Ueber das Verhalten der schwefligen Säuren in Obst- und Traubensäften

Autor(en): **Widmer, A. / Braun, F. / Kalberer, O.E.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **22 (1931)**

Heft 1-2

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-983887

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

que ceux obtenus par la méthode d'extraction simplifiée décrite ci-dessus.

L'ensemble des résultats confirme les normes indiquées dans le Manuel pour l'appréciation des thés.

Conclusions.

1° Dans ce travail, il a été donné une méthode simplifiée de dosage du tanin dans les thés. Elle arrive à ce but par voie indirecte en dosant l'excès de cuivre ajouté pour la précipitation du tanin.

2° Les thés examinés ont été analysés dans leur teneur en eau, cendres, extrait aqueux et caféine. Les résultats confirment les normes fixées par le Manuel. A cette occasion, une méthode de dosage rapide de la caféine par sublimation a été esquissée.

Ueber das Verhalten der schwefligen Säure in Obst- und Traubensäften.

Von Dr. A. WIDMER, Dr. F. BRAUN und Dr. O. E. KALBERER (Ref.).

(Mitteilung aus der Chemischen Abteilung der Schweizerischen Versuchsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau in Wädenswil.)

1. Das Schicksal der schwefligen Säure in stark eingebrannten Obstsäften.

Der Zusatz von schwefliger Säure zu Obstsaft und Weinmosten dient verschiedenen Zwecken. Einmal wird damit die Zurückhaltung oder Regulierung der Gärung, anderseits die Verhinderung von Krankheiten angestrebt. Die grössere Empfindlichkeit der Bakterien der schwefligen Säure gegenüber sichert eine reinere und bei richtiger Dosierung auch eine stichfreie Gärung dieser Getränke.

Die grosse praktische Bedeutung, welche der schwefligen Säure in der Kellerbehandlung von Wein und Obstwein zukommt, hat die Forscher in allen wein- und obstbautreibenden Ländern veranlasst, die Frage der Wirksamkeit der schwefligen Säure auf Hefe und Bakterien in Weinmost und Wein, bezw. in Obstsaft und Obstwein allseitig abzuklären.

In der Schweiz haben sich vornehmlich *H. Müller-Thurgau* und *A. Osterwalder*[1]) an der Schweizerischen Versuchsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau in Wädenswil mit dem Einfluss der schwefligen Säure auf das Wachstum und die Wirksamkeit von Hefe und Bakterien befasst. Schon *C. Schmitt*[2]) und *Ripper* hatten erkannt, dass ein Teil der durch den Fasseinbrand in Weinmoste verbrachten schwefligen Säure sich der

---

[1]) Berichte der Schweizer. Versuchsanstalt vom Jahre 1894 an, veröffentlicht im Landw. Jahrbuch der Schweiz, 1895 u. f.

[2]) *C. Schmitt.* Die Weine des Herzoglich Nassauischen Kabinettskellers, 1893.

Jodtitration im sauren Most entzieht. Diesen Anteil nannten sie die *gebundene* schweflige Säure, im Gegensatz zur direkt titrierbaren, *freien* schwefligen Säure. Diese Erkenntnis hat sich praktisch als äusserst wichtig erwiesen, denn fast alle Versuche der hierüber arbeitenden Forscher ergaben, dass in der Hauptsache die sogenannte freie schweflige Säure biologisch wirksam ist.

Die den Obstsäften und Weinmosten in beliebiger Form zugesetzte schweflige Säure geht mit gewissen in diesen vorkommenden Stoffen Verbindungen ein, deren biologische Wirksamkeit wesentlich geringer ist. Als bindende Körper kommen in erster Linie Aldehyde und Stoffe chemisch ähnlicher Konstitution in Betracht, wie Acetaldehyd, Glucose und andere Zucker. Die chemische Natur dieser Verbindungen ist durch die erschöpfenden Arbeiten von *Kerp*[3]) bekannt geworden.

