

Säure- und Weinstein-Stabilisierung in der kleinbetrieblichen Applikation – Möglichkeiten und Grenzen

Land- und Forstwirtschaftliches Versuchszentrum
Laimburg – Südtirol
Beratung-Weiterbildung (Kellerwirtschaft)
Dr. Oliver Schmidt - LVVO Weinsberg
21. Januar 2014

Inhalt

- Kristalle – Grundlagen
- Konzept Stabilität
- Analysemethoden
→ instabil oder stabil ???!
- Kristallstabilisierung - Verfahren
- Bewertung
- Fazit

Grundlegendes:

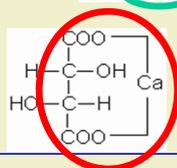
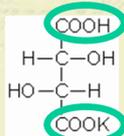
WAS IST WEINSTEIN?

Was ist Weinstein?

- Als Weinstein bezeichnet man unlösliche Salze der Weinsäure (=Tartrate)
- Nur Weinsäure bildet im Wein unlösliche Salze
- zwei Salze von großer Bedeutung
= Kalium-Hydrogen-Tartrat
= Kalzium-Tartrat

Zwei Arten von Weinstein Nur Weinsäure bildet normalerweise Kristalle

- Es ist extrem wichtig die beiden Weinstein-Arten zu unterscheiden in
- „**Echter Weinstein**“
= Kalium-Hydrogen-Tartrat
= **KHT**
- „**Weinstein**“
= Kalzium-Tartrat
= **CaT**



Grundlegendes

WARUM FÄLLT WEINSTEIN AUS?

Warum fällt Weinstein aus?

- Weinsäure-Salze in jedem Wein gelöst
→ auch in stabilem Wein
- Salze fallen aus, wenn Lösung
Übersättigung aufweist!!
- Mögliche Zustände:
→ ungesättigt
→ gesättigt
→ übersättigt

Warum fällt Weinstein aus?

- viele Gleichgewichtsreaktionen
- Gleichgewichtsreaktionen langsam
- Inhaltsstoffe reagieren
→ Konzentration und Verhältnis von
Weinsäure vs. Kalium, Kalzium
→ Konzentration von Alkohol, Kolloiden.....
- ABER auch Faktoren wie
→ Klärgrad, pH, Temperatur

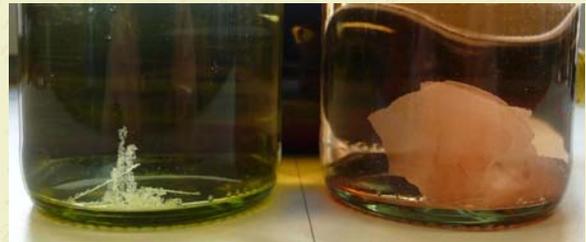
Weinstein: Sehr komplizierte Wechselwirkungen

- Weinsäure
- Kalium
- Kalzium
- Alkohol
- Lagertemperatur
- Klärgrad - Filtration
- Kolloide (Pektin, Glucan, Gummi Arabicum, Botrytis.....)
- Lagerzeit
- pH-Wert, Dissoziation, Ionisationsgrad...
- Erschütterungen, Behälterart.....

Matrix

Weinstein in der Flasche....

