

# Die Wertung der Milchsäure bei der Weinbeurteilung

Autor(en): **Baragiola, W.I. / Godet, Ch.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **3 (1912)**

Heft 5

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-984065>

## **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.

deutlich übersättigt (z. B. mit 5 cm<sup>3</sup> Kalilauge von 30 %), mit 20 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$  Silbernitratlösung (17 g im Liter) versetzt und 30 Minuten am Rückflusskühler erhitzt, um die Aldehyde und Terpene zu zerstören. Dann wird destilliert, bis ca. zwei Drittel übergegangen sind und das Destillat auf 100 cm<sup>3</sup> gebracht. Diese Vorbereitung lässt sich bequem mit einem Teil des Destillates, welches man bei der Alkoholbestimmung erhält, ausführen.

5 cm<sup>3</sup> des vorbereiteten Destillates werden in einem 100 cm<sup>3</sup> Kölbchen mit 1 cm<sup>3</sup> 1 %iger Salicylaldehydlösung und 4 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt. Daneben beschickt man ein Kölbchen mit 5 cm<sup>3</sup> der Typlösung und ebenfalls 1 cm<sup>3</sup> Salicylaldehydlösung und 4 cm<sup>3</sup> Wasser. Zu beiden Proben lässt man 20 cm<sup>3</sup> conc. Schwefelsäure bei geneigter Lage des Kölbchens zufließen, schwenkt vorsichtig um, lässt 45 Minuten stehen, verdünnt mit 50 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure (1 : 1) und vergleicht im Kolorimeter.

Der Gehalt an höhern Alkoholen kann entweder auf den Wein oder auf den Alkohol des Weines bezogen werden.

Wenn die Farbenintensität des Weindestillates a mal derjenigen des 3 ‰ Typs ist, so sind 0,3 a ‰ höhere Alkohole im Wein. Wenn der Alkoholgehalt des Weines b Vol. % beträgt, so enthält der Wein  $\frac{3a}{b}$  ‰ höhere Alkohole, bezogen auf absoluten Alkohol.

*Beispiel.* Ein Walliser Fendant mit 11,4 % Alkohol zeigt die Intensität 1,31 bezogen auf den 3 ‰ Typ = 1. Der Wein enthält demnach  $0,3 \cdot 1,31 = 0,393$  ‰ höhere Alkohole oder 0,393 cm<sup>3</sup> höhere Alkohole im Liter. Bezogen auf den Alkohol des Weines enthält er  $\frac{3 \cdot 1,31}{11,4} = 3,44$  ‰, d. h. auf 1000 cm<sup>3</sup> absoluten Alkohols sind 3,44 cm<sup>3</sup> höhere Alkohole vorhanden.

## Die Wertung der Milchsäure bei der Weinbeurteilung.

Von W. I. BARAGIOLA und CH. GODET.

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

### Inhaltsangabe.

#### 1. Einleitung.

#### 2. Gesunde Weine.

##### A. Schweizer Weine.

- Beispiel 1: Zürichsee-Weine aus der Weinstatistik 1909; Schwacher und starker Säureabbau, Rückberechnung des ursprünglichen Säuregehaltes.
- » 2: Zürichsee-Weine aus der Weinstatistik 1910; Verhalten der Milchsäure bei der weiteren Entwicklung des Weines.
- » 3: Zürichsee-Weine aus der Weinstatistik 1911; Milchsäurebildung und Kellerbehandlung.
- » 4: Iselisberger Rotweine; Beurteilung alter Weine.
- » 5: Herderner Rotweine; Direkter Extrakt und Extraktrest milchsäurereicher Weine.

Beispiel 6: 1911er ostschweizer Rotweine; Milchsäuregärung und Sinnenprüfung. Bedeutung des Säureabbaus für die Weinverbesserung und Beurteilung der gallisierten Weine nach dem Milchsäuregehalt.

B. *Fremde Weine.*

- Beispiel 7: Tiroler Süsdruck-Rotweine.  
 » 8: Tiroler Weisswein.  
 » 9: Veltliner Rotweine.  
 » 10: Weissweine aus Emilien usw.  
 » 11: Verfälschter Rotwein aus Emilien.  
 » 12: Desgleichen. Stellungnahme zu einem etwaigen Milchsäurezusatz.  
 » 13: Stradella-Rosé-Wein vor dem Säureabbau.

C. *Bakterienflora.*

**3. Kranke Weine.**

A. *Schweizer Weine.*

Beispiel 14: Milchsäure aus Extraktreststoffen (Glyzerin).

B. *Fremde Weine.*

- Beispiel 15: Typischer gestreckter milchsäurestichiger Rotwein aus Emilien.  
 » 16: Desgleichen, früheres Entwicklungsstadium.

C. *Bakterienflora.*

**4. Schluss.**

**1. Einleitung.**

Bei den Vorarbeiten zur Herausgabe der dritten Auflage des Schweizerischen Lebensmittelbuches wurde dafür eingetreten, dass man bei der Untersuchung und Beurteilung des Weines der Milchsäure eine grössere Aufmerksamkeit als bisher zuwende, wie das nach dem heutigen Stande der biologischen Forschungen über den Säureabbau des Weines erforderlich ist. Wissen wir doch, dass die Milchsäure wohl das wichtigste Merkmal zur Beurteilung der Säure eines Weines bezüglich Reellität und Gesundheitszustand darstellt.<sup>1)</sup>

Die zweite Auflage des Schweizerischen Lebensmittelbuches<sup>2)</sup> verwies im Abschnitt Wein bezüglich der Milchsäure unter «Bestimmung anderer organischer Säuren» einfach auf die Arbeiten von *R. Kunz*<sup>3)</sup>, *W. Möslinger*<sup>4)</sup> und *A. Partheil*<sup>5)</sup>, ohne ein bestimmtes Verfahren vorzuschreiben oder zu empfehlen. Ueber die Wertung der Milchsäure bei der Weinbeurteilung wurden überhaupt keine Angaben gemacht. Demgegenüber bringt nun die dritte Auflage des Schweizerischen Lebensmittelbuches<sup>6)</sup> einen besonderen

<sup>1)</sup> *W. I. Baragiola*, Die Säure des Weines, Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene, 1911, Bd. 2, S. 321—328.

<sup>2)</sup> Bern 1909, S. 219.

<sup>3)</sup> *R. Kunz*, Ueber Vorkommen und Bestimmung der Milchsäure im Wein, Z. U. N. G., 1901, Bd. 4, S. 673—683.

<sup>4)</sup> *W. Möslinger*, Ueber die Säure des Weines und den Säurerückgang, Z. U. N. G., 1901, Bd. 4, S. 1120—1130.

<sup>5)</sup> *A. Partheil*, Die Milchsäure, ein integrierender Bestandteil der flüchtigen Säure des Weines, Z. U. N. G., 1902, Bd. 5, S. 1053—1061.

<sup>6)</sup> Bern 1912, S. 29.

Abschnitt über die Bestimmung der Milchsäure, worin das *W. Möslinger*-sche <sup>1)</sup> Baryumchloridverfahren <sup>2)</sup> ausführlich geschildert wird. Ferner wird bei den Beurteilungsgrundsätzen ausdrücklich bemerkt, « ein auffallend geringer Gehalt an nichtflüchtiger Säure kann durch stärkere Milchsäurebildung verursacht sein. Es ist deshalb in solchen Fällen der Gehalt an Milchsäure zu bestimmen und sofern derselbe mehr als 3 ‰ beträgt, bei der Beurteilung zu berücksichtigen ».

Das Lebensmittelbuch konnte sich natürlich nicht näher darüber auslassen, in welcher Weise man den analytisch ermittelten Gehalt an Milch-

<sup>1)</sup> *W. Möslinger*, a. a. O.

<sup>2)</sup> Unter der Ueberschrift « Verfahren zur Bestimmung der Milchsäure in zuckerarmen Weinen nach *Möslinger* » berichtet die Pharmaz. Zentralhalle vom 20. Juni 1912, Bd. 53, S. 695: « Im Kaiserlichen Gesundheitsamt ist das *Möslinger*'sche Bestimmungsverfahren der Milchsäure im Weine einer eingehenden Prüfung unterworfen worden, was zu folgender Formulierung des Verfahrens geführt hat:

Man bringt 50 cm<sup>3</sup> Wein in einen Rundkolben von 200 cm<sup>3</sup> Inhalt und destilliert die flüchtigen Säuren im lebhaften Wasserdampfstrom nach der amtlichen Vorschrift zur Bestimmung der flüchtigen Säuren ab. Jedoch ist als Destillationsaufsatz ein mit Hakenansatz versehener Kugelaufsatz von bestimmten Massverhältnissen zu benutzen. Die Destillation ist unter Innehaltung der amtlichen Vorschrift so zu leiten, dass in etwa 50 Minuten 200 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit übergehen.

Der Destillationsrückstand wird verlustlos unter Verwendung von kleinen Mengen Wasser zum Nachspülen in eine Porzellanschale übergeführt, mit 5 cm<sup>3</sup> einer 10 ‰igen wässrigen Baryumchloridlösung versetzt und mit kalt gesättigter Barytlauge unter Verwendung von Lackmuspapier neutralisiert. Um etwa vorhandenes Milchsäureanhydrid — welches auf dem Wege der Verfälschung durch Zusatz käuflicher Milchsäure in den Wein gelangt sein kann — zu verseifen, gibt man noch 2—3 cm<sup>3</sup> Barytlauge hinzu, erwärmt das Gemisch 10 Minuten auf dem siedenden Wasserbade, neutralisiert alsdann unter Verwendung von Lackmuspapier mit verdünnter Salzsäure und engt auf dem Wasserbad auf etwa 10 cm<sup>3</sup> ein.

Der Schaleninhalt wird in einem, mit einem Glasstopfen verschliessbaren, geeichten Messzylinder von 100 cm<sup>3</sup> Inhalt übergeführt und die Schale mit heissem Wasser nachgespült, bis die Flüssigkeitsmenge im Zylinder durch die Zugabe des Spülwassers auf 25 cm<sup>3</sup> gebracht ist. Unter beständigem Umrühren gibt man sodann in dünnem Strahl 95 ‰igen (neutral reagierenden) Alkohol hinzu, bis der Zylinder nahezu 100 cm<sup>3</sup> enthält, stellt diesen eine halbe Stunde in ein Wasserbad von 15°, füllt alsdann mit 95 ‰igem Alkohol auf 100 cm<sup>3</sup> auf und lässt den Zylinder zwei Stunden stehen, während welcher Zeit kräftig umgeschüttelt wird. Die Flüssigkeit wird nun durch ein bedecktes trockenes Faltenfilter filtriert und das bedeckte Filtrat auf eine Temperatur von 15° gebracht.

75 cm<sup>3</sup> des Filtrats werden in eine Platinschale pipettiert und auf dem Wasserbade nach Zusatz von wenig Wasser unter Vermeidung des Siedens zur vollständigen Trockne eingedampft. Der Rückstand wird auf einem Asbestdrahtnetz vorsichtig verkohlt, die Kohle mit einem kleinen, unten flachen Glasstab fein zerrieben und stark gegläht. Nach dem Erkalten werden 20 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{4}$ -Salzsäure (die in der Regel ausreichen) und 20 cm<sup>3</sup> Wasser hinzugesetzt, die Lösung über einer kleinen Flamme bis zum beginnenden Sieden erhitzt und mit  $\frac{n}{4}$ -Alkalilauge unter Verwendung von empfindlichem blauvioletterem Lackmuspapier zurücktitriert.

Das vorstehende Verfahren soll vorerst einheitlich bei der Weinuntersuchung für die amtliche Weinstatistik angewendet werden. »

säure zu berücksichtigen habe. Hierzu einige praktische Winke zu geben, ist der Zweck des vorliegenden Aufsatzes.<sup>1)</sup>

Als bekannt vorausgesetzt seien die wichtigsten Forschungsergebnisse bezüglich dessen, was man — mehr knapp und bündig als richtig — den «Säurestoffwechsel des Weines» nennt. Eine kurze Einführung in dieses Gebiet, wie sie dem Lebensmittelchemiker genügen kann, findet man in *K. Windisch's* Büchlein «Die chemischen Vorgänge beim Werden des Weines.»<sup>2)</sup> Auch auf die hauptsächlich der Milchsäurebildung im Weine gewidmete Monographie *M. Ripper's* «Der Karster Terrano»<sup>3)</sup> sei hinge-

Zu dieser Anleitung sei bemerkt, dass die Verwendung des Destillationsaufsatzes sich wohl auf ähnliche von *R. Kunz* (a. a. O.) und später von *K. Windisch* und *Th. Roettgen* (Die Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein, *Z. U. N. G.*, 1911, Bd. 22, S. 155—170) getroffene Vorkehrungen zurückführen lässt. Neu gegenüber der vom Schweizerischen Lebensmittelbuch gebrachten *Möslinger's*chen Vorschrift ist die Anwendung eines Ueberchusses an Barytlaug zur Verseifung von etwa vorhandenem Milchsäureanhydrid, was eine nachherige Neutralisation mit Salzsäure bedingt. Nach der neuen Vorschrift wird ferner wesentlich stärker — auf 10 statt wie bisher auf 25 cm<sup>3</sup> — eingengt; dafür verwendet man aber nachher heisses Spülwasser bis zur Verdünnung auf 25 cm<sup>3</sup>. Ein weiterer Unterschied gegenüber der bisherigen Vorschrift liegt darin, dass zum Schlusse die Alkalität der erhaltenen Asche durch Tüpfeln auf Lackmuspapier und nicht mit Phenolphthalein bestimmt wird. In der ursprünglichen *Möslinger's*chen Vorschrift ist nicht angegeben, welcher Indikator Verwendung finden soll. Das Schweizerische Lebensmittelbuch verweist einfach auf das Verfahren der Aschenalkalitätsbestimmung überhaupt, wonach Phenolphthalein verwendet wird. Richtiger wäre ja, man hätte an beiden Stellen die Verwendung von Azolitmin vorgeschrieben, und zu wissenschaftlichen Zwecken muss das auch geschehen. Aber in der Schweiz hatte sich die Beurteilung des Weines auf Grund der bei Verwendung von Phenolphthalein erhaltenen Aschenalkalität und Aschenalkalitätszahl bereits seit Jahren eingebürgert, sodass man bei diesem Indikator blieb.

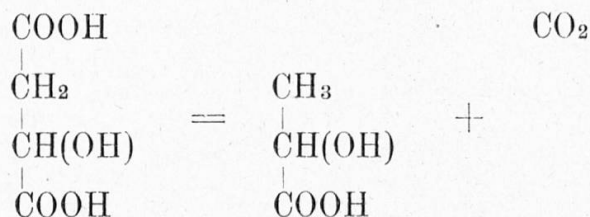
Es lässt sich aber die Frage aufwerfen, ob man nicht jetzt schon, wo die Milchsäurebestimmung sich erst einzubürgern beginnt, zum neu abgeänderten reichsdeutschen Verfahren übergehen sollte.

