

Methoden der Sauerstoffmessung in Wein

Rainer Jung, Christoph Schüßler

KTBL-Heft 99



Autoren

Prof. Dr. Rainer Jung | Christoph Schübler
Forschungsanstalt Geisenheim, Fachgebiet Kellerwirtschaft
Blaubachstraße 19, 65366 Geisenheim

© 2013
Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. (KTBL)
Bartningstraße 49 | 64289 Darmstadt
Telefon 06151 7001-0 | Fax 06151 7001-123
E-Mail ktbl@ktbl.de | www.ktbl.de

Alle Rechte vorbehalten. Die Verwendung von Texten und Bildern, auch auszugsweise, ist ohne Zustimmung des KTBL urheberrechtswidrig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigung, Übersetzung, Mikroverfilmung sowie die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Herausgegeben mit Förderung des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages.

Redaktion
Dr.-Ing. Norbert Fröba, Christian Reinhold | KTBL

Lektorat
Christine Weidenweber | Weibersbrunn

Titelfoto
©auremar - Fotolia.com

Vertrieb
KTBL | Darmstadt

Druck
Silber Druck oHG | Niestetal

Printed in Germany

ISBN 978-3-941583-74-0

Inhalt

1	Einleitung	5
2	Sauerstoffzufuhr, Sauerstoffaufnahme und Sauerstoffgehalte	5
3	Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten	10
4	Bestimmungsverfahren von gelöstem und gasförmigem Sauerstoff	12
5	Messung von gelöstem Sauerstoff während der Weinproduktion	20
6	Messung von gelöstem und gasförmigem Sauerstoff nach der Abfüllung	21
7	Zusammenfassung	25
	Literatur	27
	KTBL-Veröffentlichungen	28
	aid-Veröffentlichungen	32

1 Einleitung

Zur Messung von gelöstem Sauerstoff existieren Bestimmungsverfahren, die im Folgenden erläutert werden. Bei Betrachtung der unterschiedlichen Methoden zur Sauerstoffbestimmung muss unterschieden werden, in welchem Medium die eigentliche Messung stattfindet.

Der Fokus dieses KTBL-Heftes bezieht sich auf die Messung von gelöstem Sauerstoff in Wein; dennoch werden hier der Vollständigkeit halber auch andere Bestimmungsverfahren beschrieben, welche in der Regel lediglich zur Bestimmung der Sauerstoffpermeation durch verschiedene Verpackungsmaterialien oder Verschlüsse dienen. Zu diesem Zweck werden insbesondere die ersten drei der hier beschriebenen Verfahren eingesetzt.

2 Sauerstoffzufuhr, Sauerstoffaufnahme und Sauerstoffgehalte

Die Sauerstoffaufnahme von Wein ist aus kellertechnischer Sicht vielfältig und bedarf eines vorsichtigen und behutsamen Umgangs von Seiten des Kellermeisters. Fest steht: Jegliche Sauerstoffzufuhr bewirkt eine Oxidation des Produktes, weil Sauerstoff ein, wenn auch träges, Oxidationsmittel für Wein ist.

In der Weinbereitung wird die Oxidation hauptsächlich durch Luftsauerstoff eingeleitet und wirkt sich auf das Most-, Gär- und Weinstadium jeweils spezifisch aus. Die Unterschiede ergeben sich, da die drei Stadien sowohl aus chemischer als auch aus önologischer Sicht völlig unterschiedlich zu bewerten sind (PERSCHIED und ZÜRN 1978).

Ein sauerstoffgesättigter Most kann sich in der Weißweinbereitung positiv auf die Lagerfähigkeit des Weines auswirken, da die phenolischen Substanzen bereits im Moststadium oxidiert wurden. Zudem wirkt sich die Sauerstoffversorgung auch direkt auf das Gärvermögen der Hefen aus (DITTRICH und GROSSMANN 2005; RENNER 2005).

Während der Vinifikation kann eine kontrollierte Sauerstoffzufuhr durchaus erwünscht sein. Bei genauerer Betrachtung sollte der Kontakt mit Sauerstoff aber gerade bei oxidationsempfindlichen Weißweinen bereits nach der ersten Filtration vermieden werden, da durch diesen Eingriff die schützende Feinhefe ent-