- Salze der Weinsäure waren so stark
übersättigt, dass sich Kristalle bildeten



Grundlegendes

KRISTALLBILDUNG

Natürliche Kristallbildung

1. Bildung von Kristallisations-Keimen
(Nuclei)

„Kristallgeburt“ nach **Übersättigung**

2. Ionenwanderung (Rühren)
Weinsäure⁻ trifft auf K⁺ oder Ca⁺⁺

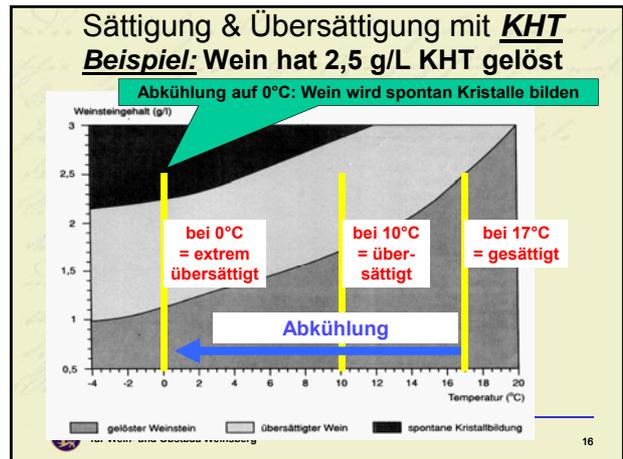
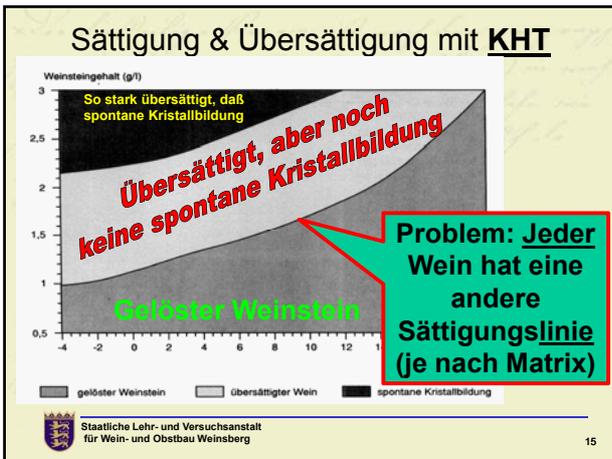
3. Anlagerung – Wachstum

problematische Phasen = 1.) und 2.)

→ Kristallisationspunkte wichtig

→ ideal= Impfkristalle (Kontaktweinstein)



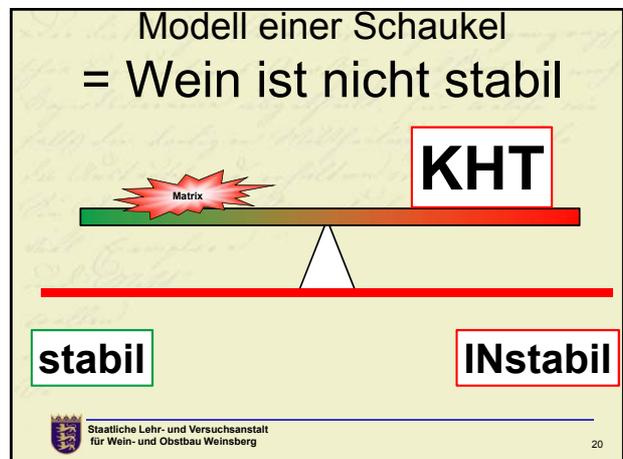
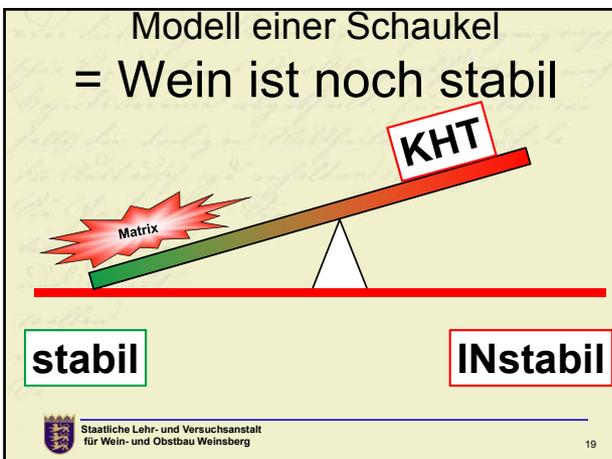
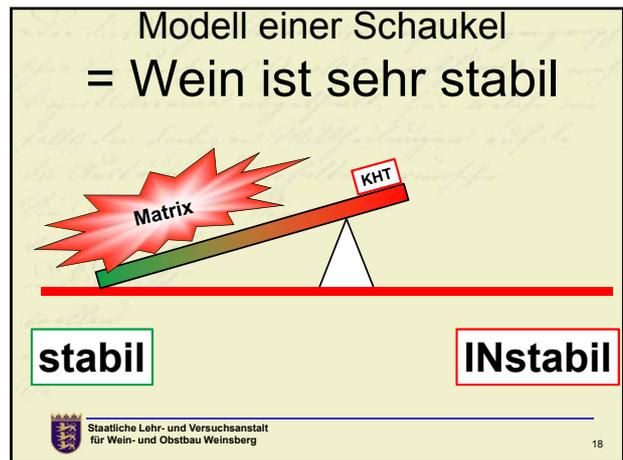


Beispiel aus der Mechanik

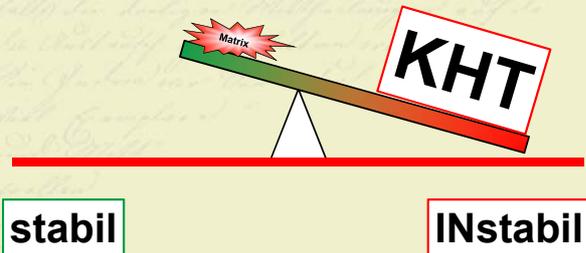
KONZEPT DER STABILITÄT

Staatliche Lehr- und Versuchsanstalt für Wein- und Obstbau Weinsberg

17



Modell einer Schaukel = Kristallbildung



Analyse

PROGNOSE DER INSTABILITÄT BZW. STABILITÄT

Der Blick in die Kristallkugel?