<sup>1)</sup> Um die Einführung in diese für manchen Lebensmittelchemiker noch neue Art der Weinbeurteilung einfacher zu gestalten, wurde der Text von besonderen Angaben, Litteraturnachweisen, kritischen Bemerkungen usw. möglichst freigehalten, solche aber in den Fussnoten gebracht, da es doch unrichtig wäre, die Frage nach der Milchsäurebildung im Weine und nach der Wertung dieser Säure bei der Weinbeurteilung etwa als eine endgiltig abgeschlossene hinzustellen, während sie im Gegenteil vielfach noch sehr verwickelt ist.

<sup>2)</sup> Stuttgart, 1906. Siehe dort besonders den Abschnitt «Die Ueberführung der Aepfelsäure in Milchsäure und der spontane Säurerückgang des Weines», S. 62.

<sup>3)</sup> Sonderabdruck aus Zeitschrift f. d. landw. Versuchswesen in Oesterreich, 1910, Görz, Selbstverlag des Verfassers. — Es muss hier indessen bemerkt werden, dass *M. Ripper* die Bedeutung der Milchsäure im Terrano-Rotweine jedenfalls überschätzt. Erstens ist ein absoluter Milchsäuregehalt von 2,05—4,47 und im Mittel von 3,41 g im l, wie *M. Ripper* ihn in den Terrano-Weinen fand, nicht so ausserordentlich hoch (vergleiche z. B. die Angaben *C. von der Heides* über die Milchsäure in Mosel- und Saarweinen, Jahresb. d. Lehranstalt Geisenheim für 1910, S. 96). Zweitens ist der relative Milchsäuregehalt von 24,8—51,2 und im Mittel von 38,5 % (in Weinsäure ausgedrückt) der gesamten nichtflüchtigen Säure, wie *M. Ripper* ihn aus seinen Analysen berechnet, mit einem Fehler behaftet, der ihn zu hoch erscheinen lässt. Man muss nämlich bedenken, dass bei dem *W. Möslinger's*

wiesen. Wir erinnern hier nur kurz daran, dass die Aepfelsäure des Weines durch Bakterienwirkung in Milchsäure und Kohlensäure gespalten werden kann, nach der Gleichung:



*K. Windisch*<sup>1)</sup> führt an, man habe nach dem gegenwärtigen Stande der Kenntnisse folgende Quellen der Milchsäure im Weine zu berücksichtigen:

- I. Bildung von Milchsäure aus Zucker durch Milchsäurebakterien.
- II. Bildung von Milchsäure aus Zucker durch die Hefe beziehungsweise ein Enzym der Hefe.<sup>2)</sup>

schen Verfahren nicht nur die freie, sondern auch die gebundene, also die gesamte Milchsäure, bestimmt wird, während in den Werten für die sogenannte Gesamtsäure und für die nichtflüchtige Säure nur die freie Milchsäure auftritt. *C. von der Heide* und *W. I. Baragiola* (Landw. Jahrbücher, Berlin 1910, S. 1063) haben z. B. im speziellen Falle eines Moselweines berechnet, dass 15,8 % der gesamten Milchsäure gebunden waren und also bei den nichtflüchtigen Säuren nicht mitberechnet werden durften. Auf diesen Fehler sei hier besonders aufmerksam gemacht, kann es doch z. B. bei Obstweinen vorkommen, dass man wesentlich mehr Milchsäure als nichtflüchtige Säure, ja sogar als Gesamtsäure findet. Man muss hier immer die Lösungstheorien, welche eine Verteilung aller Säuren auf alle Basen fordern, im Auge behalten.

In denselben Fehler wie *M. Ripper* verfiel z. B. auch *E. Kayser* (Sur l'acide lactique dans les vins, Rev. de Vitic., 1903, T. 19, p. 505—509). Ebenderselbe Fehler hat dann noch im Jahre 1908 *W. Mestrezat* (L'acide malique en vinification et les fermentations malolactiques, Rev. de Vitic., 1908, t. 29, p. 649—653) dazu verleitet, aus grundfalschen Säurebilanzen den irrigem Schluss abzuleiten, in französischen Weinen verschwinde die Aepfelsäure ohne Milchsäurebildung, und auch gegenüber den Untersuchungen von *Kunz*, *Seifert*, *Rosenstiehl* usw. die falsche Behauptung aufzustellen « que l'existence d'une fermentation malolactique ne peut avoir qu'un caractère tout à fait exceptionnel ».

Wenn wir weiter oben bemerkten, *M. Ripper* überschätze jedenfalls die Bedeutung der Milchsäure im Terrano-Weine, so trifft das auch bezüglich des folgenden Schlusssatzes seiner Arbeit zu: « In der Bereitungsweise des Terranos wird zum ersten Male die Herstellung eines Weines bekannt, welche auf der oben erwähnten Bakterienspaltung der Aepfelsäure aufgebaut ist. » Die ganze Moselweinkellerbehandlung z. B. läuft seit Jahrzehnten unbewusst und in den letzten Jahren in gut geleiteten Betrieben mit voller Absicht darauf hinaus, die Aepfelsäure zunächst zu erhalten, dann aber später, möglichst kurz vor dem Verbrauche und meistens erst auf der Flasche, einen Zerfall derselben herbeizuführen; die dabei entstehende Kohlensäure verleiht dann dem Weine die gewünschte spritzige Art.

<sup>1)</sup> *K. Windisch*, a. a. O., S. 69.

<sup>2)</sup> Zu dieser in der angegebenen Form etwas kurzgefassten und jetzt veralteten Behauptung sei bemerkt, dass bis vor kurzem, nach den Untersuchungen von *E. Buchner* und *J. Meisenheimer*, Milchsäure als Zwischenprodukt der alkoholischen Zuckergärung aufgefasst werden konnte. Von der so gebildeten Milchsäure nahm man an, sie zerfalle sofort nach der Gleichung



III. Spaltung der Aepfelsäure durch bestimmte Bakterienarten in Milchsäure und Kohlensäure (siehe obige Gleichung).

IV. Bildung kleiner Mengen Milchsäure durch Einwirkung von Hefe, Schimmelpilzen und Bakterien auf die Säure des Weines.<sup>1)</sup>

Für die Zwecke der praktischen Weinbeurteilung durch die Lebensmittelkontrolle glauben wir indessen eine etwas andere Gruppierung der verschiedenen Entstehungsweisen der Milchsäure geben zu müssen, wie folgt:

1. Bildung *geringer* Milchsäuremengen bis zu etwa 2 ‰ (nach irgendeiner der oben angegebenen Bildungsweisen).

2. Bildung *größerer* Milchsäuremengen:

A. *Normale* Bildung, zufolge Ueberführung der Aepfelsäure in Milchsäure und Kohlensäure durch säurespaltende Bakterien (siehe oben III.).

B. *Krankhafte* Bildung, zufolge Ueberführung von Zucker oder Extraktreststoffen<sup>2)</sup> in Milchsäure und Essigsäure oder sonstige Nebenprodukte, besonders wohl Buttersäure<sup>3)</sup> und andere höhere Fettsäuren, hauptsächlich durch Milchsäurebakterien (siehe oben besonders I. und vielleicht IV.).

Bei dieser Einteilung werden wir von folgendem Gedankengange geleitet. Der praktische Lebensmittelchemiker prüft zunächst, *wieviele* Milchsäure in dem zu beurteilenden Weine enthalten ist. Erst in zweiter Linie

in Alkohol und Kohlensäure. Siehe darüber *A. Bau*, Chemismus der Alkoholgärung, in *F. Lafar*, Handbuch der technischen Mykologie, 2. Aufl., 1905—1907, Bd. 4, S. 371 ff.

Nach neuesten Untersuchungen von *E. Buchner* und *J. Meisenheimer* (Die chemischen Vorgänge bei der alkoholischen Gärung, 5. Mitteilg., Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1912, Jahrg. 45, S. 1633—1643) treten bei der zellfreien Gärung des Zuckers in manchen Fällen geringe Mengen von Milchsäure auf, in anderen wird Milchsäure verbraucht. Von lebender Hefe dagegen wird Milchsäure weder gebildet, noch vergoren. Letztere Tatsache hat die genannten Forscher schon in der 4. Mitteilung (a. a. O., Jahrg. 43, S. 1776) dazu geführt, die Auffassung der Milchsäure als eines Zwischenproduktes der alkoholischen Gärung fallen zu lassen und an deren Stelle eine Vorstufe der Milchsäure, nämlich Methylglyoxal (Propanonal =  $\text{CH}_3\text{—CO—COH}$ ), Glyzerinaldehyd (Propandiolal =  $\text{CH}_2\text{OH—CHOH—COH}$ ) oder Dioxyazeton (Propandiolon =  $\text{CH}_2\text{OH—CO—CH}_2\text{OH}$ ) in Betracht zu ziehen.

<sup>1)</sup> Soweit *K. Windisch* sich diesbezüglich auf die Untersuchungen von *R. Meissner* (2. Ber. d. kgl. württ. Weinbauversuchsanstalt Weinsberg, 1905, S. 69) stützt, ist zu bemerken, dass deren Beweiskraft durch die Kritik *W. Seiferts* (Ergebnisse neuerer Studien über die Bildung und den Ausbau des Weines, Mitteilgn. d. deutsch. Weinbau-Vereins, 1908, S. 216 ff.) in Zweifel gestellt wurde.

<sup>2)</sup> Unter Extraktreststoffen sollen diejenigen Bestandteile des Weines verstanden sein, die den im Sinne des Schweizerischen Lebensmittelbuches berechneten Extraktrest bilden, also Gesamtextrakt vermindert um den gesamten Zucker und um die nichtflüchtige Säure. Dieser Extraktrest besteht aus gebundenen organischen Säuren, Glyzerin, Stickstoffsubstanz, Arabinose, Mineralstoffen und unbekanntem Extraktstoffen, welche letztere man nach *L. Grünhut* (Die Chemie des Weines, 1897, S. 123) als « Totaler Extraktrest » bezeichnet.

<sup>3)</sup> *W. Seifert* schlägt ja geradezu vor, den Milchsäurestich besser als Buttersäurestich zu bezeichnen.

wird er, hauptsächlich durch die mikroskopische Untersuchung, zu ermitteln versuchen, *wie* diese Milchsäure entstanden sein könne und wie sie daher zu bewerten sei. Bei Weinen bekannter Art vermag vielfach auch die Kostprobe schon eine Wegleitung zur Wertung der Milchsäure bei der Beurteilung zu liefern.

Im Folgenden soll von typischen praktischen Beispielen aus der Lebensmittelkontrolle ausgegangen werden. Daran knüpfen wir jeweilen die theoretischen Erörterungen, die zur Beurteilung des einzelnen Falles herangezogen werden müssen.

Wenn wir vom Einfacheren zum Schwierigeren schreiten wollen, müssen wir zunächst von Beispielen ausgehen, bei denen ein *grosser* Gehalt an Milchsäure ermittelt wurde (Gruppe 2 des Schemas). Das sind auch die Fälle, die zunächst die Aufmerksamkeit des Lebensmittelchemikers, welcher damit beginnen will, den Milchsäuregehalt in den Kreis seiner Beurteilungsunterlagen einzubeziehen, auf sich lenken werden.

Dem gegebenen Schema folgend, unterscheiden wir in dieser Gruppe einerseits normale gesunde, anderseits kranke Weine. Die Fälle gesunder Weine mit viel Milchsäure (Untergruppe 2 A des Schemas) sind die einfachsten, denn die Milchsäurebildung kann hier überall der Hauptsache nach auf Aepfelsäureabbau zurückgeführt werden. Verwickelter und unsicherer sind die Fälle von kranken Weinen (Untergruppe 2 B des Schemas), wo man mit Hilfe des Mikroskopes und durch Bestimmung von Nebenprodukten oder von Ausgangsstoffen der Milchsäurebildung die Art und Weise ihres Entstehens festzustellen versuchen muss, damit man erfahre, in welcher Weise der Milchsäuregehalt bei der Weinbeurteilung zu bewerten sei.

Wenn bei der Analyse ein *geringer* Gehalt an Milchsäure ermittelt wurde (Gruppe 1 des Schemas), so bietet dieser besonders dem unerfahrenen Weinchemiker wenig Anhaltspunkte. Indessen soll doch sowohl an gesunden als an kranken Weinen gezeigt werden, dass auch die Feststellung eines geringen Milchsäuregehaltes unter Umständen für die Beurteilung Bedeutung haben kann.

Sowohl bei den gesunden, als bei den kranken Erzeugnissen trennen wir in den folgenden Beispielen die schweizer Weine von den fremden Weinen. Die Ausführung einer sehr grossen Zahl von Milchsäurebestimmungen an schweizer Trauben- und Obstweinen in allen Entwicklungs- und Gesundheitszuständen hat zweifellos ergeben, dass die besonders von *R. Kunz* <sup>1)</sup>, *W. Möslinger* <sup>2)</sup>, *A. Koch* <sup>3)</sup>, *W. Seifert* <sup>4)</sup> neben anderen an deutschen

<sup>1)</sup> *R. Kunz*, a. a. O.

<sup>2)</sup> *W. Möslinger*, a. a. O.

<sup>3)</sup> *A. Koch*, Ueber die Ursache des Verschwindens der Säure bei der Gärung und Lagerung des Weines, Weinbau und Weinhandel, 1900, Jahrg. 18, S. 395 ff.

<sup>4)</sup> *W. Seifert*, Ueber die Säureabnahme im Wein und über den sich dabei vollziehenden Gärungsprozess, Mitteilgn. d. Versuchsstation Klosterneuburg, 1901.



und österreichischen Weinen gesammelten Erfahrungen bezüglich der Milchsäurebildung auch für hiesige Verhältnisse durchaus zutreffend sind.<sup>1)</sup>

Die Milchsäurebildung ist eine normale Erscheinung bei der Weinwerdung. Besonders in Kreisen südländischer Weinchemiker bestreitet man dies aber vielfach und will in der an nordischen Weinen erforschten Milchsäurebildung eine Eigenart sehen, deren Bedeutung zum mindesten auf südliche Weine nicht übertragen werden dürfe.<sup>2)</sup> Dies, trotzdem sowohl aus Italien<sup>3)</sup> als aus Frankreich<sup>4)</sup> selbst schätzenswerte Beiträge zur Frage des Milchsäuregehaltes der Weine geliefert wurden, die aber leider im eigenen Lande keine gebührende Beachtung erfahren haben.<sup>5)</sup>

Es steht nun nicht uns zu, experimentell die Frage zu klären, ob französische, italienische, spanische Weine usw. bezüglich der Milchsäurebildung wirklich den gleichen Gesetzmässigkeiten, wie die Weine Deutschlands, Oesterreichs und der Schweiz unterworfen seien. Immerhin wollen wir zeigen, wie wir, bis wider Erwarten unser Standpunkt als irrig erwiesen werden sollte, die gleichen Lehren bezüglich der Milchsäurebildung auch bei der Beurteilung von fremden Weinen zur Anwendung bringen und unseres Erachtens darin nicht fehl gehen. Zu diesem Zwecke werden ausser den Beispielen hiesiger Weine auch einige typische von fremden Weinen angeführt. Seitens der interessierten Kreise Italiens, Frankreichs und Spaniens sind uns zwar schon heftige Vorwürfe gemacht worden, dass wir überhaupt die Milchsäure zur Beurteilung der Weine jener Länder heranziehen, doch vermögen wir die Berechtigung solcher Angriffe vorläufig nicht einzusehen.