Untersuchungen von *Müller Thurgau* und *A. Osterwalder*[4]) haben gezeigt, dass die beim Zusatz der schwefligen Säure herrschenden Zustände nicht erhalten bleiben, sondern sich im Laufe der Zeit verändern. Die gesamte schweflige Säure nimmt ab, ebenso die freie. Tritt die Gärung ein, so wird beinahe alle vorhandene freie schweflige Säure in die gebundene Form übergeführt. Der Gehalt der frisch gepressten Most- und Obstsäfte an SO_2-bindenden Stoffen ist ausserordentlich verschieden. Im allgemeinen haben normale Weinmoste und saure Apfelsäfte ein geringes Bindungsvermögen, während gewisse Birnsäfte viel schweflige Säure zu binden vermögen. Die genannten Autoren haben festgestellt, dass das Bindungsvermögen der Birnsäfte mit dem Reifezustand der Früchte zusammenhängt. Saft aus braunteigen Birnen vermag 200—300 mg, schweflige Säure, Saft aus schwarzteigen Birnen noch mehr zu binden. *Müller-Thurgau* und *Osterwalder* nahmen damals an, dass diese Säfte Acetaldehyd enthalten, der durch Oxydation des Alkohols, welcher sich schon im frisch gepressten Saft vorfindet, entstanden sei. Während das Vorkommen von Acetaldehyd in Säften aus teigen Birnen schon durch die genannten Forscher festgestellt und auch von uns beobachtet wurde, muss man heute annehmen, dass der Acetaldehyd nicht aus Alkohol durch Oxydation entsteht, sondern durch physiologische Vorgänge beim Teigwerden der Früchte gebildet wird, wie das *C. Griebel*[5]) nachweisen konnte.

---

[3]) *W. Kerp.* Ueber die schweflige Säure im Wein. 1. Abhdlg. Arbeiten aus d. K. Gesundheitsamt in Berlin, **21**, 141—189, 1904.

W. Kerp. Zur Kenntnis der gebundenen schwefligen Säure. Arbeiten aus d. K. Gesundheitsamt in Berlin, **21**, 180 u. f., 1904.

[4]) *H. Müller-Thurgau* und *A. Osterwalder.* Einfluss der schwefligen Säure auf die durch Hefen und Bakterien verursachten Gärungsvorgänge in Wein und Obstwein, Schweiz. Landw. Jahrbuch, 1914, 480—548.

[5]) *C. Griebel* und *A. Schäfer.* Das Teigigwerden der Rosaceenfrüchte. Z. U. N. G., **37**, 97 und

C. Griebel. Acetaldehyd als Inclusenbestandteil. Z. U. N. G., **48**, 218.

Bei der Lagerung von eingeschwefelten Weinmosten und Obstsäften nimmt der Gehalt an schwefliger Säure dauernd ab, was mit einer teilweisen Oxydation zusammenhängt. *Müller-Thurgau* und *Osterwalder* hatten die schweflige Säure nach der Titrationsmethode von *Schmitt* und *Ripper*[6]) bestimmt, weil die Destillationsmethode nach *Haas*[7]) zu zeitraubend war. Eine quantitative Bestimmung der durch Oxydation der schwefligen Säure gebildeten Schwefelsäure unterblieb.

Um einen besseren Einblick in das Verhalten der schwefligen Säure in eingebrannten (stummgebrannten) Birnsäften zu erhalten, war es nötig, schärfere analytische Verfahren zur Bestimmung der schwefligen Säure in ihren verschiedenen Bindungsformen anzuwenden und ausserdem auch den oxydierten Anteil, das SO_4 zahlenmässig zu erfassen. Die analytischen Bestimmungsmethoden für schweflige Säure und Schwefelsäure wurden von *W. J. Baragiola* und *O. Schuppli*[8]) genau ausgearbeitet und in gut brauchbare Vorschriften gebracht.

Wir bestimmten also die gesamte schweflige Säure nach *Haas* in der von *Baragiola* und *Schuppli* verbesserten Form (Destillation unter Kohlendioxyd mit Salzsäure statt Phosphorsäure und Auffangen der schwefligen Säuredämpfe in Perhydrol statt in Jodlösung), im Destillationsrückstand die durch Oxydation entstandene Schwefelsäure und gebundene schweflige Säure durch Destillation nach *Mathieu* und *Billon*[9]) und aus der Differenz zwischen gesamter und gebundener, die freie schweflige Säure. Die freie schweflige Säure könnte auch bestimmt werden aus der Differenz der Schwefelsäuregehalte in den beiden Destillationsrückständen.

Am 24. November 1919 wurden *Wettinger Holzbirnen* aus Meggen gepresst und am nächsten Tag zu dem in $^1/_2$ Literflaschen befindlichen Saft die in der folgenden Tabelle aufgeführten Zusätze in Form von Natriumbisulfit gegeben.

Tabelle 1.

Nr.	1	2	3	4	5	6
g $NaHSO_3$ je L.	3,200	2,400	2,000	1,600	1,200	0,800

Das verwendete Natriumbisulfit hatte einen Gehalt von 57,2 % schwefliger Säure. In Gärung kam nur eine Probe, Nr. 6, welche bei der Untersuchung am 25. März 1920 einen Alkoholgehalt von 7,4 Vol.% enthielt. Die übrigen Proben blieben stumm. Alle am 25. November 1919 eingebrannten Proben wurden Ende März, also nach 4 Monaten auf

[6]) *Schmitt* l. c. und *Babo* und *Mach.* Kellerwirtschaft, 1910, 660—61.

