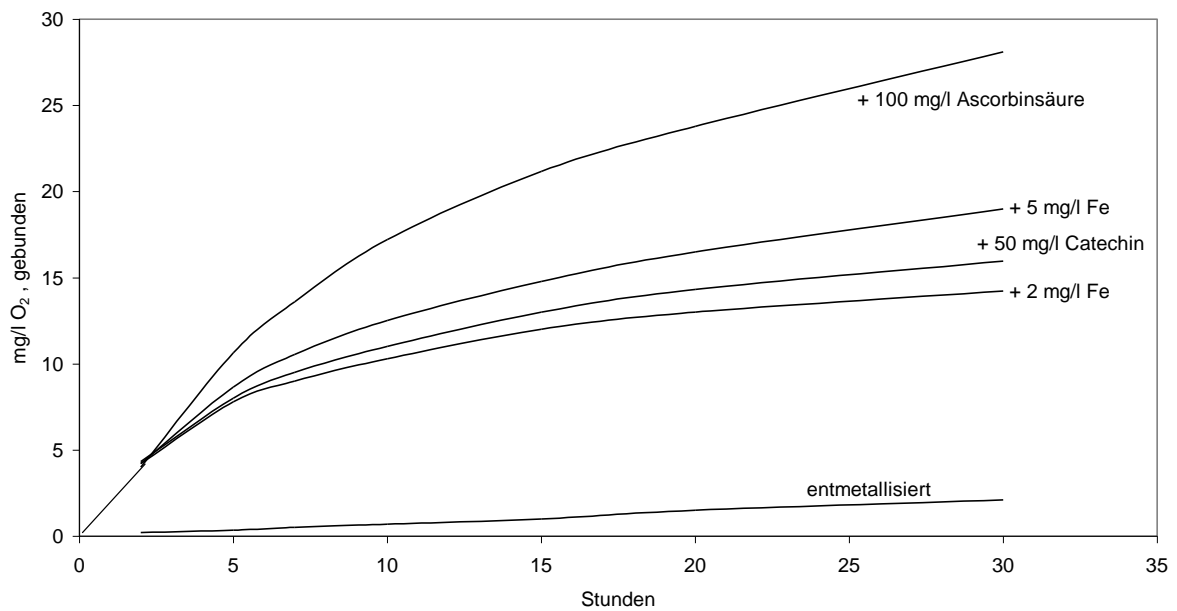


Abb. 2: Abnahme der SO₂ durch Oxidation bei der Lagerung eines mit unterschiedlichen Korken verschlossenen Weins (Schneider 2001).

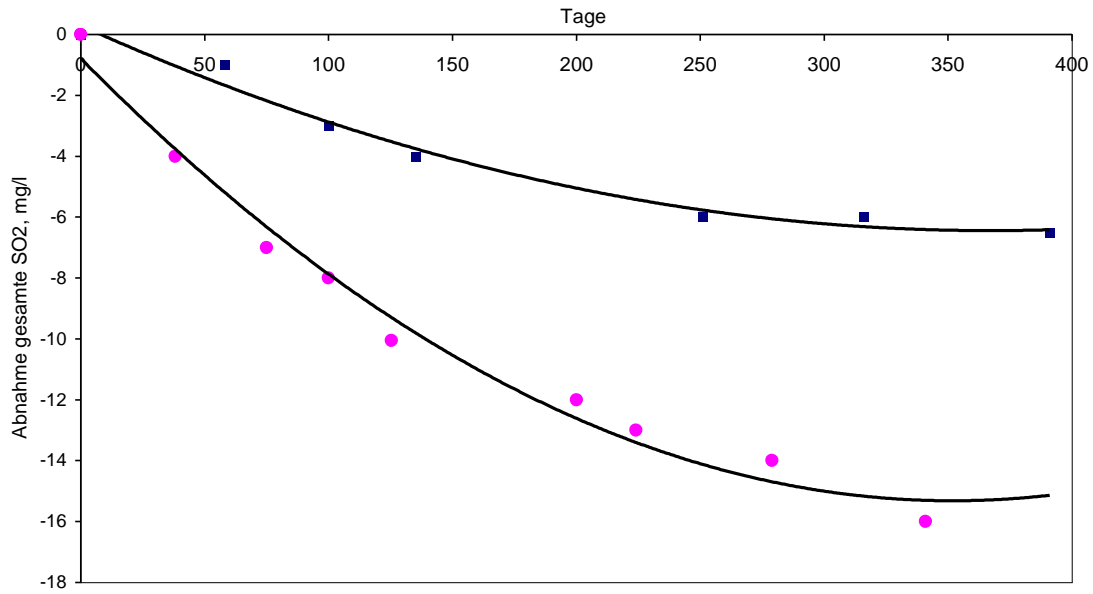


Abb. 3: Verlust von SO₂ (mg) pro 1 mg Sauerstoff bei der Umsetzung von 10 mg/l O₂ in 50 Tagen in Weißweinen (Schneider 2001).

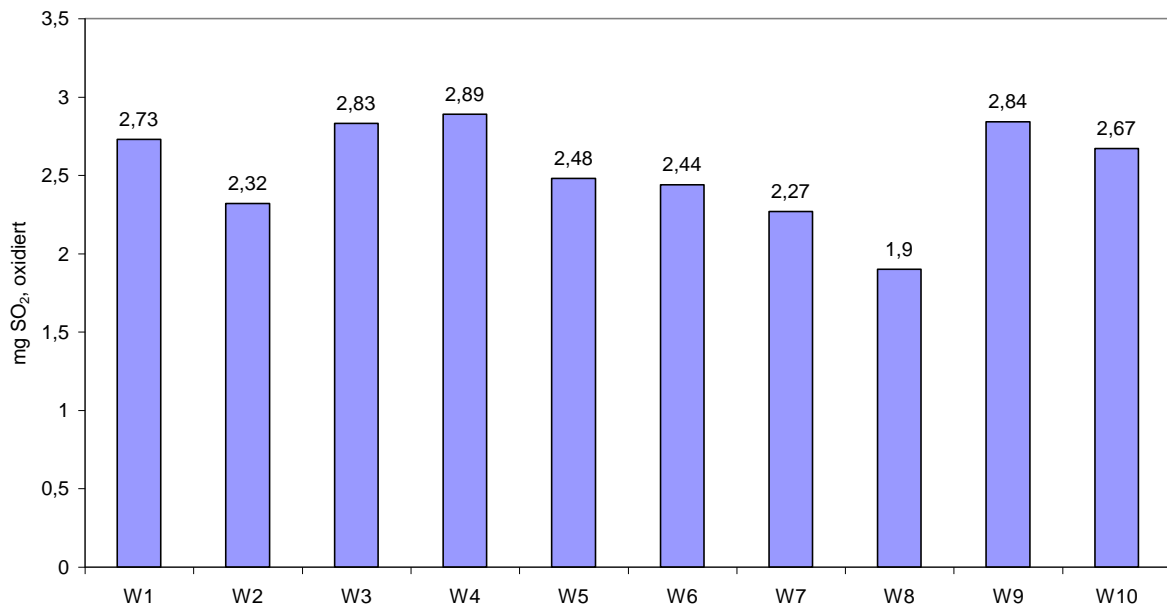


Abb. 4: Verbrauch von Peroxid (13 mg/l H_2O_2) in weinähnlichen Lösungen ohne SO_2 (Schneider 2001).