<sup>1)</sup> Systematische Untersuchungen der schweizer Weine auf ihren Gehalt an Milchsäure durch andere Laboratorien liegen erst vereinzelt vor. So berichtet *J. Jeanprêtre* (Rapport sur l'activité du laboratoire cantonal de Neuchâtel etc. pendant l'année 1911), dass die dortigen 1911er Weine 0,56—2,40 g Milchsäure im Liter enthielten. *H. Kreis* (Ein Beitrag zur Schweizerischen Weinstatistik, Mitteilgn. a. d. Geb. d. Lebensm. Unters. u. Hyg., 1912, Bd. 3, S. 199) teilt mit, dass die 1911er Statistik-Weine von Basel-Stadt und Basel-Land 0,8—4,6 g Milchsäure im Liter aufwiesen. *Fd. Porchet* (Sur les variations de composition des vins, Trav. de chim. alim. et d'hyg., 1912, T. 3, p. 227) hebt aber hervor, dass die 1911er Weine zufolge stärkeren Vorherrschens der Aepfelsäure mehr als sonst zur Milchsäurebildung neigten. *A. Schmid* hat, nach persönlicher Mitteilung, die Milchsäurebestimmung bisher auf die Fälle beschränkt, wo Milchsäurestich in Frage stand.

<sup>2)</sup> Siehe aus den Erläuterungen unter Beispiel 13, dass die gesunde Milchsäurebildung bei südländischen Weinen in der Tat eine geringere Rolle spielt.

<sup>3)</sup> Z. B. von *A. Fonseca* (schon 1891), *L. Sostegni* und *O. Prandi* (1903), *G. Paris* (1907 und 1910), sämtliche veröffentlicht in « *Le Stazioni Agrarie Sperimentali Italiane* ».

<sup>4)</sup> z. B. *A. Rosenstiehl*, Etudes sur la vinification. II. Du rôle de la fermentation de l'acide malique, Rev. d. Vitic., 1908, T. 29, p. 509—514. Einen geschichtlichen Ueberblick über unsere Kenntnisse von der Milchsäurebildung gab in Frankreich *E. Kayser* (siehe Anmerkung 3 auf S. 238). In einer französischen Arbeit von *J. A. Müller* (Bull. Soc. chim. Paris, 1896, Ser. 3, T. 15, p. 1210) wurde wohl zum ersten Male nachgewiesen, dass auch gesunde Weine Milchsäure enthalten.

<sup>5)</sup> In Italien z. B. erwähnt *A. Sannino* (Trattato completo di Enologia, Conegliano 1906) lediglich an einer Stelle (Vol. 1, p. 276), kranke Weine könnten Milchsäure enthalten. In Frankreich z. B. erwähnt *Ch. Blarez* (Vins et spiritueux, Paris 1908) die Milchsäure überhaupt nicht.

## 2. Gesunde Weine.

Die übliche Begriffsbestimmung für Wein als das durch alkoholische Gärung aus dem Saft der Weintrauben entstandene Getränk berücksichtigt nur den ersten Abschnitt der Weinwerdung. *A. Rosenstiehl* und andere <sup>1)</sup> definieren dagegen den Wein ganz allgemein als das Produkt zweier Gärungen, der alkoholischen des Zuckers und der Milchsäuregärung der Aepfelsäure. Die Wirkungen eben dieser zweiten Gärung, die der Wein durchmacht, soll der Lebensmittelchemiker mehr als bisher <sup>2)</sup> bei der Beurteilung des Weines berücksichtigen, indem er die dabei entstandene Milchsäure bestimmt. Wir müssen uns immer vor Augen halten, dass die so gebildete Milchsäure ein durchaus normaler Bestandteil des gesunden Weines ist.

### A. Schweizer Weine.

#### *Beispiel 1.*

Die Schweizerische Weinstatistik für das Jahr 1909 <sup>3)</sup> führt unter anderen die folgenden Rotweine aus dem Kanton Zürich auf:

Lfd. Nr.	Nr. der Statistik	Herkunft	Alkohol	Extrakt	Zucker	Zfr. Extr.	Gesamts.	Fl. Säure	Nfl. Säure	Extr.-Rest	Asche	Milchs. <sup>4)</sup>
1	12	Stäfa	11,1	27,4	0,4	27,0	7,6	0,3	7,2	19,8	2,12	0,5
2	13	Erlenbach	10,0	25,9	0,5	25,4	7,6	0,6	6,8	18,6	2,42	0,6
3	15	Erlenbach	10,6	27,7	0,2	27,5	8,2	0,3	7,8	19,7	2,28	0,7
4	14	Erlenbach	10,0	23,4	0,1	23,3	4,8	0,5	4,2	19,1	2,47	3,5
5	16	Erlenbach u. Küsnacht	10,2	22,2	0,4	21,8	5,8	0,5	5,2	16,6	1,97	3,4

Die niedrigen Werte an gesamter und an nichtflüchtiger Säure der beiden Weine Nr. 4 und 5 können auf den ersten Blick für Zürichsee-Weine verdächtig erscheinen, besonders wenn man sie mit den wesentlich höheren Werten der Weine Nr. 1, 2 und 3 vergleicht. Die Milchsäurebestimmung klärt uns aber vollständig über die Sachlage auf. Die Weine Nr. 4 und 5 weisen einen sehr hohen Gehalt an Milchsäure auf; die Weine Nr. 1, 2 und 3 dagegen einen sehr geringen. Erstere haben einen stärkeren biologischen Säureabbau erlitten, wobei die zweibasische und stark dissoziierte Aepfelsäure in die einbasische und schwächer dissoziierte Milchsäure über-

<sup>1)</sup> z. B. *C. von der Heide*, Die Weinbereitung, in *Herzog*, Chemische Technologie, organischer Teil, Heidelberg, S. 265.

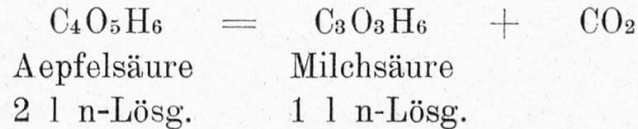
<sup>2)</sup> Leider haben *P. Dutoit* und *M. Duboux* (*L'analyse des vins par volumétrie physico-chimique*, Lausanne 1912, p. 5) für schweizerische und besonders für französische Verhältnisse recht, wenn sie die Milchsäurebestimmung im Weine zu den selten ausgeführten zählen; in Deutschland dagegen ist diese Bestimmung vielfach üblich, so z. B. auch bei der amtlichen Weinstatistik.

<sup>3)</sup> *Mitteilgn. a. d. Geb. d. Lebensmittelunters. u. Hyg.*, 1910, Bd. 1, S. 195—225.

<sup>4)</sup> Die Gehaltsangaben sind hier und in allen folgenden Tabellen, wo nicht anders angegeben, in Gramm im Liter gemacht. Der Alkoholgehalt ist immer in Vol.-% angeführt.

gegangen ist; daher einerseits die starke Abnahme an Gesamtsäure (Säuregehalt), andererseits eine noch stärkere Abnahme des sauren Geschmackes und der Wasserstoffionenkonzentration (Säuregrad).

Dass der Säurezerfall im Weine genau nach den stöchiometrischen Gesetzen, also nach der Gleichung:



erfolge, ist kaum anzunehmen. Soweit uns bekannt, liegen direkte quantitative Bestimmungen darüber, wieviel Milchsäure praktisch im Weine — nicht bei Versuchen mit Reinkulturen — durch biologischen Säureabbau aus Aepfelsäure gebildet wird, überhaupt noch nicht vor,<sup>1)</sup> weil man bis vor kurzem kein zuverlässiges Verfahren zur Bestimmung der Aepfelsäure hatte.<sup>2)</sup>

Wir wissen also noch nicht, inwieweit etwa noch andere Nebenprodukte beim Abbau der Aepfelsäure durch Bakterien sich bilden, doch genügt es für die Zwecke der Lebensmittelkontrolle vorläufig, die glatte Bildung der Milchsäure aus Aepfelsäure nach obiger Gleichung anzunehmen. Man kann dann den Gehalt des Weines an gesamter oder an nichtflüchtiger Säure vor der Milchsäurebildung derart zurückberechnen, dass man zum augenblicklichen Gehalt an gesamter oder an nichtflüchtiger Säure den Gehalt an Milchsäure addiert, wobei alle Säurewerte in Kubikzentimetern n-Lösung ausgedrückt werden. Diese Rechnung sei in folgendem für die obigen fünf Weine durchgeführt:

Laufende Nr.	I. Gesamtsäure		II. Nichtfl. Säure		III. Milchsäure <sup>3)</sup>		IV. (I + III) Ursprüngliche Gesamtsäure		V. (II + III) Ursprüngliche Nichtfl. Säure	
	n-Lösg. cm <sup>3</sup>	Weins. g	n-Lösg. cm <sup>3</sup>	Weins. g	n-Lösg. cm <sup>3</sup>	Milchs. g	n-Lösg. cm <sup>3</sup>	Weins. g	n-Lösg. cm <sup>3</sup>	Weins. g
1	101 = 7,6		96 = 7,2		6 = 0,5		107 = 8,0		102 = 7,7	
2	101 = 7,6		91 = 6,8		7 = 0,6		108 = 8,1		98 = 7,4	
3	109 = 8,2		104 = 7,8		8 = 0,7		117 = 8,8		112 = 8,4	
4	64 = 4,8		56 = 4,2		39 = 3,5		103 = 7,7		95 = 7,1	
5	77 = 5,8		69 = 5,2		38 = 3,4		115 = 8,6		107 = 8,0	

<sup>1)</sup> Gelegentlich einer noch nicht veröffentlichten Untersuchung von *C. von der Heide* und *W. I. Baragiola* über die Umgärung zweier Obermosel-Weine bestimmte *C. von der Heide*, dass 100 cm<sup>3</sup> n-Aepfelsäure 37—42 cm<sup>3</sup> n-Milchsäure, statt wie nach obiger Gleichung 50 cm<sup>3</sup>, geliefert hatten. Dieser erste Versuch einer Bestimmung des Verhältnisses von Aepfelsäure zu Milchsäure bedarf aber selbstverständlich noch der exakten Nachprüfung.

<sup>2)</sup> Nunmehr empfiehlt auch das Schweizerische Lebensmittelbuch das Verfahren von *C. von der Heide* und *H. Steiner*, Z. U. N. G., 1909, Bd. 17, S. 307.

<sup>3)</sup> 90 g Milchsäure = 1 l n-Lösung.

Ein unmittelbares Addieren des Milchsäuregehaltes zu dem in Weinsäure ausgedrückten Gehalte an gesamter oder an nichtflüchtiger Säure wäre natürlich ebenso falsch, wie wenn man bei der üblichen Berechnung<sup>1)</sup> der nichtflüchtigen Säure es unterlassen wollte, die Essigsäure durch Multiplikation mit 1,25 ( $= \frac{5}{4}$ ) zunächst in Weinsäure umzurechnen. Auch hier muss die Milchsäure durch Multiplikation mit 0,833 ( $= \frac{5}{6}$ ) in Weinsäure umgerechnet werden oder, noch besser, man rechnet einfach mit den in Kubikzentimetern n-Lösung ausgedrückten Säurewerten. Je höher der Milchsäuregehalt, desto grösser wäre der Fehler, den eine Unterlassung der Umrechnung bewirken würde.

Aus der vierten und fünften Spalte obiger Tafel ersehen wir, dass die ursprünglichen Säuregehalte aller fünf Weine nicht stark voneinander verschieden waren und dass mithin die niedrigen Werte an gesamter und an nichtflüchtiger Säure, welche die Weine Nr. 4 und 5 jetzt aufweisen, keine Veranlassung zu Beanstandungen oder Verdächtigungen geben können.

### Beispiel 2.

Die Schweizerische Weinstatistik für das Jahr 1910<sup>2)</sup> führt u. a. die folgenden Weine aus dem Kanton Zürich auf, deren Analysenwerte wir hier noch durch die in der Statistik nicht wiedergegebenen Zahlen für den Milchsäuregehalt ergänzen:

Lfd. Nr.	Farbe	Nr. der Stat.	Herkunft	Alkohol	Extrakt	Zucker	Zfr. Extr.	Gesamts.	Fl. Säure	Nfl. Säure	Extr.-Rest	Asche	Milchs.	Berechnete ursprüngliche	
														Ges. S.	Nfl. S.
6	w.	5	Stäfa	8,2	23,9	0,8	23,1	10,1	0,3	9,7	13,4	2,19	0,8	10,8	10,4
7	w.	6	Wädenswil	6,2	26,6	1,1	25,5	11,3	0,3	10,9	14,6	2,28	0,8	12,0	11,6
8	r.	7	Stäfa	9,0	26,0	1,1	24,9	6,9	0,5	6,3	18,6	2,69	2,8	9,2	8,5

Es liegen also einerseits zwei Weine vor, bei denen eine Milchsäurebildung kaum eingetreten ist, und andererseits ein dritter mit ziemlich hohem Milchsäuregehalt. Direkt miteinander vergleichen lassen sie sich allerdings nicht, denn zunächst handelt es sich um Weine verschiedener Farbe und Art und ferner ist bei dem dritten Weine, schon seines höheren Alkoholgehaltes wegen, weniger Säure zu erwarten. Wir heben aber hervor, dass in der erwähnten Statistik die beiden Weissweine die an Gesamtsäure reichsten Proben dieser Gruppe darstellen, der Rotwein dagegen fast das an Gesamtsäure ärmste Muster der betreffenden Abteilung ist. Diese extremen Werte an Gesamtsäure finden eine zwanglose Erklärung in einem starken Säureabbau des Rotweines und einem sehr schwachen der beiden Weissweine, wie er durch den analytisch ermittelten Milchsäuregehalt erwiesen ist.

Bei weiterem Ausbau werden natürlich auch die Weine Nr. 6 und 7

<sup>1)</sup> Diese übliche Berechnung der flüchtigen Säure und damit auch der nichtflüchtigen Säure ist übrigens theoretisch, vom Standpunkte der Lösungstheorien, auch so noch falsch.

<sup>2)</sup> Mittelgn. a. d. Geb. d. Lebensmittelunters. u. Hyg., 1911, Bd. 2, S. 407—442.

einen Teil ihrer Gesamtsäure verlieren und sich dabei an Milchsäure anreichern. Ob aber mit dem Alter eine dauernde Zunahme an Milchsäure erfolgt, ist noch zweifelhaft. *C. von der Heide*<sup>1)</sup> sagt hierüber: «Bei einem Vergleich der Milchsäuregehalte (von 43 Mosel- und Saarweinen des Jahrgangs 1908) in den Jahren 1910 und 1911 fällt auf, dass der Milchsäuregehalt im Jahre 1910 bei nicht wenigen Weinen höher ist als im Jahre 1911. Ich bin im Zweifel, ob wirklich in Weinen der Milchsäuregehalt wieder abnehmen kann oder ob jenes Ergebnis auf die Unzuverlässigkeit des analytischen Milchsäurebestimmungsverfahrens zurückzuführen ist... Erst weitere Untersuchungen werden diese Frage zur sicheren Entscheidung bringen.»