[7]) Vergl. *Babo* und *Mach.* Kellerwirtschaft, 1910, 660—61.

[8]) *W. J. Baragiola* und *O. Schuppli.* Die Bindungsformen des Schwefels in Wein und ihre Bestimmung. Z. U. N. G., **29**, 195—221 (1915).

[9]) Vergl. *U. Gayon* und *J. Laborde.* Vins, Paris und Liège, 1912, 148.

schweflige und Schwefelsäure nach den vorstehend erwähnten Destillationsmethoden untersucht. Die analytisch erhaltenen Werte sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die in der Kolonne I mit A bezeichneten Proben sind nach *Haas* zur Bestimmung der gesamten schwefligen Säure destilliert worden, die mit B bezeichneten nach *Mathieu-Billon*, nach vorheriger Oxydation der freien schwefligen Säure mit Jodlösung.

Tabelle 2.

I	II		III		IV		V		VI		VII		VIII
Nr.	Zusatz		Gesamte SO_2		Gebundene SO_2		Freie SO_2		Differenz II — III		Schwefelsäure im Rückstand berechnet als		Schwefelsäure als
	$NaHSO_3$ g/L	$-SO_2$ g/L	SO_2 g/L	$NaHSO_3$ g/L	SO_2 g/L	$NaHSO_3$ g/L	SO_2 g/L	$NaHSO_3$ g/L	SO_2 g/L	$NaHSO_3$ g/L	SO_2 g/L	$NaHSO_3$ g/L	K_2SO_4 g/L
A 1	3,200	1,84	1,43	2,50	0,84	1,47	0,59	1,03	0,41	0,71	0,405	0,71	1,10
B													
A 2	2,400	1,37	0,99	1,73	0,64	1,12	0,35	0,61	0,38	0,66	0,350	0,61	0,95
B													
A 3	2,000	1,15	0,97	1,70					0,18	0,31	0,171	0,30	0,46
B					0,64	1,12	0,33	0,58					
A 4	1,600	0,91	0,74	1,29					0,17	0,30	0,174	0,34	0,47
B					0,57	0,99	0,17	0,30					
A 5	1,200	0,69	0,61	1,07					0,08	0,14	0,104	0,18	0,28
B					0,59	1,02	0,02	0,04					
A 6	0,800	0,46	0,42	0,74					0,04	0,07	0,053	0,09	0,14
B					0,41	0,72	0,01	0,02					

Wir waren uns durchaus bewusst, dass die Bestimmung der gebundenen schwefligen Säure nach *Mathieu-Billon* keineswegs denselben Wirklichkeitswert besitzt, wie die *Haas*'sche Bestimmung der gesamten schwefligen Säure. *Baragiola* und *Schuppli* konnten in vergorenen Weinen mit Recht auf diese letztere Methode abstellen, weil ja während der Gärung *alle* freie und die durch Zucker gebundene schweflige Säure durch den intermediär auftretenden Acetaldehyd in *acetaldehydschweflige Säure* übergeführt wird, soweit sie nicht oxydiert oder mit der Gärungskohlensäure ausgeblasen wird. Im unvergorenen Saft bindet nicht nur Acetaldehyd, sondern auch andere Stoffe, welche beim Jodzusatz teilweise schweflige Säure abgeben.

Die Schwefelsäure-Bestimmung im Destillat A (Haas) liefert die durch Oxydation entstandene und die mit dem Bisulfit hereingebrachte

Schwefelsäure. Etwa gebildete Esterschwefelsäuren werden durch das Kochen mit Salzsäure während der Destillation gespalten. Dass merkliche Mengen Schwefelsäure aus Eiweissverbindungen dabei abgespalten werden, ist in diesen unvergorenen Säften nicht anzunehmen.

In Kolonne II sind die Zusätze von Natriumbisulfit in g/L angegeben, sowie der wirkliche Gehalt an schwefliger Säure. Kolonne III gibt die nach *Haas* bestimmte, gesamte schweflige Säure, berechnet als schweflige Säure und Bisulfit (Salz von gleichem Gehalt 57,2 %) an. In der Kolonne IV sind die nach *Mathieu-Billon* bestimmten Werte für die gebundene schweflige Säure enthalten. Sofern die angegebenen Werte in Zeile A stehen, sind sie nicht aus den Destillaten, sondern aus den Rückständen der Destillation nach *Haas* und *Mathieu-Billon* berechnet. Die Differenz zwischen der zugesetzten schwefligen Säure und der gesamten schwefligen Säure ergibt die in Kolonne VI stehenden Werte, welche als Oxydationsverluste anzusehen sind. Die in den verschiedenen Proben enthaltene Schwefelsäure, bestimmt in den Rückständen der *Haas*'schen Destillation, ist in der Kolonne VII auf schweflige Säure zurückgerechnet und als Natriumbisulfit angegeben. Da nach der Vorschrift des Schweizerischen Lebensmittelbuches der Sulfatgehalt als Kaliumsulfat in g/L angegeben wird, ist der Sulfatgehalt der Proben in dieser Weise in Kolonne VIII ausgesetzt.