Man kann feststellen, ob
ein Wein stabil oder
instabil ist!

Gibt es einfache Regeln, ob ein Wein stabil ist?

- **NEIN**
- Fast jeder Wein kann instabil sein
- Lange Lagerung lässt Weinstein ausfallen
- Wein, der entsäuert wurde
= mit großer Wahrscheinlichkeit instabil
- Verschnitt von stabilen Weinen kann instabil sein
(speziell Süßreserve)
- Scharfe Filtration während Abfüllung verändert Matrix...

Wenn Entsäuerung, dann
zwei grundlegende Verfahren
Entsäuerung mit

- **Kalium-Hydrogen-Carbonat**
= Kaliumbikarbonat („Kalinat“)
= KHCO_3
- **kohlensauren Kalk = CaCO_3**
 - starke Entsäuerung
 - Doppelsalz-Ents.

In Südtirol eher
Ausnahme

Kristall-Problem in Südtirol ist einfach(er)

- Ohne Ca-Manipulation
= kein Ca-Tartrat zu erwarten
- Vorwiegend Weinstein in
Form von
→ **Kalium-Hydrogen-Tartrat**

Prognose der Kristallbildung

- viele Modelle für Prognose des Verhaltens von echten Weinstein (KHT)
→ nicht trivial, aber damit kann man leben...

KHT

- Kombination Minikontaktverfahren und Sättigungstemperatur ist aussagekräftig

Prognose der Kristallbildung

- für Kalzium-Tartrat (CaT) ist die Prognose schwieriger

KHT

CaT

Analyse Kristallstabilität

METHODEN

Ermittlung der KHT-Kristallstabilität

1. (Kältetest)
2. **Minikontaktverfahren**
stabil → Reduzierung **max. 30 µS**
3. **Sättigungstemperatur**
→ Sektgrundwein <~ 10 C
→ Weißwein <~ 12 C
→ Rotwein <~ 15 C

IDEAL: Analyse mit automatischen Geräten

Kältetest – kalt lagern und 1 Woche warten ob Kristalle kommen

**Unpraktikabel
Ungenau
langwierig**



Ermittlung der KHT-Kristallstabilität

1. ~~(Kältetest)~~
2. **Minikontaktverfahren**
stabil → Reduzierung **max. 30 µS**
3. **Sättigungstemperatur**
→ Sektgrundwein <~ 10 C
→ Weißwein <~ 12 C
→ Rotwein <~ 15 C

IDEAL: Analyse mit automatischen Geräten

Minikontaktverfahren KHT

- Wein kühlen auf 0°C bis -4°C
- Messen der elektrischen Leitfähigkeit in μS
- Zugabe 4 g/L Kontaktweinstein (erspart Kristallgeburt)
- Rühren (Ionenwanderung)
- Wenn Weinstein ausfällt sinkt elektrische Leitfähigkeit μS
- *Stabile Weine* = geringe μS Änderung
- *INstabile Weine* = μS Änderung > 30 μS

elektrische Leitfähigkeit manuell messen



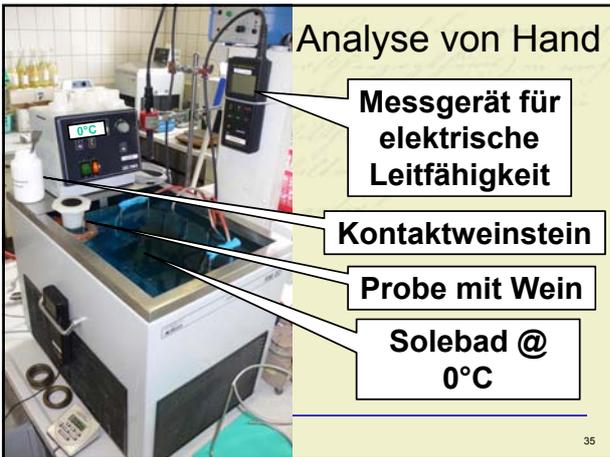
Analyse von Hand

Messgerät für
elektrische
Leitfähigkeit

Kontaktweinstein

Probe mit Wein

Solebad @
0°C



Automatische Messung = z.B. Checkstab

- Einheit aus Software und Messeinheit
- Automatische Analyse!