Den jetzigen Stand unserer Kenntnisse vom Verhalten der Milchsäure beim weiteren Ausbau des Weines gibt man wohl am besten durch die folgenden Schlussätze einer Arbeit *W. Seiferts*<sup>2)</sup> wieder:

... «6. Der weitere Abbau der entstandenen Milchsäure durch die im Weine vorkommenden Organismen ist bezüglich der Kahmpilze und Essigsäurebakterien mit Sicherheit festgestellt worden, dürfte aber bei normaler Kellerbehandlung des Weines kaum von Belang sein.

7. Die Weinhefen zerstören die Milchsäure meist nur in geringem Masse, häufig auch gar nicht; solche Heferassen, die diese Eigenschaft in höherem Grade besitzen, scheinen daher seltener vorzukommen.»<sup>3)</sup>

### Beispiel 3.

Lehrreicher sind die folgenden Fälle. Für die Schweizerische Weinstatistik des Jahres 1911 untersuchten wir u. a. je fünf Weine aus zwei Kellereien mit folgenden Ergebnissen<sup>4)</sup>:

Laufende Nr.	Farbe	Herkunft	Alkohol	Extrakt	Zucker	Zfr. Extrakt	Gesamtsäure	Flücht. Säure	Nichtfl. Säure	Extraktrest	Asche	Alkal.-Zahl	Ges. SO <sub>2</sub> mg	Milchsäure	Berechnete ursprüngl.	
															Ges. S.	Nfl. S.

#### Kellerei A.

9	w.	Wädenswil	9,2	20,1	1,1	19,0	8,1	0,4	7,6	11,4	2,04	5,3 <sup>5)</sup>	49	0,8	8,8	8,3
10	w.	Wädenswil	10,0	20,7	0,8	19,9	8,9	0,3	8,5	11,4	2,00	8,8	37	0,7	9,5	9,1
11	w.	Wädenswil	10,2	19,8	1,2	18,6	6,5	0,3	6,1	12,5	2,64	6,1 <sup>5)</sup>	87	0,7	7,1	6,7
12	w.	Stäfa	10,3	18,9	0,8	18,1	7,0	0,5	6,4	11,7	2,10	9,0	73	0,8	7,7	7,1
13	r.	Stäfa	9,9	22,4	1,1	21,3	6,7	0,3	6,3	15,0	2,35	9,5	87	1,0	7,5	7,1

#### Kellerei B.

14	w.	Meilen	9,6	20,2	1,0	19,2	6,9	0,4	6,4	12,8	1,73	8,7	41	0,9	7,7	7,2
15	w.	Meilen	9,4	18,3	0,7	17,6	4,3	0,4	3,8	13,8	1,82	9,9	31	2,0	6,0	5,5
16	w.	Herrliberg	9,6	20,3	0,7	19,6	4,6	0,5	4,0	15,6	2,07	7,4	31	2,0	6,3	5,7
17	w.	Erlenbach	9,4	17,9	0,9	17,0	4,7	0,5	4,1	12,9	1,77	9,5	15	2,0	6,4	5,8
18	w.	Stäfa	9,4	17,4	0,7	16,7	4,5	0,5	3,9	12,8	1,83	9,6	26	2,5	6,7	6,1

<sup>1)</sup> Ergebnisse der amtlichen Weinstatistik, Berichtsjahr 1909—1910, Arb. a. d. Kais. Gesundheitsamte, 1911, Bd. 39, S. 29.

Ueberblicken wir die Werte für den Gehalt an Milchsäure, so sehen wir, dass die Weine der Kellerei A verhältnismässig milchsäurearm, diejenigen der Kellerei B dagegen milchsäurereich sind, mit Ausnahme des Weines Nr. 14, der sich in seiner ganzen Zusammensetzung eher den Weinen der Kellerei A nähert. Die milchsäurearmen Weine der Kellerei A zeigen einen wesentlich höheren Gehalt an Gesamtsäure, als die milchsäurereichen Weine der Kellerei B. Die Weine der Kellerei B — immer mit Ausnahme des Weines Nr. 14 — haben einen starken biologischen Säureabbau erlitten, die Weine der Kellerei A nicht.

Worin mag die unterschiedliche Entwicklung dieser ursprünglich (siehe die beiden letzten Spalten der Tafel) lange nicht so stark verschiedenen Weine in den beiden Kellereien begründet sein? Zunächst ist uns bekannt, dass die Kellerei A kühler ist, als die Kellerei B. Niedrige Temperaturen hemmen aber den biologischen Säureabbau; sie verhindern ihn zwar nicht völlig, wirken aber verzögernd darauf. Sodann brennt die Kellerei A ihre Weine im allgemeinen stärker ein als die Kellerei B. Das ergibt sich erstens unmittelbar aus den angeführten Werten für den Gehalt an gesamter schwefliger Säure zur Zeit der Untersuchung. Zweitens äussert sich dieses etwas stärkere Einbrennen aber auch in den durchschnittlich geringeren Werten für die Aschenalkalitätszahl bei den Weinen der Kellerei A. Diese Aschenalkalitätszahlen sind durch die aus der schwefligen Säure gebildete Schwefelsäure zum Teil ganz beträchtlich herabgesetzt worden. Die schweflige Säure verhindert aber geradezu, wenn in irgendwie grösseren Mengen vorhanden, den biologischen Säureabbau.<sup>1)</sup>

Die Kellerei B hat diesen Säureabbau nicht beabsichtigt; sie wollte ihn im Gegenteil bekämpfen und gibt ausdrücklich an, dass die Weine zum Zwecke der Säureerhaltung frühzeitig hell gemacht wurden. Nur bei dem Weine Nr. 14 ist der Zweck erreicht worden. Ein etwas stärkeres Einbrennen oder Behandlung mit Kaliummetasulfit hätte sicherer zum Ziele

<sup>2)</sup> *W. Seifert*, Ergebnisse neuerer Studien über die Bildung und den Ausbau des Weines, Mitteilgn. d. Deutsch. Weinbau-Vereines, 1908, Bd. 3, S. 216 ff. Seither sind unsere Kenntnisse nach dieser Richtung nicht wesentlich erweitert worden. Zwar äusserte sich neuerdings wieder *R. Meissner* (Versuche über die Entsäuerung von 1910er Württembergischen Weinen mittelst reinen gefällten kohlensauren Kalkes, Zeitschr. f. Gärungsphysiologie, 1912, Bd. 1, S. 1—18) dahin, aus seinen Untersuchungen gehe hervor, « dass die durch Aepfelsäurezersetzung gebildete Milchsäure durch die Weinorganismen wieder zerstört werden könne ». Indessen sind Versuche, mit nur je einem halben Liter angesetzt, zur Beantwortung der Fragen, die sich *R. Meissner* bei dieser Untersuchung gestellt hat, überhaupt ganz ungenügend.

<sup>3)</sup> Siehe hierzu auch Anmerkung 2 auf S. 239, wo auf die jüngsten Arbeiten von *E. Buchner* und *J. Meisenheimer* Bezug genommen wird.

<sup>4)</sup> Noch nicht veröffentlicht.

<sup>5)</sup> Die beiden Weine Nr. 9 und 11 mit besonders geringen Alkalitätszahlen bilden augenblicklich Gegenstand einer näheren Untersuchung nach dieser Richtung.

<sup>1)</sup> Siehe z. B. *W. I. Baragiola* und *Ch. Godet*, Weine aus überschwefelten Traubenmosten, Mitteilgn. a. d. Geb. der Lebensmittelunters. u. Hyg., 1912, Bd. 3, S. 105—112.

geführt. Bei einem Jahrgange wie 1911, wo Säuremangel herrscht, war der Erfolg der Behandlung in der Kellerei A jedenfalls erwünschter, während umgekehrt bei einem säurereichen Jahrgange eine Förderung des Säureabbaues durch mässigeres Einbrennen, wärmeres Lagern, späteres Abstechen und späteres Klären zweckmässiger wäre.<sup>1)</sup> Ohne Heranziehung der Milchsäurewerte würden die Weine Nr. 15—18 zweifellos ungerecht verdächtigt, genügen sie doch bei weitem nicht den Anforderungen bezüglich des Gehaltes an nichtflüchtiger Säure, die das neue Lebensmittelbuch im allgemeinen stellt.

Die angeführten Beispiele und so auch mehrere der folgenden zeigen deutlich, dass nicht erst ein Milchsäuregehalt von mehr als 3 ‰ bei der Beurteilung zu berücksichtigen ist, wie das Lebensmittelbuch vorschreibt<sup>2)</sup>, sondern dass auch schon Milchsäuregehalte von 2 ‰ und unter Umständen auch noch geringere, für die Beurteilung eines Weines wichtig, ja geradezu ausschlaggebend sein können.

#### Beispiel 4.

Gelegentlich einer Oberexpertise hatten wir u. a. zu prüfen, ob ein 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>jähriger Rotwein, der seiner Ursprungsbezeichnung nach vom Iselisberg, Gemeinde Uesslingen, Kanton Thurgau stammte, und der bei 8,2 Vol.-% Alkohol nur 6,6 g Gesamtsäure, wovon 5,6 g nichtflüchtige Säure im Liter aufwies, seiner chemischen Zusammensetzung nach anderen Rotweinen jener Gegend und gleichen Jahrganges (1908er) entsprechen könnte. Es standen uns vier als einwandfrei anzusehende Vergleichsweine zur Verfügung. Die chemische Untersuchung ergab für:

- Nr. 19 = den in Frage stehenden 1908er Iselisberger,  
 » 20 = einen einwandfreien 1908er Iselisberger,  
 » 21 = einen einwandfreien Verschnitt von 1907er und 1908er Iselisberger,  
 » 22 = einen einwandfreien 1909er Iselisberger (Wein gemischten Satzes),  
 » 23 = einen einwandfreien 1908er Dietinger (dem Iselisberg benachbart).

Lfd. Nr.	Alkohol	Extrakt	Zucker	Zfr. Extr.	Gesamts.	Fl. Säure	Nfl. Säure	Extr.-Rest	Asche	Milchs.	Berechnete ursprüngliche	
											Ges. S.	Nfl. S.
19	8,2	19,8	0,7	19,1	6,6	0,8	5,6	13,5	1,85	2,0	8,3	7,3
20	6,9	21,6	1,1	20,5	4,5	0,7	3,6	16,9	2,26	3,1	7,1	6,2
21	5,6	18,3	0,3	18,0	4,1	0,4	3,6	14,4	1,82	2,5	6,2	5,7
22	7,7	21,3	1,1	20,2	5,0	1,0	3,8	16,4	1,69	2,1	6,8	5,6
23	9,1	23,3	—	—	5,5	0,8	4,5	—	2,41	3,0	8,0	7,0

<sup>1)</sup> Sofern die besondere Art des Weines eine solche Behandlung zulässt, was z. B. bei Moselweinen nicht der Fall wäre. Siehe Schluss der Anmerkung 3 auf S. 238.

<sup>2)</sup> Schon in den Anträgen betreffend Revision des Abschnittes Wein, welche die engere Revisionskommission (*H. Kreis, J. Jeanprêtre, A. Schmid*) ausgearbeitet hatten, war vorgesehen, dass erst ein 3 ‰ übersteigender Milchsäuregehalt bei der Beurteilung zu berücksichtigen sei. In der Sitzung der erweiterten Weinkommission in Biel beantragte ich, die Grenze auf 2 ‰ herabzusetzen, während *A. Schmid* den Standpunkt der

Die Analysenwerte zeigen, dass der etwas geringe Gehalt des fraglichen Weines an nichtflüchtiger Säure von 5,6 g im l durch einen biologischen Säureabbau, der sich in dem verhältnismässig hohen Gehalt an Milchsäure von 2,0 g im l äussert, erklärt werden kann. Die Vergleichsweine zeigen alle einen zuweilen noch wesentlich stärkeren Säureabbau, der z. B. bei den Weinen Nr. 20 und 21 die nichtflüchtige Säure bis auf 3,6 g im l herabgesetzt hat, unter Bildung von 3,1 bzw. 2,5 g Milchsäure im Liter. Ohne Berücksichtigung des Gehaltes an Milchsäure würde man alle diese Weine wegen ihres sehr geringen Gehaltes an nichtflüchtiger Säure als stark verdächtig ansehen.

Man könnte bemerken, dass auch die rückberechneten « ursprünglichen » Werte für den Gehalt an gesamter und nichtflüchtiger Säure teilweise immer noch verdächtig niedrig erscheinen. Indessen muss betont werden, dass wir hier nicht den ursprünglichen Säuregehalt des Gärgutes berechnet haben, sondern lediglich den mutmasslichen Säuregehalt vor dem biologischen Abbau der Aepfelsäure in Milchsäure, während z. B. der Säureverlust durch Weinsteinausscheidung, als die Wertung der Milchsäure nicht betreffend, unberücksichtigt bleibt.<sup>1)</sup>

#### Beispiel 5.

Als typisches Beispiel eines ausgebauten, durch Lagerung mild gewordenen Flaschenweines geben wir die Analyse eines guten 1908er Herderner Rotweines (Kanton Thurgau):

Lfd. Nr.	Alkohol	Extrakt	Zucker	Zfr. Extr.	Gesamts.	Fl. Säure	Nfl. Säure	Extr.-Rest	Asche	Milchs.	Berechnete ursprüngl.	
											Ges. S.	Nfl. S.
24	9,5	21,3	0,8	20,5	5,7	0,7	4,6	15,9	2,01	3,0	8,2	7,1

Vergleichen wir damit die beiden in der Schweizerischen Weinstatistik für das Jahr 1908<sup>2)</sup> angeführten Weine aus Herdern:

Lfd. Nr.	Nr. der Statistik	Alkohol	Extrakt	Zucker	Zfr. Extr.	Gesamts.	Fl. Säure	Nfl. Säure	Extr.-Rest	Asche	Milchs.	Berechnete ursprüngl.	
												Ges. S.	Nfl. S.
25	6	9,0	25,0	1,4	23,6	7,9	0,5	7,3	16,3	2,00	—	—	—
26	7	9,1	25,9	1,6	24,3	9,7	0,3	9,3	15,0	2,00	—	—	—

engeren Kommission verteidigte. Soweit mir erinnerlich ist, schlug dann *H. Kreis* vor, den Zwischensatz «... und sofern derselbe mehr als ... ‰ beträgt», überhaupt fallen zu lassen und einfach zu sagen: «Es ist deshalb in solchen Fällen der Gehalt an Milchsäure zu bestimmen und bei der Beurteilung zu berücksichtigen.» Dieser Antrag, welcher allgemeinen Anklang fand, muss aber leider versehentlich nicht als Beschluss protokolliert worden sein. *W. I. B.*

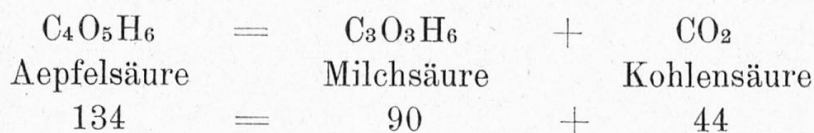
<sup>1)</sup> Eine Formel zur Rückberechnung der Säure des Gärgutes haben *C. von der Heide* und *W. I. Baragiola* angegeben (a. a. O., S. 1040—1041).

<sup>2)</sup> Landw. Jahrb. d. Schweiz, 1909, S. 555—595.



so sehen wir, dass die bei dem alten Flaschenweine rückberechneten ursprünglichen Säurewerte mit denjenigen der Statistik recht gut vereinbar sind, während bei Nichtbeachtung der Milchsäure die Armut des Flaschenweines an gesamter und an nichtflüchtiger Säure auffallen muss.