4 Bestimmungsverfahren von gelöstem und gasförmigem Sauerstoff

MOCON Ox-Trans®

Die Bestimmung der Sauerstoffdurchlässigkeitsrate mithilfe des Analysesystems der Firma MOCON ist die heute weltweit bekannteste Methode. Deren Anwendung setzt einen komplizierten Aufbau der Messvorrichtung voraus. Den wie üblich verschlossenen Weinflaschen wird der Flaschenhals abgeschnitten und dieser mit Epoxydharz auf eine Platte geklebt. Das Harz verhindert jeglichen Gasaustausch an der Schnittstelle zwischen der Platte und dem Flaschenglas. Jeder Flascheninnenraum verfügt über einen O₂-Sensor, der mit dem Analysegerät verbunden ist. Der durch den Verschluss eintretende Sauerstoff wird von einem Trägergas aufgenommen und zum Analysegerät transportiert. Das Problem liegt vor allem darin, dass der Flascheninnenraum und der Verschluss selbst sehr viel Sauerstoff enthalten können, der zunächst entfernt werden muss. Bis sich das Gasgleichgewicht eingestellt hat und die eigentlichen Messungen beginnen können, wird erfahrungsgemäß ein Zeitraum von 1 bis 3 Monaten benötigt.

Indigocarmin-Verfahren

Mithilfe des Indigocarmin-Verfahrens kann der Sauerstoffeintritt in Verpackungen, z.B. in Weinflaschen, in der Größenordnung von 0,25–2,50 ml gemessen werden. Kontrollflaschen, die zwischen die zu lagernden Weinflaschen gestellt werden, sind gefüllt mit einer Indigocarmin-Lösung. Die Farbe ändert sich von Gelb nach Indigo, sobald sie mit Sauerstoff in Berührung kommt. Abbildung 4 zeigt die Reaktion von Indigocarmin mit Natriumdithionit, wobei sich die Farbe

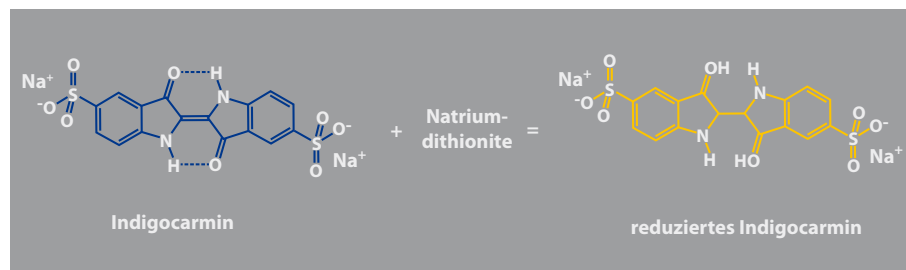


Abb. 4: Farbreaktion von Indigocarmin mit Sauerstoff (Quelle: Amorim 2011, verändert)

von Indigo nach Gelb ändert. Ein farbmeterischer Scan erkennt die Änderungen der Farbnuancen und misst somit den Sauerstoffeintrag (LOPES et al. 2005).

Der Kritikpunkt an dieser Methode setzt bei der Farblösung an, die in ihrer chemischen Zusammensetzung nicht dem Wein entspricht und daher das Ergebnis verfälschen kann. Außerdem muss beachtet werden, dass die Aufnahme-raten für Sauerstoff bei Weiß- und Rotwein sehr unterschiedlich sind. Die Methode ist allerdings einfach durchzuführen, und die Messungen können über den gewünschten Zeitraum an denselben Flaschen wiederholt werden, da die Analyse die Flaschen nicht beschädigt.

BPAA-Methode

Die jüngste Methode zur Bestimmung der Sauerstoffdurchlässigkeit kommt aus dem Australian Wine Research Institute in Adelaide. Dort wurde in Anlehnung an die Indigocarmin-Methode die BPAA-Methode entwickelt. Es handelt sich hierbei ebenfalls um eine Farbreaktion. Als Indikator wird ein positiv geladenes Salz, das Bis-9,10-anthracen-(4-trimethylphenyl-ammonium)-dichlorid (BPAA), eingesetzt. Als Modell für das Medium Wein dient eine Ethanollösung mit einem pH-Wert aus dem Weinbereich. Der Reaktionsstoff BPAA hat die Eigenschaft, Licht im sichtbaren Bereich zu absorbieren. Diese Eigenschaft geht jedoch bei einer Reaktion mit Sauerstoff verloren. An der Farbabnahme lässt sich der Sauerstoffgehalt im Wein ablesen. Genau ein BPAA-Molekül reagiert mit einem Sauerstoff-Molekül.

Voraussetzung für eine Reaktion der beiden Stoffe ist der angeregte Zustand der Sauerstoffmoleküle. Dieser wird mittels Energieübertragung durch Licht bewirkt. Die Energie wird zunächst von Methylenblau aufgenommen und von diesem an die gelösten Sauerstoffmoleküle übergeben, die sich dann im angeregten Zustand befinden und mit BPAA reagieren können. Sauerstoff wird somit von BPAA vollständig gebunden.