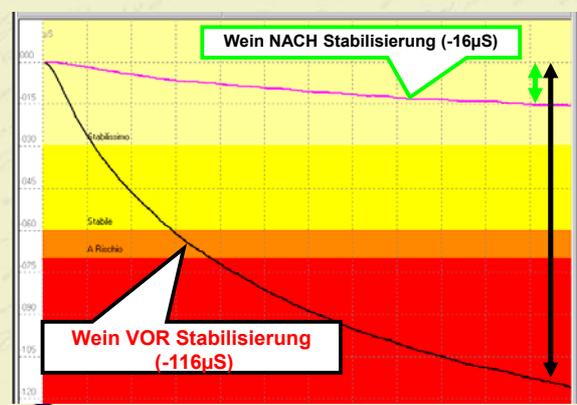
KHT-Minikontaktverfahren

Berechnung über elektrische Leitfähigkeit bei 0 C:
Einfache Bewertung bei Wein:

- LF-Differenz < 30 μS^* : Wein ist **stabil**
- LF-Differenz > 30 μS^* : Wein ist **instabil**

*= bei 0 C!!!

KHT-Kontaktverfahren = Kontrolle über Minikontaktverfahren



Ermittlung der **KHT**-Kristallstabilität

1. ~~(Kältetest)~~
2. **Minikontaktverfahren**
stabil → Reduzierung **max. 30 µS** ✓
3. **Sättigungstemperatur**
→ Sektgrundwein <~10 C
→ Weißwein <~ 12 C
→ Rotwein <~ 15 C

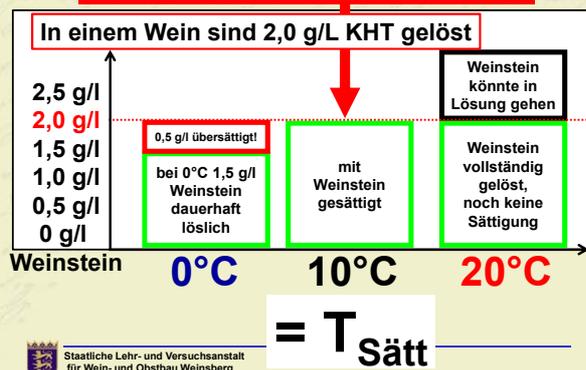
IDEAL: Analyse mit automatischen Geräten

Anderes Konzept: Sättigungstemperatur ($T_{\text{sätt}}$)

Man ermittelt **Temperatur**, bei welcher der gelöste Weinstein eine zu **100% gesättigte Lösung** bildet!!!
z.B.: Wein hat eine $T_{\text{sätt}}$ von 10°C

= nicht übersättigt
= nicht untersättigt

KHT-Sättigungstemperatur ($T_{\text{sätt}}$)



Grenzwerte Sättigungstemperaturen KHT

	Weißwein	Rotwein	Sektgrundwein
Stabil: bei Lagerung im Keller & Kühlschrank	≤ 12°	≤ 15°	≤ 10°
Metastabil: bei längerer Unterschreitung der $T_{\text{sätt}}$ kann es zu Kristallbildung kommen	12°-16°	15°-19°	
Instabil: schon bei geringer Unterschreitung der $T_{\text{sätt}}$ können Kristalle ausfallen	> 16°	> 19°	

Ermittlung der **KHT**-Kristallstabilität

1. ~~(Kältetest)~~
2. **Minikontaktverfahren**
stabil → Reduzierung **max. 30 µS** ✓
3. **Sättigungstemperatur**
→ Sektgrundwein <~10 C ✓
→ Weißwein <~ 12 C ✓
→ Rotwein <~ 15 C

IDEAL: Analyse mit automatischen Geräten

Prognosemodelle

WELCHE RISIKOFÄLLE & GRAUZONEN GIBT ES?

Risiko und Grauzonen

- Hohe Kolloidgehalte **verzögern / verschleppen**
 - a) Kristallbildung
 - b) Kristallwachstum
- z.B. Botrytis im Lesegut (Schleimstoffe)
- Pektin
- Mannoproteine
- Prognosemodelle werden beeinflusst

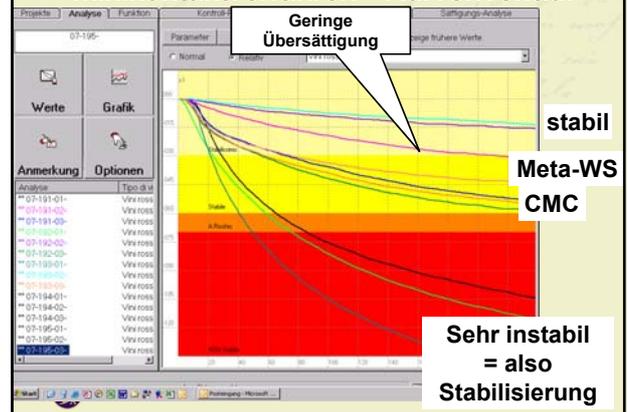
Analysenergebnis

WEIN IST INSTABIL!
WIE WIRD STABILISIERT?