Mit dem Abbau der Aepfelsäure in Milchsäure und Kohlensäure ist notwendigerweise eine Abnahme des Extraktes verbunden, da nach der Gleichung



rund ein Drittel des Gewichtes an Aepfelsäure in Form von Kohlensäure verloren geht.

Ausser dieser tatsächlichen Abnahme an Extraktstoffen haben wir aber noch eine weitere Abnahme des Extraktgewichtes, indem ein Teil der Milchsäure bei der direkten Extraktbestimmung sich verflüchtigt. *C. von der Heide* und *W. I. Baragiola* sagen <sup>1)</sup>: « Eine unbestimmte Menge der Milchsäure wird beim Trocknen des Extraktes flüchtig. Dass dieser Anteil in einem immer gleich bleibenden Verhältnisse zur Gesamtmilchsäure steht, dürfte kaum anzunehmen sein. Er wird ausser von der Menge der Gesamtmilchsäure und der der freien Milchsäure von dem Extraktgehalte des Weines selbst abhängig sein. Vergleicht man daher den Extraktgehalt eines Weines vor und nach dem Eintritt des Säurerückganges, d. h. vor und nach der Milchsäurebildung, so wird man eine grössere Differenz zwischen den Werten der Extrakte und der Extraktreste finden, als man eigentlich erwarten dürfte ». <sup>2)</sup>

Wenn schon die Rückberechnung des ursprünglichen Säuregehaltes immer etwas Unsicheres ist, so wäre eine Rückberechnung des eigentlichen Extraktgehaltes bei dem heutigen Stande unserer Kenntnisse vom Verhalten der Milchsäure bei der Trocknung des Extraktes undurchführbar. Wir müssen nur im Auge behalten, dass milchsäurereiche Weine ein relativ zu geringes Trockenextraktgewicht ergeben. Da jedoch das Schweizerische Lebensmittelbuch die direkte Extraktbestimmung nunmehr durch die indirekte ersetzt hat, ist diese Fehlerquelle ausgeschaltet worden.

Der Fehler, der darin bestand, dass der Extraktgehalt milchsäurereicher Weine bei der direkten Bestimmung zu niedrig gefunden wird, musste sich

<sup>1)</sup> *C. von der Heide* und *W. I. Baragiola*, a. a. O., Seite 1027.

<sup>2)</sup> Im speziellen Fall eines Moselweines mit im Liter 19,8 g Extrakt, 1,0 g reduzierenden Bestandteilen als Invertzucker berechnet, 18,8 g zuckerfreiem Extrakt, 11,2 g Extraktrest, 4,1 g Gesamtmilchsäure, fanden *C. von der Heide* und *W. I. Baragiola* im Extrakte nur noch 2,9 g Milchsäure. Es wäre also beim Trocknen des Extraktes 1,2 g Milchsäure verloren gegangen.

Eingehendere Untersuchungen über die Flüchtigkeit der Milchsäure bei der direkten Extraktbestimmung finden sich bei *C. von der Heide* und *Erw. Schwenk*, Kritische Bemerkungen zur direkten Extraktbestimmung im Weine (*Zeitschr. f. anal. Chem.*, 1912, Bd. 51, S. 429—466).

notwendigerweise auch bei der Berechnung des Extraktrestes <sup>1)</sup> bemerkbar machen. Hier kommt indessen ein neuer Fehler hinzu, der den Extraktrest milchsäurereicher Weine zu hoch erscheinen lässt. Vergleichen wir nämlich die Äquivalentgewichte der Säuren

$$\begin{aligned} \text{Aepfelsäure} &= 67 \\ \text{Weinsäure} &= 75 \\ \text{Milchsäure} &= 90, \end{aligned}$$

so sehen wir, dass *vor* dem Säureabbau, wo also die nichtflüchtige Säure aus verhältnismässig viel Aepfelsäure besteht, welche wir ja in üblicher Weise in Weinsäure ausdrücken, je 67 g Aepfelsäure als 75 g Weinsäure bewertet werden. Berechnen wir den Extraktrest, so ziehen wir vom zuckerfreien Extrakte dem Gewichte nach zu viel Säure ab und erhalten einen zu kleinen Extraktrest. *Nach* dem Säureabbau, wo also die nichtflüchtige Säure aus verhältnismässig viel Milchsäure besteht, welche wir ebenfalls in Weinsäure ausdrücken, werden 90 g Milchsäure als 75 g Weinsäure gewertet. Berechnen wir jetzt den Extraktrest, so ziehen wir vom zuckerfreien Extrakte dem Gewichte nach zu wenig Säure ab und erhalten also einen zu grossen Extraktrest.

Die beiden entgegengesetzten Fehler, einerseits zu niedrige Bewertung des Extraktes bei der direkten Bestimmung infolge Verflüchtigung von Milchsäure, andererseits zu hohe Bewertung des Extraktrestes infolge Berechnung der Milchsäure als Weinsäure, heben sich einigermassen auf. Da aber, wie erwähnt, bei der indirekten Extraktbestimmung der erste Fehler wegfällt, bei der Extraktrestberechnung der zweite aber bestehen bleibt, müssen wir darauf achten, dass der in jetzt üblicher Weise ermittelte Gehalt an Extraktrest bei der Beurteilung milchsäurereicher Weine etwas niedriger als gefunden zu bewerten ist.

Die oben angeführten drei Weine sind ein eigentliches Schulbeispiel für diese Verhältnisse. Wir haben drei ungefähr gleich alkoholreiche Weine gleicher Herkunft. Der erste und ältere hat einen starken Säureabbau erlitten, die beiden anderen offenbar nicht. Die Rückberechnung des ursprünglichen Säuregehaltes beim ersten Weine führt zu Werten, die zum Säuregehalte der beiden anderen gut passen. Die Analyse des älteren milchsäurereichen Weines gibt nun einen wesentlich geringeren Gehalt an direkt ermitteltem zuckerfreiem Extrakt an, als bei den jüngeren Weinen; dieser Gehalt an Extrakt muss bei der Beurteilung etwas höher bewertet werden. Dagegen gibt die Analyse des älteren Weines einen zu den beiden anderen gut passenden Extraktrest, weil hier der Fehler bei der alten direkten Extraktbestimmung durch einen Fehler bei der Berechnung der nichtflüchtigen Säure einigermassen ausgeglichen wird.

<sup>1)</sup> Extraktrest ist wohl der unwissenschaftlichste Begriff, mit welchem wir, in Ermangelung von etwas besserem, in der praktischen Analyse zu rechnen gezwungen sind. Theoretisch ist dieser Begriff überhaupt nicht definierbar.

## Beispiel 6.

Wir reihen diesen Beispielen von schweizer Weinen ein weiteres an, das zeigen soll, wie die Milchsäurebestimmung unter Umständen auch bei der Wertung der Sinnenprüfung Bedeutung haben kann.

Zwei 1911er ostschweizer Rotweine, ein Hallauer (Nr. 27) und ein Stammheimer (Nr. 28) zeigten bei der Kostprobe im Frühjahr 1912 einen stark prickelnden Geschmack neben einer ziemlichen Süsse. Auch erprobte Zungensachverständige sprachen sich auf Grund der Sinnenprüfung dahin aus, die Weine machten eine Nachgärung des zu einem wesentlichen Teile noch unvergorenen Zuckers durch. Die Analyse ergab aber folgende Werte:

Lfd. Nr.	Zucker	Gesamt- säure	Flüchtige Säure	Nicht- flüchtige Säure	Milch- säure	Berechnete ursprüngl.	
						Gesamt- säure	Nichtfl. Säure
27	0,8	63 cm <sup>3</sup> = 4,7 g	8 cm <sup>3</sup> = 0,5 g	55 cm <sup>3</sup> = 4,1 g	24 cm <sup>3</sup> = 2,2 g	87 cm <sup>3</sup> = 6,5 g	79 cm <sup>3</sup> = 5,9 g
28	0,7	76 cm <sup>3</sup> = 5,7 g	5 cm <sup>3</sup> = 0,3 g	71 cm <sup>3</sup> = 5,3 g	31 cm <sup>3</sup> = 2,8 g	107 cm <sup>3</sup> = 8,0 g	102 cm <sup>3</sup> = 7,7 g

Die mykologische Untersuchung zeigte nur wenige frische Hefezellen, dagegen das Bacterium gracile und Kokken in Tetraden in grosser Menge. Es handelt sich nicht um eine Zuckergärung; die Weine enthalten überhaupt nur ganz geringe Mengen an Fehling'sche Lösung reduzierenden Bestandteilen und sehr wenig gärende Hefe. Der prickelnde Geschmack war vielmehr auf die Milchsäuregärung der Aepfelsäure zurückzuführen, die ja unter Entwicklung von Kohlensäure erfolgt; dies ergab sich aus der Bakterienflora und aus dem hohen Milchsäuregehalte bei verhältnismässig geringem Gehalt an nichtflüchtiger Säure. Dass die Weine trotz des geringen Zuckergehaltes süss erschienen, erklärt sich durch den geringen Gehalt an Gesamtsäure, die dazu auch noch zum grossen Teile aus der schwach dissoziierten und daher geschmacklich milden Milchsäure besteht, übrigens eine ziemlich allgemeine Erscheinung bei unseren 1911er Weinen.

Weiterhin liesse sich hier noch eine grosse Anzahl von Beispielen anreihen, die zeigen, welche ausserordentlich wichtige Rolle die Milchsäurebildung bei der Weinverbesserung durch Zucker und besonders durch Zuckerwasser spielt und wie, umgekehrt, der Milchsäuregehalt bei der Wertung gallisierter Weine von Bedeutung ist, besonders um festzustellen, ob der Wein, ungeachtet des zu erwartenden natürlichen biologischen Säureabbaues, gestreckt wurde. Solange indessen das Gallisieren in der Schweiz in dem heutigen minderen Rufe steht, den es dem Umstande verdankt, dass Gallisieren hier tatsächlich kaum je Verbessern, sondern immer nur Strecken bedeutet, verlohnt es sich nicht, auf die Wertung des Milchsäuregehaltes dieser Getränke einzugehen. Es sei lediglich betont, dass Dank einem richtig geförderten biologischen Säureabbau auch die allersauersten schweizer Weine mit einem Zusatz von allerhöchstens 20 % Zuckerwasser durchaus handels- und verbrauchsfähig hergerichtet werden können und dass jede stärkere Wässerung und bei weniger sauren Weinen schon eine solche um 15 oder

10 % oder eine noch geringere, in richtiger Anwendung des Sinnes von Art. 171, Abs. 2 und Art. 177, Abs. 3 der Lebensmittelverordnung, zu einem Erzeugnisse führt, das dem Gesetze gegenüber ein Kunstwein ist. Jedenfalls zeigen die Milchsäurebestimmungen der allermeisten sogenannten gallisierten Weine, dass es sich um übermässig gestreckte Getränke handelt, die mit viel Wasser auf einen geringen Säuregehalt eingestellt wurden, ohne Rücksicht auf den natürlichen Säureabbau, der dem Weine bei sachgemässer Behandlung zugut gekommen wäre.

### B. Fremde Weine.

#### Beispiel 7.

Für Säureabbau unter Milchsäurebildung bei zwei verschiedenen Tiroler Süsdruckweinen geben wir die folgenden beiden Beispiele:

Lfd. Nr.	Alkohol	Extrakt	Zucker	Zfr. Extr.	Gesamts.	Fl. Säure	Nfl. Säure	Extr.-Rest	Asche	Milchs.	Berechnete ursprüngl.	
											Ges. S.	Nfl. S.
29	9,9	19,0	1,1	17,9	5,9	0,6	5,1	12,8	1,83	2,8	8,2	7,4
30	9,2	17,1	0,6	16,5	5,6	0,7	4,7	11,8	1,64	2,7	7,9	7,0

Beide Weine waren auf Grund der Handelsanalysen allein verdächtig worden. Wein Nr. 30 ist bezüglich des Extraktrestes hart an der Grenze des nach den neuen Bestimmungen des Lebensmittelbuches noch Zulässigen. Wir sahen indessen bei dem Beispiel Nr. 5, dass dies durch einen besonders starken Milchsäureverlust bei der Bestimmung des Trockenextraktes nach dem alten Verfahren bedingt sein kann. Nach Bestimmung der Milchsäure wurden die Weine frei gegeben.

#### Beispiel 8.

Besonders hohe Milchsäurewerte, die auf einen heftigen Säuresturz hindeuteten, hatten wir auch bei einem Tiroler Weisswein zu beobachten Gelegenheit. Wir führen diese Untersuchungsergebnisse hier an, weil die Erscheinung mehrfach bestätigt wurde, indem wir im betreffenden Falle, besonderer Umstände wegen, im Auftrage des Gerichtes von ein und demselben in zwei Fässern lagernden Weine eine Probe je aus der oberen und aus der unteren Hälfte der Fässer zu untersuchen hatten. Mit Rücksicht auf den besonderen Fall geben wir bei allen Bestimmungen eine Dezimale mehr an als üblich:

Laufende Nummer	Spez. Gewicht	Alkohol	Extrakt	Zucker	Zfr. Extr.	Gesamts.	Fl. Säure	Nfl. Säure	Extr.-Rest	Asche	Milchs.	Berechnete ursprüngl.		
												Ges. S.	Nfl. S.	
31	oben	0,99566	8,75	18,26	0,56	17,70	7,46	0,51	6,82	10,88	1,736	4,28	11,03	10,39
	unten	0,99596	8,75	19,01	0,69	18,32	7,46	0,58	6,73	11,59	1,926	4,26	11,01	10,28
32	oben	0,99552	8,89	18,30	0,69	17,61	7,23	0,54	6,55	11,06	1,850	4,26	10,78	10,10
	unten	0,99586	8,71	18,71	0,62	18,09	7,46	0,59	6,72	11,34	1,976	4,41	11,14	10,40

Wir haben also durchweg eine sehr starke Bildung von Milchsäure bei gleichmässig niedrigem Gehalt an flüchtiger Säure.

*Beispiel 9.*

Ein Veltliner Rotwein aus Chiuro hatte die folgende Zusammensetzung:

Lfd. Nr.	Alkohol	Extrakt	Zucker	Zfr. Extr.	Gesamts.	Fl. Säure	Nfl. Säure	Extr.-Rest	Asche	Alkal.-Zahl	Glyzerin	Milchs.	Berechnete ursprüngl.	
													Ges. S.	Nfl. S.
33	8,4	23,8	1,5	22,3	8,0	0,7	7,1	15,2	2,53	9,7	6	5,0	12,2	11,3

Auf Grund der üblichen Handelsanalyse war der Wein wegen seiner für Veltliner Weine zu geringen Alkohol-Schwefelsäure-Zahl (= 13,6) als verschnitten oder mit Tresterauszug versetzt, beanstandet worden. Gelegentlich der Oberexpertise ergänzten wir die Analyse durch die Bestimmung der Milchsäure und des Glyzerins. Der ausserordentlich hohe Gehalt an Milchsäure neben verhältnismässig wenig flüchtiger Säure weist auf einen biologischen Säureabbau der Aepfelsäure hin. Die mikroskopische Untersuchung des Trubs ergab in der Tat eine sehr starke Bakterieninfektion und zwar fand sich besonders *Bacterium gracile* und ein noch nicht benannter *Micrococcus* in Tetraden vor. Von beiden Bakterienarten ist bekannt,<sup>1)</sup> dass sie Milchsäure bilden, ohne gleichzeitig flüchtige Säure zu erzeugen. Der Wein hatte ursprünglich zweifellos viel mehr Gesamtsäure und entsprach bezüglich der Alkohol-Schwefelsäure-Zahl sicher längstens selbst den hohen Anforderungen, die man an Veltliner Weine im allgemeinen stellen darf.