Am australischen Forschungsinstitut erhofft man sich von dieser neuen Methode genauere Ergebnisse als bei den bisherigen Möglichkeiten der Sauerstoffmessung. Laut SKOUROUMOUNIS und WATERS (2007) ist sie für wissenschaftliche Zwecke und für die Praxis gleichermaßen gut geeignet.

Elektrochemische Bestimmung

In der Getränkeindustrie hat sich die elektrochemische Sauerstoffbestimmung als Referenzmethode bewährt. Das hier als Beispiel dargestellte Messsystem des Herstellers WTW (Wissenschaftlich Technische Werkstätten GmbH) ist mit einem galvanisch-amperometrischen Sensor (Cellox 325, Abb. 5) ausgestattet, der mit einer Zweielektrodenteknik arbeitet und über eine Bleianode und eine Goldkathode verfügt (FRIEDEL 2007) (Abb. 6).



Abb. 5: Messfühler WTW Cellox 325 (Quelle: WTW 2011, verändert)



Abb. 6: Sauerstoffmessgerät WTW OXI 340i (Foto: WTW, 2011a)

Befinden sich Anode und Kathode in einem geschlossenen Stromkreis, gibt das unedlere Element, die Anode, kontinuierlich Elektronen an die Kathode ab und wird dabei oxidiert. Durch die Elektronenabgabe fließt ein stetiger Strom zwischen Anode und Kathode. Durch den permanent fließenden Strom polarisiert sich die Messzelle selbst, der Sensor ist sofort einsatzfähig. Galvanische Sensoren verbrauchen also an der Anode die gleiche Menge Hydroxidionen, wie sie diese an der Kathode produzieren. Die Abtrennung der Messzelle von der Probe erfolgt durch eine Teflon(PTFE)-Membran.

Als Nachteil dieses Messverfahrens ist eine relativ starke Beeinflussbarkeit durch gelöste Kohlensäure zu nennen, welche gerade in der Weinbranche oft unvermeidbar oder auch gewünscht ist (FRIEDEL 2007).

Optische Messverfahren (Fluoreszenzlöschung)

Die optische Sauerstoffmessung basiert auf der Methode der dynamischen Lumineszenzlöschung (Quenching). Sauerstoff ist in diesem Fall die Löschsubstanz, die auf einen Luminophor (eine Substanz, welche im angeregten Zustand nachleuchtet) trifft und diesen deaktiviert. Bei dem Vorgang wird die Energie des zuvor angeregten Luminophors auf den Sauerstoff übertragen, wodurch die Lumineszenz des Indikatormoleküls verloren geht. Somit stehen die Sauerstoffkonzentration, die Lumineszenzintensität und Lumineszenzlebensdauer in direktem Zusammenhang (Abb. 7) (HAMDORF 2009).

Ein optischer Sauerstoffsensor besteht aus einem Luminophor und drei Hauptbestandteilen: einer Anregungslichtquelle, einer Referenzlichtquelle und einem Fotodetektor (FRIEDEL 2007).

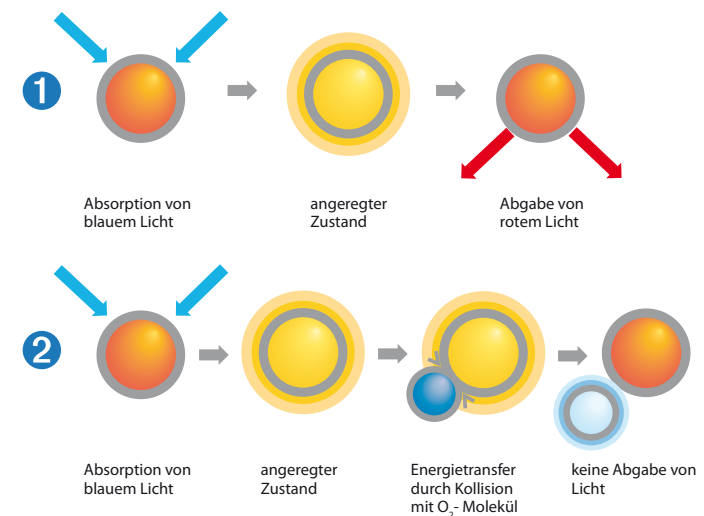


Abb. 7: Beispielhafte Darstellung der Lumineszenzlöschung (Quelle: PreSens 2011, verändert); 1) Verhalten des Luminophors bei Abwesenheit von Sauerstoff; 2) Verhalten des Luminophors bei Anwesenheit von Sauerstoff