Praktische Stabilisierung

- **Zusatz von Schutzkolloiden**
 - Metaweinsäure
 - CMC
- **Physikalische Verfahren**
 - Kälte
 - Kälte mit Kontaktverfahren
 - Elektrodialyse
 - Ionenaustauscher

Minikontaktverfahren - Kurvenverlauf



Schutzkolloide (MWS, CMC)

Prinzip:

- Zusätze zu instabilem Wein sollen
 - keine Bildung von Kristallekeimen
 - KEIN Wachstum vorhandener Kristalle
- Übersättigung im Wein bleibt erhalten
- wenn Schutzkolloid
 - a) entfernt wird (z.B. Filtration) oder
 - b) zerfällt (Metaweinsäure)

= **Weinsteinausfall**

Schutzkolloide

Metaweinsäure (MWS)

- gut bei KHT - reduziert CaT etwas
 - solange vorhanden....

Problem:

- **Metaweinsäure zerfällt wieder zu Weinsäure!!**
- **Je wärmer Lagerung, desto schneller Zerfall !**
- Haltbarkeit der MWS je nach Lagertemperatur*:
 - bis 2 Jahre bei 10 – 12 C
 - ca. 1 Jahr bei 15 – 18 C
 - nur 3 Monate bei > 20 C

*TROOST (1988 S. 529)

Metaweinsäure
= Zerfall durch Wärme

Matrix

KHT

Metaweinsäure

stabil

INstabil

Staatliche Lehr- und Versuchsanstalt für Wein- und Obstbau Weinsberg

52

Metaweinsäure
= Zerfall durch Wärme

Matrix

KHT

Metaweinsäure

stabil

INstabil

Staatliche Lehr- und Versuchsanstalt für Wein- und Obstbau Weinsberg

53

Schutzkolloide

- **CMC** = Carboxy-Methyl-Cellulose
- Schutzkolloid das nie zerfällt!!!
- EU & FDA Zulassung, keine Allergien
- Wirkung sehr gut auf KHT !!!!
- eher verstärkende (!!) Wirkung auf CaT
- Membranfilter können durch CMC belegt werden

Staatliche Lehr- und Versuchsanstalt für Wein- und Obstbau Weinsberg

54

CMC (Carboxy-Methyl-Cellulose)
= Zerfällt nicht

Matrix

KHT

CMC

stabil

INstabil

Staatliche Lehr- und Versuchsanstalt für Wein- und Obstbau Weinsberg

55

CMC (Carboxy-Methyl-Celullose)

- Kann Probleme mit Membranfiltern verursachen
- Kann ggf. zu Ausscheidungen bei Rotwein führen
- Teurer als MWS

Staatliche Lehr- und Versuchsanstalt für Wein- und Obstbau Weinsberg

56

Kosten Meta-WS und CMC

- Bei 10g/hl Meta-WS an Aufwand und 10,-€/kg
→ **0,10 €/hl bzw. 0,1 Cent/Liter**
- CMC-Lösungen ca. 5-20 %
= Volumenzunahme
- reine CMC Kosten ca.
0,40 €/hl bzw. 0,4 Cent/Liter
bis zu
1,00 €/hl bzw. 1 Cent/Liter

Staatliche Lehr- und Versuchsanstalt für Wein- und Obstbau Weinsberg

57

Praktische Stabilisierung

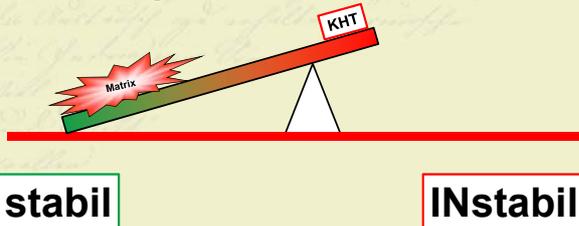
- **Zusatz von Schutzkolloiden** ✓✓
 - Metaweinsäure
 - CMC
- **Physikalische Verfahren**
 - Kälte
 - Kälte mit Kontaktverfahren
 - Elektrodialyse
 - Ionenaustauscher

Physikalische Verfahren

- Grundlage: **Reaktionspartner** der Kristallbildung werden **entfernt**, v.a.
 - Kalium (K^+)
 - Kalzium (Ca^{++})
 - Weinsäurerest $^-$
- zwei Prinzipien:
 - 1) **forcierte Kristallbildung** & Abtrennung
 - 2) **Austausch der Ionen**
 - Elektrodialyse
 - Ionenaustausch

Physikalische Verfahren

- Falls richtig durchgeführt
→ Weine garantiert stabil !!