Bei so weitgehendem Säureabbau kann man im Zweifel sein, ob man den Wein noch als gesund oder schon als krank bezeichnen soll. Nach dem geringen Gehalt an flüchtiger Säure handelt es sich zwar nicht um einen eigentlich krankhaften Säurerückgang, aber durch den aussergewöhnlich starken Säureabbau hat der Wein einen ganz fremdartigen Charakter angenommen, so dass er nicht mehr als Veltliner angesprochen werden kann.

Die Bestimmung der Milchsäure war zur richtigen Beurteilung des Weines unbedingt erforderlich. Der normal hohe Gehalt an Glyzerin zeigt, dass die Milchsäure wohl nicht aus diesem Extraktreststoffe stammt, was übrigens auch nach dem mikroskopischen Bilde nicht anzunehmen war, da keine Mikroorganismen sich vorfanden, von denen eine so weitgehende Zersetzung des Weines erwartet werden konnte.

Ein anderer Wein aus Chiuro, der bei der Einfuhr die folgende Zusammensetzung aufwies, zeigte die gleiche Erscheinung des Säureabbaues, nur nicht in so starkem Masse. Er wurde ebenfalls als naturrein beurteilt.

<sup>1)</sup> Siehe in der Anmerkung 3 auf S. 259 den Hinweis auf die demnächst erscheinende Arbeit von *H. Müller-Thurgau* und *A. Osterwalder*.

Lfd. Nr.	Alkohol	Extrakt	Zucker	Zfr. Extr.	Gesamts.	Fl. Säure	Nfl. Säure	Extr.-Rest	Asche	Alkal.-Zahl	Milchs.	Berechnete ursprüngl.	
												Ges. S.	Nfl. S.
34	8,7	21,0	0,6	20,4	5,8	0,5	5,2	15,2	2,39	10,0	3,3	8,6	8,0

*Beispiel 10.*

Zwei 1910er Weissweine aus Rubiera (Emilien) zeigten im Frühjahr 1911 die folgende Zusammensetzung:

Lfd. Nr.	Alkohol	Extrakt	Zucker	Zfr. Extr.	Gesamts.	Fl. Säure	Nfl. Säure	Extr.-Rest	Asche	Milchs.	Berechnete ursprüngl.	
											Ges. S.	Nfl. S.
35	7,6	17,0	0,5	16,5	7,3	0,7	6,4	10,1	1,54	3,8	10,5	9,6
36	8,2	17,1	0,5	16,6	6,9	0,6	6,1	10,5	1,55	3,1	9,5	8,7

Auf Grund der Handelsanalysen allein waren die beiden Weine verdächtigt worden. Die Bestimmung der Milchsäure ergab aber sehr hohe Werte, die auf einen stattgefundenen besonders starken Säuresturz deuteten, wodurch die Naturreinheit dieser Proben wahrscheinlich wurde.

Desgleichen konnten wir bei der Oberexpertise eines 1910er Weissweines aus Lugo (Emilien), der im Frühjahr 1911 die folgende Zusammensetzung aufwies:

Lfd. Nr.	Alkohol	Extrakt	Zucker	Zfr. Extr.	Gesamts.	Fl. Säure	Nfl. Säure	Extr.-Rest	Asche	Milchs.	Berechnete ursprüngl.	
											Ges. S.	Nfl. S.
37	8,3	18,1	0,5	17,6	6,7	0,8	5,7	11,9	1,85	3,2	9,4	7,4

und der auf Grund der Kostprobe und der Handelsanalyse allein beanstandet worden war, nach Ausführung der Milchsäurebestimmung, demselben die Naturreinheit nicht mit Bestimmtheit absprechen.

Das Gleiche gilt bezüglich eines Weines aus Gavi (Piemont) von folgender Zusammensetzung:

Lfd. Nr.	Alkohol	Extrakt	Zucker	Zfr. Extr.	Gesamts.	Fl. Säure	Nfl. Säure	Extr.-Rest	Asche	Milchs.	Berechnete ursprüngl.	
											Ges. S.	Nfl. S.
38	8,5	16,6	0,4	16,2	6,1	0,7	5,2	11,0	1,68	3,2	8,8	7,9

*Beispiel 11.*

Ein 1911er Rotwein aus der Gegend von Reggio-Emilia weist die folgende Zusammensetzung auf:

Lfd. N.	Alkohol	Extrakt	Zucker	Zfr. Extr.	Gesamts.	Fl. Säure	Nfl. Säure	Extr.-Rest	Asche	Alkal.-Zahl	Milchs.	Berechnete ursprüngl.	
												Ges. S.	Nfl. S.
39	8,8	19,8	1,1	18,7	8,7	0,7	7,8	10,9	1,33	14,3	2,6	10,9	10,0

Der Wein erscheint schon seinem äusserst geringen Aschengehalte nach stark verdächtig, desgleichen nach dem niedrigen Extraktreste und der sehr hohen Aschenalkalitätszahl. Der Gehalt an flüchtiger Säure ist für Weine jener Gegend ziemlich gering. Der Gehalt an Milchsäure ist hoch; diese Milchsäure ist offenbar durch einen biologischen Säureabbau im bisher erwähnten Sinne entstanden. Der Wein hat also einen Säurerückgang erlitten, weist aber doch noch einen für seine Herkunft hohen Gehalt an gesamter und besonders an nichtflüchtiger Säure auf. Auch die Alkohol-Schwefelsäure-Zahl, die sich im Sinne der zweiten Auflage des Schweizerischen Lebensmittelbuches zu 14,5 berechnet, ist ungewöhnlich hoch, somit besteht starker Verdacht auf Säurezusatz. In der Tat fällt die Denigès'sche Reaktion stark positiv aus. Der Wein wurde von Seiten unserer Anstalt beanstandet. Ein italienisches Amt hielt entgegen, es handle sich um eine Traubensorte, deren Weine stets die Denigès'sche Reaktion zeigten. Aber abgesehen davon, dass die Richtigkeit dieser Behauptung wohl noch einer Nachprüfung bedarf, ist demgegenüber noch folgendes zu bemerken. Hätte der Wein von Natur aus Zitronensäure enthalten, so wäre mit Sicherheit anzunehmen, dass dieselben Bakterien, welche den biologischen Säureabbau bedingten, in erster Linie zum Opfer gefallen wäre. Dass ein solcher Säureabbau in der Tat stattgefunden hat, zeigt der hohe Gehalt an Milchsäure neben wenig flüchtiger Säure. *L. Sénichon*<sup>1)</sup> betont, dass gerade die Zitronensäure im Weine am allerleichtesten von den Bakterien zerstört wird. Es ist also weitaus wahrscheinlicher, dass es sich um einen Wein handelt, der einerseits ge-

<sup>1)</sup> *L. Sénichon*, Traité des maladies des vins, Montpellier et Paris 1905, p. 550. — Auch *J. Schukow* (Ueber den Säureverbrauch der Hefen, Zentralbl. f. Bakt. usw., 2. Abt., 1896, Bd. 2, S. 601) gibt an, Zitronensäure werde am meisten (von der Hefe) angegriffen, etwas schwächer Aepfelsäure und weit weniger Weinsäure und Bernsteinsäure. Im Gegensatz hierzu steht allerdings die Angabe von *P. Kulisch* (Ueber die Abnahme der Säure in Obst- und Traubenweinen während der Gärung und Lagerung, Weinbau und Weinhandel, 1889, Bd. 6, S. 460 ff.), wonach bei seinen Gärversuchen mit Hefe die Aepfelsäure abnahm, während Zitronensäure und Weinsäure nicht angegriffen wurden. Aber auch *W. Seifert* (Ueber die Säureabnahme im Wein und den dabei sich vollziehenden Gärungsprozess, Mitteilgn. d. Versuchsstat. Klosterneuburg, 1901) gibt an, sein *Micrococcus malolacticus* greife Zitronensäure nicht an.

Genauer ist der Abbau der Zitronensäure bei Johannisbeerweinen untersucht worden, so von *J. Behrens* (Jahresb. d. Versuchsanstalt Augustenberg, 1902, S. 36) und von *W. Seifert* (Zeitschr. f. landw. Versuchswesen in Oesterreich, 1903, S. 738, nach *A. Koch*, Jahresb. über Gärungs-Organismen für 1903). Laut persönlichen Mitteilungen hat auch *C. von der Heide* starke Zitronensäurezersetzung bei einem Johannisbeerweine beobachtet und *K. Kroemer* fand darin in Unmenge ein Stäbchenbakterium.

streckt worden war (sehr geringer Aschengehalt), der ferner einen biologischen Säureabbau erlitten hat (hoher Milchsäuregehalt) und der nachträglich mit Zitronensäure (Denigès'sche Reaktion) versetzt wurde (hohe Alkohol-Schwefelsäure-Zahl). Auch hier hat der Milchsäuregehalt einen bestimmten Weg bei der Beurteilung gewiesen.

*Beispiel 12.*

Ein 1911er Rotwein aus Bagnacavallo (Emilien) zeigte bei der Einfuhr Mitte Dezember des gleichen Jahres die folgende Zusammensetzung:

Lfd. Nr.	Alkohol	Extrakt	Zucker	Zfr. Extr.	Gesamts.	Fl. Säure	Nfl. Säure	Extr.-Rest	Asche	Alkal.-Zahl	Milchs.
40	8,5	22,2	2,0	20,2	4,6	0,6	3,9	17,3	2,40	12,9	1,6

Abgesehen von dem für Weine jener Gegend unnatürlich hohen Gehalt an zuckerfreiem Extrakt und besonders an Extraktrest, zeigt der Wein, ebenfalls für jene Gegend, auffallend wenig Gesamtsäure und nichtflüchtige Säure, daher auch die zu niedrige Alkohol-Schwefelsäure-Zahl von 11,6. Es fragt sich, ob hier ein besonders starker Säurerückgang stattgefunden hat. Der mittlere Gehalt an Milchsäure spricht gegen diese Annahme. Der Wein wurde beanstandet.

Wir dürfen hier das Bedenken nicht verschweigen, dass wenn der unreelle Weinhandel, besonders der unreelle Importhandel, sieht, wie die Lebensmittelkontrolle einen hohen natürlichen Milchsäuregehalt im allgemeinen zugunsten des zu beurteilenden Weines auslegt, er versuchen werde, die gestreckten Weine durch künstlichen Zusatz an Milchsäure anzureichern, um so einen natürlichen Abbau vorzutäuschen und das Getränk analysenfest zu gestalten. Tatsächlich ist das bereits geschehen und zwar schon zu einer Zeit, wo die Allgemeinheit der Lebensmittelchemiker überhaupt noch nicht wusste, dass Milchsäure ein ganz normaler Bestandteil des Weines ist.<sup>1)</sup>

Im Inlande werden wir zwar dem Bezug von Milchsäure seitens Weinhandel treibender Personen wohl bald auf die Spur kommen. Schwieriger würde sich indessen der Nachweis eines künstlichen Zusatzes von Milchsäure bei Fremdweinen gestalten.<sup>2)</sup>

Besonders ist der Fall vorzusehen, dass im Auslande, so etwa in Italien, der Zusatz der billigen Milchsäure zum Weine gesetzlich erlaubt würde. Die genau gleichen Erwägungen, die in Italien dazu geführt haben, einen Zusatz von Weinsäure, Zitronensäure, neutralem weinsaurem Kalium, ja

<sup>1)</sup> W. I. Baragiola, Weinfälschung, Zürich 1911, S. 11.

<sup>2)</sup> Siehe indessen Anmerkung 2 auf Seite 237, wonach ein künstlicher Zusatz an Milchsäure zum Weine unter Umständen durch den Nachweis des in der käuflichen Milchsäure meist vorkommenden Milchsäureanhydrids erwiesen werden kann.



ganz unbegreiflicher Weise sogar von Kalziumphosphat <sup>1)</sup> zu gestatten, liessen sich ja zugunsten des Milchsäurezusatzes ebenfalls anstellen. Bei dem Geiste, von welchem die italienische Weingesetzgebung und ihre Auslegung selbst durch die höchsten Gerichte getragen ist, ist es gar nicht ausgeschlossen, dass sie unter Umständen den Milchsäurezusatz zwar im Inlande verbieten, bei Ausfuhrweinen aber gestatten werde. Betrachtet sie doch auch eine Avinierung des Weines im Inlande als Fälschung, unterstützt aber diese Fälschung durch staatliche Prämien bei den Ausfuhrweinen und zwar nicht nur bei solchen, die nach den Tropen bestimmt sind — etwa im Sinne der reichsdeutschen Weingesetzgebung, die zur Haltbarmachung beim Versand nach tropischen Gegenden einen Zusatz von Alkohol bis zu 1 Vol.-% gestattet — sondern ganz allgemein, selbst bei Weinen für den kühleren Norden. Ein Alkoholzusatz von 3 Vol.-% ist bei der Ausfuhr aus Italien allgemein gestattet, <sup>2)</sup> ein stärkerer Zusatz bei Einholung der behördlichen Bewilligung. Es seien diese Bedenken hier angeführt, um zu vermeiden, dass eine allzu weitherzige Bewertung der Milchsäure bei der Beurteilung von fremden Weinen Platz greife. Uebrigens werden wir weiterhin auch noch darauf hinweisen, dass die Milchsäure gerade bei Weinen aus südlichen Gegenden sehr oft krankhaften Ursprunges ist und dann überhaupt ganz anders bewertet werden muss.

*Beispiel 13.*

Dafür, dass natürlich auch die italienischen gesunden Weine in jungem Zustande, vor Eintreten der biologischen Säurezersetzung milchsäurearm sind, sei lediglich ein charakteristisches Beispiel, die Analyse eines 1911er Stradella-Rosé-Weines, im November gleichen Jahres untersucht, angegeben.

Lfd. Nr.	Alkohol	Extrakt	Zucker	Zfr. Extr.	Gesamts.	Fl. Säure	Nfl. Säure	Extr.-Rest	Asche	Weins.	Milchs.
41	10,2	20,6	1,0	19,6	9,8	0,4	9,3	10,3	1,69	4,3	0,6

Der hohe Gehalt an Gesamtsäure besteht offenbar zum grossen Teile aus Aepfelsäure, die noch nicht abgebaut worden ist.

Es ist indessen zu beachten, dass die hier in Betracht kommenden fremden Weine zumeist von Anfang an ärmer an Gesamtsäure und damit auch an Aepfelsäure sind. Somit ist in ihnen, gegenüber den hiesigen Weinen, nur eine geringere Menge des zur normalen Milchsäurebildung geeigneten Ausgangsstoffes vorhanden. Dies mag mit ein Grund sein, warum die Milch-

<sup>1)</sup> Kassationsgerichtsentscheid, Rom, 2. Mai 1912. Siehe L'Italia vinicola, 1912, Jahrg. 2, S. 321—323. — Wir wollen aber nicht unterlassen zu bemerken, dass das Urteil in reellen italienischen Weinbaukreisen mit gewichtigen Bedenken aufgenommen wurde.