Die freie schweflige Säure im Wettinger Holzbirnensaft nimmt von einer gewissen Menge gesamter schwefliger Säure ungefähr proportional mit den weitern Zusätzen von Natriumbisulfit zu. Entsprechend der Menge der vorhandenen freien schwefligen Säure sind die Verluste durch Oxydation bei den höchsten Gaben am grössten. Es scheint, dass die gebundene schweflige Säure nachträglich kaum oxydiert wird, wenigstens nicht soweit es acetaldehydschweflige Säure betrifft. Der oxydierte Anteil der schwefligen Säure findet sich im Saft innerhalb der Fehlergrenzen nahezu quantitativ als Schwefelsäure wieder, wie das aus der Kolonne VIII hervorgeht. Dass bei niederen Gaben eher mehr Schwefelsäure gefunden wird, als dem durch Oxydation entstandenen Anteil entspricht, mag davon herrühren, dass durch die Hefen beim Abbau von Eiweissstoffen Schwefelsäure gebildet wird, die bei den geringen Schwefelsäuremengen in Betracht fällt. In den Proben mit grossen Zusätzen von schwefliger Säure, welche entsprechend viel freie schweflige Säure enthalten, sind etwas niedrigere Werte für die Schwefelsäure gefunden worden als man erwarten konnte. Es ist nicht ausgeschlossen, dass die Gärungskohlensäure etwas schweflige Säure mitgerissen hat. Aus einer wässerigen Lösung, der schweflige Säure bis zu 0,226 g, freie schweflige Säure zugesetzt wurde, konnte durch Durchleiten von Kohlensäure während einer Stunde soviel freie schweflige Säure entfernt werden, dass nur noch etwa

0,145 g freie schweflige Säure vorhanden war. Ein Apfelsaft, dem ein Einbrand von 0,4 g Natriumbisulfit pro Liter gegeben wurde und dessen freie schweflige Säure 0,092 g/L betrug, verlor beim Durchperlen mit 1082 cm^3 Kohlensäure während $1^1/_3$ Std. 11 mg.

Die gärungshemmende Wirkung der schwefligen Säure macht sich bis zu einem Einbrand von 1,2 g Natriumbisulfit pro Liter geltend. Die mit 0,8 g pro Liter eingebrannten Proben fielen, wie schon gesagt, der Gärung anheim.

Dieser Birnsaft vermochte ausserordentlich viel schweflige Säure zu binden; es wurde bis 0,6 g schweflige Säure gebunden, sofern der Zusatz dazu überhaupt ausreichte. Im Laufe der Lagerung ging die freie schweflige Säure sehr stark zurück, indem der grössere Teil durch langsam wachsende Hefe in die gebundene Form übergeführt und ein kleiner Teil durch Oxydation verloren ging. Die freie schweflige Säure ist nach 4 Monaten in der Probe 5 bis auf 20 mg/L gefallen. Wahrscheinlich wäre diese Probe einige Zeit später ebenfalls in Gärung geraten.

Die angestellten Versuche zeigen, dass ein Stummbrennen von Obstsäften nicht durch eine SO_2-Zugabe von bestimmter Grösse schlechthin sicher erreicht werden kann, sondern, dass man darnach trachten muss, den Einbrand so stark zu wählen, dass mindestens 300 mg freie schweflige Säure nach Ablauf von 2 Stunden nach der Zugabe bestimmt im Saft vorhanden sind. Enthält der Saft nach dem Einbrand weniger freie schweflige Säure, so kann er längere Zeit in der Gärung gehemmt bleiben, er ist aber vor der Gärung nicht sicher geschützt. Besonders milde Birnsäfte, die noch dazu viel Eigenhefe enthalten, können nach längerer Zeit, trotz der 300 mg übersteigenden Menge freier schwefliger Säure, in Gärung geraten. Es ist also wichtig, das sogenannte Bindungsvermögen eines Saftes möglichst quantitativ bestimmen zu können. Eine demnächst erfolgende Veröffentlichung wird diese Bestimmungsmethode zum Gegenstand haben.