Wein kalt lagern = stabil?

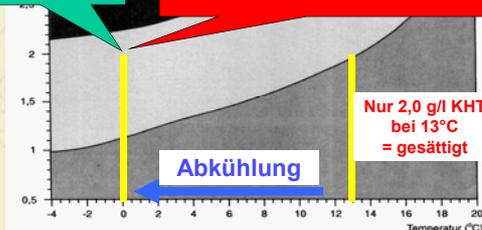
- Viele Kellermeister glauben, dass *lange* Kalt-Lagerung für Stabilisierung ausreicht!
- Stimmt das??
- Antwort: Kommt drauf an.....

Sättigung & Übersättigung mit **KHT**

Beispiel: Wein hat 2,0 g/L KHT gelöst

Abkühlung auf 0°C:
Wein wird **NICHT**
spontan Kristalle
bilden

**hier Zugabe
Kontakt-Weinstein**



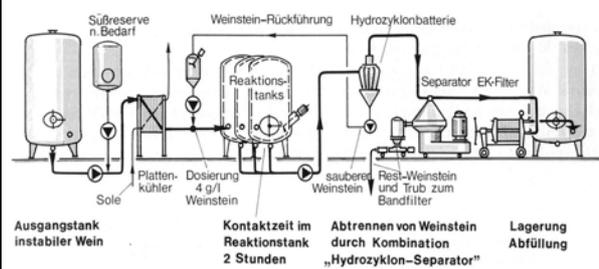
Nur Kälte zur Stabilisierung...

- Funktioniert *eigentlich* nur bei KHT
- Wenn genügend übersättigt
 - Bildung von Kristallkeimen
 - Kristallwachstum
 - KHT-Ausfall
- CaT verhält sich anders...

Kälte & Kontaktverfahren

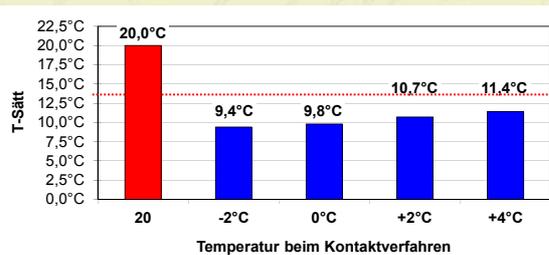
- bei **KHT** sehr rasche Stabilisierung innerhalb von 2-3 Stunden!
- Kombination aus
 - 1) Abkühlen → dadurch Übersättigen
 - 2) 4 g/L Kontaktweinstein (Kristallwachstum)
 - 3) Rühren (Ionenwanderung)
 - 4) Kristallabtrennung
- Korrekt durchgeführt, ist Wein sicher stabil

KHT-Kontaktverfahren



aus Schmidt O 2013, Moderne Kellerertechnik, S. 137

T_{Sätt} KHT bei unterschiedlichen Temperaturen beim Kontaktverfahren (Mittelwert 5 Weine)



- Sättigungstemperatur zeigt → Weine stabil

Vor- & Nachteile Kälte & Kontaktverfahren

Vorteile

- Meist Kälte im Überfluss vorhanden
- Sicher & bewährt bei KHT
- In wenigen Stunden realisierbar
- Einfache Umsetzung