<sup>2)</sup> Mit vollem Rechte wehrte sich neuerdings Deutschland gegen die Zulassung solcher Weine.

säuregärung der Aepfelsäure bei diesen Weinen im allgemeinen keine grosse Beachtung gefunden hat. Um so grösser aber ist bei diesen Weinen die Rolle der krankhaften Milchsäuregärung des Zuckers.

### C. Bakterienflora.

Bei den vorstehenden Beispielen haben wir besonders die chemisch-analytischen Verhältnisse eingehend besprochen, während wir bezüglich der bakteriologischen Seite nur in einzelnen Fällen Angaben über den mikroskopischen Befund gemacht haben. Da indessen der Lebensmittelchemiker nach der Vorschrift des Schweizerischen Lebensmittelbuches auch die mikroskopische Prüfung vorzunehmen hat, soll im folgenden im Zusammenhange über die *Bakterienflora gesunder milchsäurehaltiger Weine* berichtet werden.

Es kommen hier hauptsächlich die folgenden Bakterien in Betracht:

1. *Micrococcus malolacticus* W. Seifert<sup>1)</sup>: (Abbildung in der Originalarbeit) Kleine kugelige bis ovale Zellen, fast ausschliesslich je zwei mit einander verbunden, also in Diplokokkenform. Die einzelne Zelle misst  $1 \mu$  im Durchmesser.<sup>2)</sup>

2. *Bacterium gracile* H. Müller-Thurgau<sup>3)</sup>: (Abbildung, siehe a. a. O., Tafel 4, Bild 83.) Sehr zarte Bakterien von  $0,4-0,6 \mu$  Durchmesser,

<sup>1)</sup> W. Seifert, Ueber die Säureabnahme im Wein und den dabei sich vollziehenden Gärungsprozess, Mitteilgn. d. Versuchsstation Klosterneuburg, 1901.

<sup>2)</sup> Die Beschreibung ist, etwas gekürzt, der Originalarbeit entnommen.

<sup>3)</sup> H. Müller-Thurgau, Bakterienblasen (Bacteriocysten), Zentralbl. f. Bakt. usw., 2. Abt., 1908, Bd. 20, S. 353 ff. In dieser Arbeit wurde *Bacterium gracile* als einer der Erreger des Milchsäurestiches beschrieben. Spätere Untersuchungen zeigten dann, dass diese Bakterie die Aepfelsäure auch ohne wesentliche Essigsäurebildung abzubauen vermag, also rein säureverzehrend wirken kann. Dasselbe gilt für den weiterhin angeführten, hier vorläufig als noch nicht näher benannt verzeichneten *Micrococcus* in Tetraden. Es erscheint hierüber demnächst eine Arbeit von H. Müller-Thurgau und A. Osterwalder, auf die hier schon verwiesen sei. Siehe auch Dieselben, Ueber den Säureabbau bei Obstweinen (Jahresber. d. Versuchsanstalt Wädenswil für 1909—10, Landw. Jahrb. d. Schweiz, 1912, S. 360—373) und Dieselben, Untersuchungen über die bei Trauben- und Obstweinen Krankheiten und sonstige Veränderungen verursachenden Bakterien (a. a. O., S. 393—394).

Ganz ähnliche Verhältnisse, also einerseits gesunder Säureabbau, andererseits Erzeugung von Essigsäure, wenn wesentliche Mengen Zucker zugegen sind, hat übrigens schon früher W. Seifert bei *Micrococcus malolacticus* nachgewiesen. Siehe auch Anmerkung 4 auf S. 260.

Eine Bakterie, auf welche die für *Bacterium gracile* gegebene Beschreibung vollständig passt, hat der eine von uns in den Jahren 1905—1907 häufig bei Moselweinen zu beobachten Gelegenheit gehabt und zwar auch einerseits in gesunden Weinen, die einen typischen Säurerückgang erlitten hatten, andererseits besonders in schlecht umgegorenen Weinen. Beide Erscheinungen würden ebenfalls für die Identität mit *Bacterium gracile* sprechen: Einerseits hatte man in gut vergorenen zuckerarmen aber noch säurereichen Weinen einen gesunden Säureabbau; andererseits trat bei misslungenen Umgärungen, also bei Anwesenheit von Zucker und wenig oder schlecht wirkender Hefe die Bildung von Essigsäure ein, womit dann in solchen Fällen an der Mosel regelmässig der Mäuselgeschmack verbunden war. Die Bakterie wurde aber nicht weiter studiert und selbstverständlich nicht benannt.

teils in Form von Kurzstäbchen von 1—1,2  $\mu$  Länge, seltener in langgegliederten Stäben. Die sehr zarten Kurzstäbchen sind zuweilen zu fein zerknitterten, eng gegliederten Stäben vereinigt. Ist zur Bildung von Zoogloen und Blasen befähigt.<sup>1) 2)</sup>

3. Ein noch nicht näher benannter *Micrococcus in Tetradenform*, vielleicht zu der von *H. Müller-Thurgau* als *Micrococcus cystiopæus* benannten Art<sup>3)</sup> gehörend (Abbildung, siehe a. a. O., Tafel 4, Bilder 84—86).

Diese drei Bakterienarten vermögen im Weine Milchsäure zu erzeugen, ohne gleichzeitige Bildung von flüchtiger Säure.<sup>4)</sup> Besonders *Bacterium gracile* ist sehr leicht zu erkennen. Mit Rücksicht auf die etwas schwierigere Unterscheidung der verschiedenen Mikrokokken wurde indessen im Schweizerischen Lebensmittelbuche<sup>5)</sup> nur allgemein von *säureverzehrenden Bakterien* gesprochen.

### 3. Kranke Weine.

Alle bis anhin als Beispiele herangezogenen Weine waren solche, die sowohl nach der Sinnenprüfung, als auch gleichfalls nach dem geringen Gehalte an flüchtiger Säure sich als gesund, insbesondere als nicht stichig oder auch nur stichverdächtig erwiesen. Es sei in dieser Beziehung nochmals gerade auf den Iselisberger Nr. 21 des vierten Beispielles zurückgegriffen. Ein solcher Wein, der bei dem sehr geringen Alkoholgehalte von nur 5,6 Vol.-%, welcher ihm kaum irgendwelchen Schutz vor Infektionen bietet, nach etwa drei Jahren nur 0,4 g flüchtige Säure im l aufweist, muss durchaus gesund sein. Wenn er auch den hohen Gehalt von 2,5 g Milchsäure im Liter aufweist, so ist er doch keineswegs etwa milchsäurestichig. Die durch diesen Abbau der Aepfelsäure entstandene Milchsäure wird in keiner Weise als unnatürlicher, ungesunder Bestandteil des Weines empfunden.

Milchsäure kann sich aber, nach dem oben gebrachten Schema (siehe

<sup>1)</sup> Die Beschreibung ist, etwas gekürzt, der Originalarbeit entnommen.

<sup>2)</sup> Obschon diese Bakterie bereits im Jahre 1908 beschrieben wurde, fand sie in dem von *R. Meissner* verfassten bakteriologischen Teile von *A. von Babo's* und *E. Mach's* Handbuch des Weinbaues und der Kellerwirtschaft, 4. Aufl. Berlin 1910, Bd. 2, S. 80 ff., keine Berücksichtigung. Und doch spielt diese Bakterie gerade bei den deutschen Weinen, besonders bei Moselweinen, eine äusserst wichtige Rolle. Die Bearbeitung des bakteriologischen Teiles im erwähnten Handbuche gibt überhaupt nach verschiedenen Richtungen zu Aussetzungen Veranlassung, wie weiterhin bei den kranken Weinen noch auszuführen sein wird, sodass in dieser Beziehung auch dieses neueste Handbuch dem Lebensmittelchemiker zur praktischen Wegleitung nicht dienen kann, wie denn überhaupt eine brauchbare Bakteriologie des Weines, auch bei bescheidenen Ansprüchen, noch nicht vorliegt.

<sup>3)</sup> *H. Müller-Thurgau*, a. a. O., S. 464.

<sup>4)</sup> *Micrococcus malolacticus* erzeugt gleichfalls Essigsäure und daneben wahrscheinlich Glykonsäure  $[\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_4-\text{COOH}]$  oder Lävulinsäure ( $\beta$ -Azetylpropionsäure =  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ), wenn wesentliche Mengen Zucker zugegen sind. Siehe *W. Seifert*, Untersuchungen über die Säureabnahme im Wein (Ber. d. Versuchsstat. Klosterneuburg, Zeitschr. f. d. landw. Versuchswesen in Oesterreich, 1902). Diese Sonderfälle kommen aber für die Lebensmittelkontrolle kaum in Betracht.

<sup>5)</sup> 3. Aufl., Mikroskopische Prüfung des Weines, S. 36—37.

Seite 240), im Weine nicht nur aus Aepfelsäure, sondern auch aus Zucker oder Extraktreststoffen, wie z. B. Glyzerin, bilden. Es handelt sich aber, wenn irgendwie grössere Milchsäuremengen auf diesem Wege entstehen, immer um krankhafte Erscheinungen, die meistens durch die Anwesenheit besonderer, im einzelnen Falle mikroskopisch nachweisbarer Organismen bedingt sind. In typischer Weise tritt diese Art der Milchsäurebildung bei der Mannitkrankheit und beim Milchsäurestiche auf, welcher letzterer zwar weniger häufiger bei Traubenweinen, als besonders bei Obstweinen, gerade z. B. bei Theilersbirnenweinen, sich zeigt. Ein so entstandener Milchsäuregehalt darf natürlich nicht in dem Sinne bei der Beurteilung berücksichtigt werden, dass man einen allfälligen Mangel an nichtflüchtiger Säure *weniger* streng einschätzt, sondern muss im Gegenteil zu einer *noch strengeren* Auffassung führen.

### A. Schweizer Weine.

#### Beispiel 14.

Gelegentlich einer Oberexpertise ermittelten wir bei einem als Osterfinger-Süssdruck bezeichneten, bitter gewordenen Rotweine die unter Nr. 42 angeführten Analysenwerte, nach welchen der Wein auf den ersten Blick als weitgehend gestreckt, zu beurteilen gewesen wäre. Vom gleichen Weine war indessen noch ein Muster erhältlich, das der Krankheit nicht verfallen war und welches die unter Nr. 43 angeführten Analysenwerte ergab:

Lfd. Nr.		Alkohol	Extrakt	Zucker	Zfr. Extr.	Gesamts.	Fl. Säure	Nfl. Säure	Extr.-Rest	Asche	Glyzerin	Milchs.
42	Erkrankter Wein	9,4	14,9	1,3	13,8	7,8	1,8	5,5	8,3	1,85	3,4	2,7
43	Gesund gebl. Wein	9,6	19,0	1,0	17,7	6,0	1,0	4,7	13,0	1,92	6,9	1,8

Der verdächtige erkrankte Wein zeigte einen wesentlich höheren Gehalt an Milchsäure, als der gesund gebliebene. Mit dieser Milchsäurebildung ist aber nicht, wie beim gesunden biologischen Säureabbau, eine Verminderung des Gehaltes an gesamer und an nichtflüchtiger Säure verbunden, sondern im Gegenteil eine wesentliche Erhöhung. Die Milchsäure ist hier offenbar nicht aus Aepfelsäure entstanden, sondern aus Extraktreststoffen und zwar in diesem Falle höchst wahrscheinlich aus Glyzerin, denn der erkrankte Wein zeigte einen viel geringeren Gehalt an Glyzerin als der gesunde. Dass Glyzerin in Milchsäure übergehen kann, erscheint nicht auffallend, wenn man bedenkt, dass Glyzerin ein Propantriol, Milchsäure eine Propanolsäure ist, beides also einfache Propanabkömmlinge sind.<sup>1)</sup> Nicht das gesamte

<sup>1)</sup> Es sei hier darauf hingewiesen, dass *A. Fonseca* (Influenza della temperatura sulla fermentazione alcoolica, Staz. Sper. Agr. Ital., 1891, T. 21, p. 337—398) mit *Gauthier*, in milchsäurestichigen und mannitkranken Weinen die Bildung eines weiteren Propanabkömmlings, nämlich der Tartronsäure, also der Oxymalonsäure oder Propanoldisäure annimmt. Auf diese so weit zurückliegende und besonders praktisch wichtige Arbeit, die aber in der Literatur von der Milchsäurebildung im Weine zu wenig beachtet wird, sei noch besonders aufmerksam gemacht.

verschwundene Glycerin ist übrigens in Milchsäure übergeführt worden, sondern offenbar ist aus ihm hauptsächlich Akrolein, also Propenal entstanden, das ja bekanntlich beim Bitterwerden der Weine sich bildet.<sup>1)</sup> Die Vermehrung der Milchsäure aber, der kein Säureabbau entsprach, war es, die hier auf die richtige Spur führte, nämlich nach der Veränderung der Extraktreststoffe, insbesondere des Glycerins, zu forschen.

Der Abbau dieser Stoffe zu Milchsäure neben den anderen, nicht gefassten Verbindungen, muss durch fremdartige Organismen erfolgt sein. In der Tat zeigte die mikroskopische Untersuchung des Trubs Kokken in grosser Menge, Bitterstäbchen und Spinnmilben (*Tetranychus*). Auf Grund dieses Vergleiches der beiden Weine Nr. 42 und 43 ist der erstere als aus dem zweiten durch Krankheitsveränderungen entstanden, zu beurteilen.

## B. Fremde Weine.

### *Beispiel 15.*

Ein 1911er Rotwein aus Reggio-Emilia von auffallender Herbe und tiefer Färbung, jedenfalls keiner der dünnen Canina-Weine, zeigte folgende Zusammensetzung:

Lfd.Nr.	Alkohol	Extrakt	Zucker	Zfr. Extr.	Gesamts	Fl. Säure	Nfl. Säure	Extr.-Rest	Asche	Alkal.-Zahl	Milchs.
44	7,2	20,9	1,0	19,9	7,0	1,4	5,3	14,7	1,99	12,8	2,8

Der Gehalt an Alkohol ist sehr gering, ohne dass der Gehalt an nichtflüchtiger Säure entsprechend hoch sei. Trotz hoher flüchtiger Säure ergibt die von der Gesamtsäure ausgehend berechnete Alkohol-Schwefelsäure-Zahl nur 11,8. Diese Gesamtsäure ist aber noch unnatürlich erhöht, erstens durch den Ueberschuss an krankhafter flüchtiger Säure, zweitens durch den hohen Gehalt an Milchsäure. Die Milchsäure dürfen wir hier nicht ohne Weiteres einem normalen Abbau der Aepfelsäure zuschreiben, denn dieser wäre ohne Bildung von flüchtiger Säure vor sich gegangen. Wahrscheinlicher ist, dass die Milchsäure neben der flüchtigen Säure aus Zucker oder Extraktreststoffen gebildet worden sei. Natürlich ist aber auch nicht ohne Weiteres ausgeschlossen, dass zunächst die Milchsäure durch einen gesunden Aepfelsäureabbau entstanden sei und dann später erst die Bildung von flüchtiger Säure als einfacher Essigstich<sup>2)</sup> hinzugekommen sei. Die

<sup>1)</sup> Siehe z. B. *E. Voisenet*, *Compt. rend.*, 1911, T. 153, p. 898.