Nachteile

- Energiekosten
- Säure- & Extraktverlust
- Farbverlust
- CaT unberücksichtigt

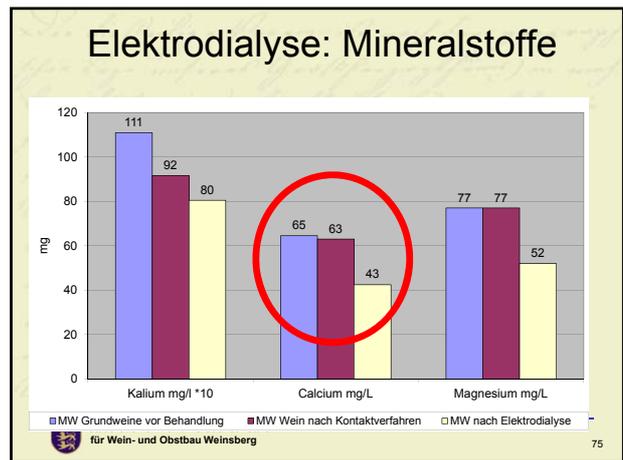
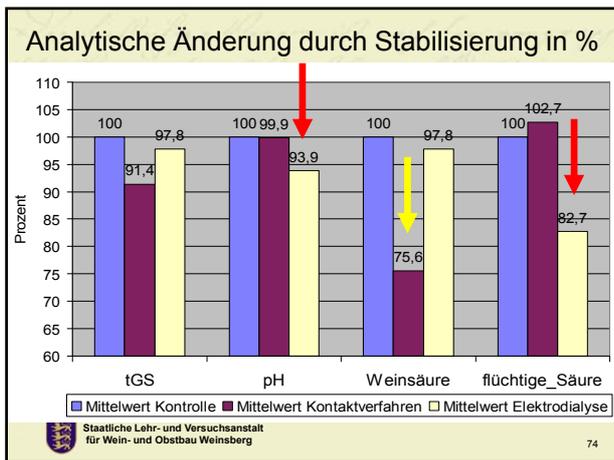
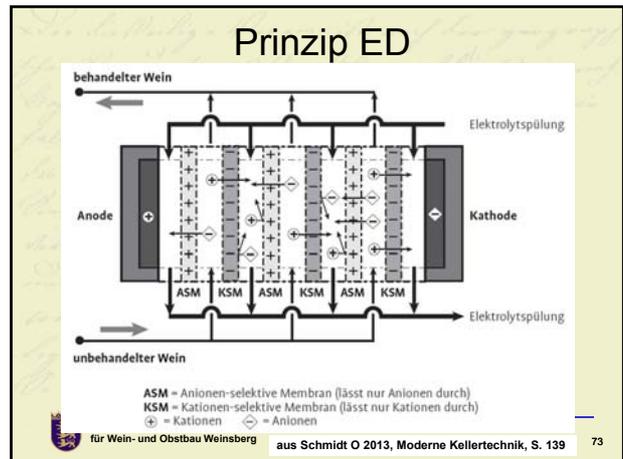
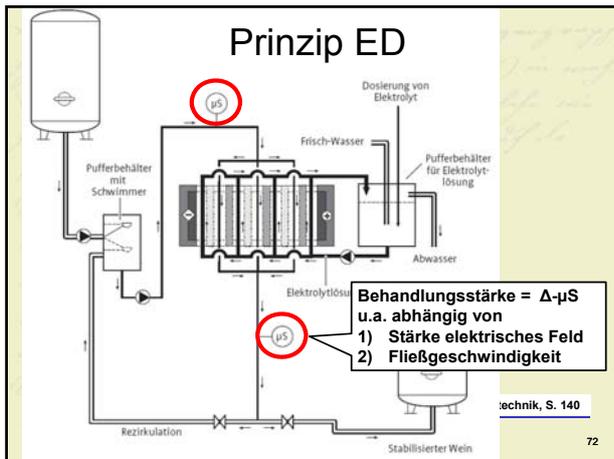
Physikalische Verfahren

- Kälte- / Kontaktverfahren ✓
- Elektrodialyse
- Ionenaustauscher

Elektrodialyse



- Membranprozess
- Entfernung der Ionen, die den Weinsteinausfall verursachen
Kalium⁺, Kalzium⁺⁺, Weinsäure⁻



Elektrodialyse Vor- & Nachteile

Vorteile

- KHT und CaT-Stabilität!!
- Neben K^+ und Ca^{++} wird auch Weinsäurerest entfernt
- extrem schnell
- Stabilisierungsgrad einstellbar (μS -Reduktion)
- pH-Wert \downarrow um 0,1-0,2 Einheiten = Farbverbesserung

Nachteile

- Komplexe Technik
- Aufwändig
- Analytische Ermittlung der Reduktionsrate
- Unterhaltskosten \rightarrow organ. Membran altert \rightarrow Verbrauch \rightarrow Verbrauch H_2O , Säure, Reiniger

Staatliche Lehr- und Versuchsanstalt für Wein- und Obstbau Weinsberg

Physikalische Verfahren

- Kälte / Kontaktverfahren ✓
- Elektrodialyse ✓
- Ionenaustauscher

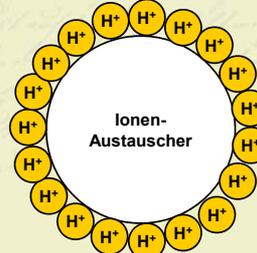
Staatliche Lehr- und Versuchsanstalt für Wein- und Obstbau Weinsberg