<sup>2)</sup> Man kann nicht genug davor warnen, lediglich aus einem hohen Gehalt an flüchtiger Säure auf eine bestimmte Krankheit des Weines z. B. einfach auf Essigstich zu schliessen. Nur die mikroskopische Untersuchung kann hier neben der Sinnesprüfung ausschlaggebend sein. *K. Kroemer* (Die Bildung flüchtiger Säure durch die Organismen des Weines, Weinbau und Weinhandel, 1912, Jahrg. 30 S. 99 ff.), hebt als Schlussergebnis dieser Untersuchung hervor: «Im Hinblick auf die Praxis interessiert uns von den hier zusammen-

soeben als wahrscheinlichere erwähnte Annahme wird durch die mikroskopische Untersuchung des Trubs als solche gekennzeichnet. Der Trub zeigt viele typische Milchsäurestäbchen. Diese haben offenbar die Milchsäure neben der flüchtigen Säure gebildet. Die zweite gemachte Annahme ist deshalb unwahrscheinlicher, weil man dann im Weine Essigbakterien finden sollte, und daneben vielleicht noch säureverzehrende Bakterien, die zuvor unter Milchsäurebildung den Säureabbau bewirkt haben könnten.

Es ist also anzunehmen, dass die Milchsäure aus Zucker oder Extraktreststoffen gebildet worden sei, und somit zu berücksichtigen, dass sie die Gesamtsäure vermehrt. Diese Gesamtsäure ist aber ohnehin auffallend gering. Der Wein ist als gestrecktes Erzeugnis, das milchsäurestichig zu werden beginnt, zu beurteilen. Bei weiterer Verfolgung der Angelegenheit gab der Hersteller einen zur Zeit der Lese gemachten Zusatz von 15 (?) % Wasser zu.

#### Beispiel 16.

Ein Rotwein aus Canina-Trauben von Bagnacavallo (Emilien) zeigte bei der Einfuhr die folgende Zusammensetzung:

Lfd. Nr.	Alkohol	Extrakt	Zucker	Zfr. Extr.	Gesamts.	Fl. Säure	Nfl. Säure	Extr.-Rest	Asche	Weins.	Milchs.
45	7,2	19,2	0,6	18,6	6,9	0,4	6,4	12,2	2,25	3,7	2,3

Sehen wir von dem Gehalt an Milchsäure zunächst ab und beurteilen den Wein nach der üblichen Handelsanalyse. Der Gehalt an Alkohol ist für einen Canina-Wein nicht unmöglich; der Gehalt an nichtflüchtiger Säure ist an der Grenze des Zulässigen; der Extraktrest genügt vollauf. Zwischen zuckerfreiem Extrakt und Asche besteht kein schlimmeres Missverhältnis, als man es gewöhnlich bei Romagna-Weinen antrifft. Die Handelsanalyse bietet also keine Anhaltspunkte zur Beanstandung und doch erscheint der Wein bei der Kostprobe sehr stark verdächtig. Der ziemlich hohe Milchsäurewert neben äusserst wenig flüchtiger Säure würde uns, in Anlehnung an die früheren Beispiele, zu einer milderer Beurteilung der immerhin niedrigen Alkohol-Schwefelsäure-Zahl von 11,7 veranlassen. Ungewöhnlich aber ist der Trub des Weines; er weist hauptsächlich Milchsäurestäbchen auf. Es kommt der Verdacht, ob die Milchsäure hier etwa doch kein Abbauprodukt der Aepfelsäure sei, sondern von den Milchsäurebakterien aus Zucker oder Extraktreststoffen gebildet sein könne. Nach drei Wochen

getragenen Beobachtungen unter anderen wohl am meisten die Tatsache, dass, abgesehen von den Schimmelpilzen, alle Organismengruppen des Weines flüchtige Säure zu bilden vermögen.» Deshalb verlangt auch das Schweizerische Lebensmittelbuch, dass «trübe *stichige* oder sonstwie *erkrankte* Weine der mikroskopischen Prüfung zu unterwerfen sind» und dass Weine mit einem hohen Gehalt an flüchtiger Säure in erster Linie dem Geruch und Geschmack nach beurteilt werden sollen.

wird eine neue Probe des Weines gefasst. Der Alkoholgehalt ist unverändert geblieben, das zuckerfreie Extrakt ist auf 16,7 gesunken, wesentlich zugenommen aber haben die Gesamtsäure bis auf 8,7, die flüchtige Säure bis auf 1,0, die nichtflüchtige Säure bis auf 7,5 g im Liter.<sup>1)</sup> Somit ist die Alkohol-Schwefelsäure-Zahl jetzt auf 12,9 gestiegen und gibt scheinbar keine Veranlassung mehr zu einer Beanstandung. In Wirklichkeit handelt es sich offenbar um eine Neubildung von Milchsäure aus Extraktreststoffen unter gleichzeitiger Bildung von flüchtiger Säure. Dann war aber offenbar schon die bei der ersten Untersuchung gefundene Milchsäure höchst wahrscheinlich auf gleichem Wege entstanden. Diese krankhaft gebildete Milchsäure hatte schon dort den Gehalt an normaler Gesamtsäure und normaler nichtflüchtiger Säure zu hoch erscheinen lassen. Der Wein, der schon auf Grund der ersten Analyse ein gewisses Missverhältnis zwischen Alkohol- und Säuregehalt zeigte, welches in der niedrigen Alkohol-Schwefelsäure-Zahl sich äusserte, musste also, wegen seiner krankhaften Milchsäure, bezüglich seines Gehaltes an nichtflüchtiger und an Gesamtsäure noch strenger beurteilt werden und war zu beanstanden.

Auf Grund der zweiten Untersuchung konnte der Wein nach der Handelsanalyse als zwar leicht stichig, aber naturrein angesehen werden. Die Ermittlung des hohen Milchsäuregehaltes neben dem ziemlich hohen Gehalt an flüchtiger Säure und die mikroskopische Prüfung hätten aber unbedingt auch hier zu einer Beanstandung des Weines geführt.

Diese Beispiele genügen wohl, um zu zeigen, dass die Wertung der Milchsäure bei *kranken* Weinen im allgemeinen eine schwierige und verwickelte Aufgabe darstellt, die zu lösen nicht Sache des die übliche Kontrolle ausführenden Lebensmittelchemikers sein kann. Die Heranziehung der Milchsäure zur Beurteilung kranker Weine wird wohl gewöhnlich nur bei eingehender Untersuchung erfolgen können, so bei administrativen und gerichtlichen Oberexpertisen, die ja ohnehin geübten Fachleuten übertragen werden. Auf keinen Fall kann zur Wertung der Milchsäure bei kranken Weinen eine verhältnismässig so einfache Anleitung wie bei gesunden Weinen gegeben werden.

### C. Bakterienflora.

Auch hier soll zum Schlusse über die *Bakterienflora kranker milchsäurehaltiger Weine* ein kurzer Ueberblick gegeben werden.

Es kommen hier hauptsächlich die folgenden Bakterien in Betracht:

1. Ein nicht näher benanntes « *Mannitferment* » (ferment mannitique), von *U. Gayon* und *E. Dubourg* beobachtet.<sup>2)</sup> Dieses Ferment scheint der

<sup>1)</sup> Die zweite Untersuchung dieses Weines wurde in einem Laboratorium vorgenommen, wo die Milchsäurebestimmung damals noch nicht allgemein üblich war und auch in diesem Falle leider unterblieb, sodass der unmittelbare Beweis für eine Zunahme der Milchsäure in den drei Wochen fehlt.

<sup>2)</sup> *U. Gayon et E. Dubourg*, Recherches sur les vins mannités, Bull. d. Minist. de l'Agric., Paris, 1894. Dieselben, Nouvelles recherches sur le ferment mannitique, Ann. de l'Inst. Pasteur, 1901, p. 527—569.

nachfolgenden Bakterie, deren Beschaffenheit genauer beschrieben worden ist, nahe zu stehen<sup>1)</sup> und braucht jedenfalls bei der Lebensmittelkontrolle nicht von ihr unterschieden zu werden.

2. *Bacterium mannitopæum* H. Müller-Thurgau<sup>2)</sup>: (Abbildung, siehe a. a. O., Tafel 4, Bilder 80—82). Zylindrische, längere oder kürzere Stäbe, Länge der kürzesten Glieder 1,5  $\mu$ , Dicke 0,8 bis 1,1  $\mu$ , ungegliederte Stäbe 5 bis 50  $\mu$  Länge und darüber, je nach der Beschaffenheit des Weines. Die Stäbchen besitzen keine Geißeln, sind unbeweglich. Sie neigen zur Bildung von einfachen oder zusammengesetzten Zoogloen, aus diesen können Blasen entstehen. Sie erzeugen im Weine viel Essigsäure, Milchsäure und Mannit. Sie finden sich häufig in Obst- und Traubenweinen, besonders in säurearmen und ihre Vermehrung wird begünstigt durch hohe Temperatur, sowie durch langes Lagern der Weine auf der Hefe (Trub).<sup>3) 4)</sup>

Hauptsächlich diese beiden Bakterienarten sind im Schweizerischen Lebensmittelbuche<sup>5)</sup> unter der Bezeichnung *Milchsäurebakterien* gemeint. Da indessen derartige Weine neben Milchsäurestich und Mannitkrankheit noch andere Bakterieninfektionen aufweisen können, ist auch auf Mikroorganismen anderer Art und auf die Beeinflussung des Weines durch solche Rücksicht zu nehmen.

#### 4. Schluss.

Wir fassen zum Schlusse die von uns bezweckte praktische Anleitung zur Wertung der Milchsäure bei der Weinbeurteilung in einige Hauptsätze zusammen:

<sup>1)</sup> Auch K. Kroemer (Die Bildung flüchtiger Säuren durch die Organismen des Weines Weinbau und Weinhandel, 1912, Jahrg. 30, S. 99 ff.) äussert sich in diesem Sinne.

<sup>2)</sup> H. Müller-Thurgau, a. a. O., S. 399.

<sup>3)</sup> Die Beschreibung ist, etwas gekürzt, der Originalarbeit entnommen.

<sup>4)</sup> Auch diese Bakterie wurde von R. Meissner in der letzten Auflage von A. von Babos und E. Machs Handbuch (Siehe Anmerkung 2 auf S. 260) nicht erwähnt. Was dort von den Milchsäurebakterien (S. 82) und vom Milchsäurestiche (S. 697) der Weine gesagt wird, ist überhaupt nur unvollständig und teilweise zum mindesten unzweckmässig zusammengestellt. Die klassischen Untersuchungen von U. Gayon und E. Duboury sind überhaupt nicht erwähnt, während doch im chemischen und analytischen Teile des gleichen Handbuches (S. 158 und 601) darauf Rücksicht genommen wurde. Der *Bacillus acidi lactici* von F. Hueppe (S. 697) spielt im Weine kaum eine Rolle. Um so merkwürdiger berührt es, denselben als von H. Müller-Thurgau in Obstweinen aufgefunden, angegeben zu sehen (S. 82), während dieser Forscher in seiner mehrfach erwähnten Arbeit über Bakterienblasen ausdrücklich sagt, er wolle eine Bezeichnung, wie *Bacterium acidi lactici vini*, als mit den Gesetzen der binären Nomenklatur nicht in Einklang stehend, vermeiden. *Pediococcus acidi lactici* P. Lindner (S. 82 und 697) spielt im Biere, nicht im Weine eine Rolle. Ein allgemeiner Ueberblick über die Milchsäurebakterien überhaupt, auch über das Wein-fach hinaus, war doch wohl nicht beabsichtigt und wäre auch keinesfalls als gelungen zu betrachten. Jedenfalls ist auch bei dem heutigen wenig hohen Stande unserer Kenntnisse der Milchsäurebakterien des Weines eine Zusammenstellung wie diejenige von R. Meissner (S. 82), wo in knapp acht Zeilen eine Milchsäurebakterie der Milch (*Bacillus acidi lactici*), eine solche des Bieres (*Pediococcus acidi lactici*) und eine Abbildung von Milchsäurebakterien nach A. Klöcker, also offenbar wieder aus dem Biere, gebracht werden, zum mindesten als ungenügend zu bezeichnen.

<sup>5)</sup> 3. Aufl., Mikroskopische Prüfung des Weines, S. 32—33.



1. Wie das Schweizerische Lebensmittelbuch vorschreibt, ist in den Fällen, wo ein auffallend geringer Gehalt an nichtflüchtiger Säure festgestellt wurde, die Milchsäure zu bestimmen.

2. Ueber die Vorschrift des Schweizerischen Lebensmittelbuches hinaus, wonach erst ein Gehalt von über 3 ‰ Milchsäure berücksichtigt werden soll, ist im allgemeinen schon ein solcher von über 2 ‰ und unter Umständen sogar schon ein geringerer Gehalt in Rechnung zu ziehen.

3. Bei *gesunden Weinen* ist die Milchsäure der Hauptsache nach als Abbaustoff der Aepfelsäure zu betrachten.

4. Beim Vergleichen von verschiedenen Weinen empfiehlt es sich, die gesamte Milchsäure in freie Weinsäure umzurechnen und zur gesamten, beziehungsweise nichtflüchtigen Säure hinzuzuzählen. Die so erhaltenen Zahlen geben einen Annäherungswert des Säuregehaltes vor dem biologischen Abbau.

5. Bei der Umwandlung der Aepfelsäure in Milchsäure und Kohlensäure nimmt das ursprüngliche Extraktgewicht um das Gewicht der gebildeten Kohlensäure oder um die Hälfte des Gewichtes der gebildeten Milchsäure ab. Das Extrakt milchsäurereicher Weine ist daher milder zu beurteilen.

6. Mit zunehmendem Gehalt an Milchsäure ist dagegen der Extraktrest strenger zu beurteilen, weil bei dessen Berechnung die Milchsäure als Weinsäure und daher mit einem zu geringen Werte in Rechnung gesetzt wird.

7. Mit Rücksicht darauf, dass die Milchsäure viel schwächer dissoziiert ist als die Aepfelsäure, ist ein geringer Säuregrad milchsäurereicher Weine bei der Kostprobe weniger streng zu beurteilen.

8. Bei stark milchsäurehaltigen Weinen ist eine mikroskopische Untersuchung erwünscht, wobei besonders auf *Micrococcus malolacticus*, auf *Bacterium gracile* und auf einen noch nicht näher benannten *Micrococcus* in Tetraden zu achten ist.

9. Bei *kranken Weinen* ist zur Wertung der Milchsäure eine ganz eingehende chemische und bakteriologische Untersuchung erforderlich.

## Ueber den Nachweis und die Bestimmung der Ameisensäure in Sirupen.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Kantonschemikers Basel-Stadt.)

Von HANS KREIS.

Im Anschluss an meine hierüber an der 25. Jahresversammlung des schweiz. Vereins analytischer Chemiker gemachten Mitteilungen<sup>1)</sup> möchte ich

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift 1912, S. 205.