Kationen-Austauscher

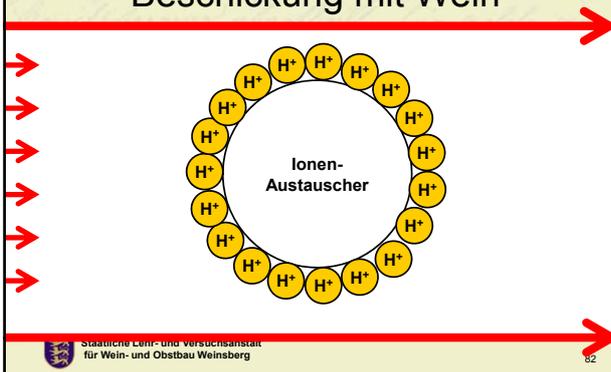
- Ionenaustauscher
= Kunstharze, die gelöste Ionen durch andere Ionen gleicher Ladung ersetzen können
- Wein: Austausch K^+ & Ca^{++} gegen H^+
- Laut EU-Weinrecht soll der Wein zunächst kältestabilisiert werden....

Kationen-Austauscher

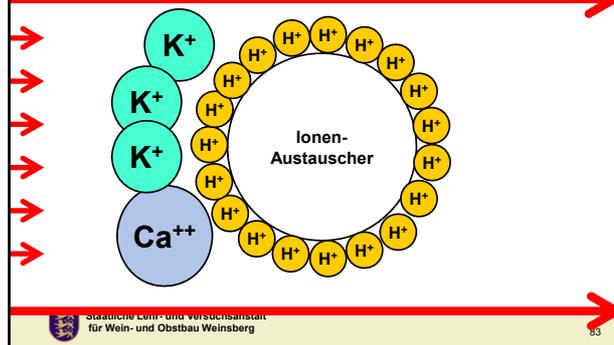
- für Weinsteinstabilisierung
Austausch von H^+



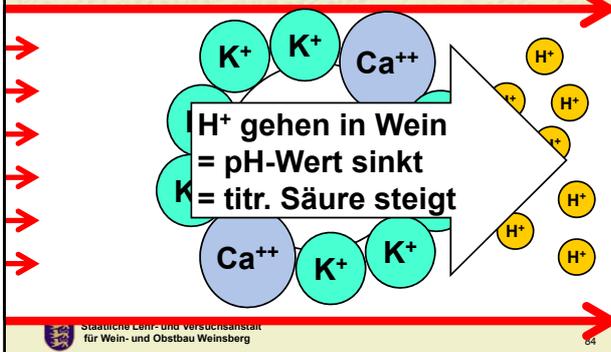
Kationen-Austauscher Beschickung mit Wein



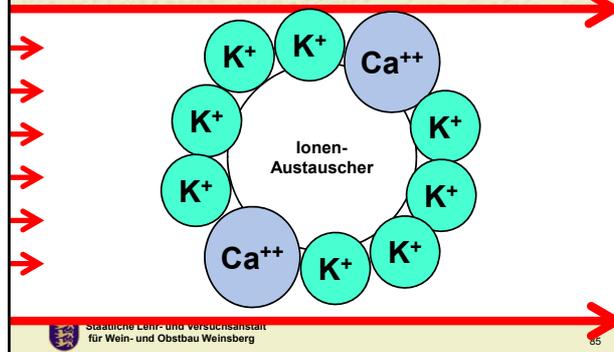
→ H^+ -Ionen werden frei gesetzt
→ K^+ und Ca^{++} werden gebunden

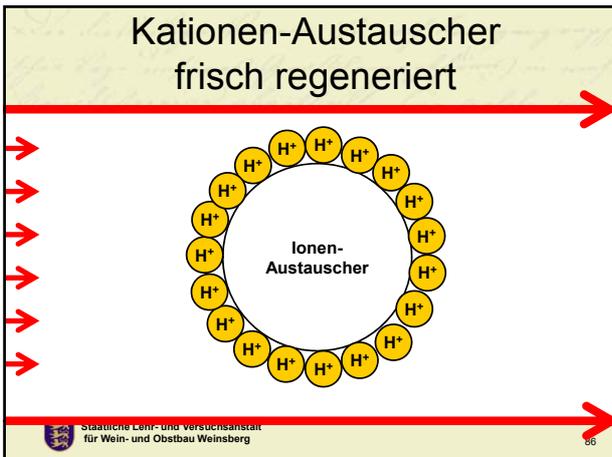


Kapazität völlig erschöpft
keine weitere Bindung von K^+ und Ca^{++}



Kationen-Austauscher Regeneration mit Säure





- ### Kationen-Austauscher
- Nur Teilmenge wird mit Ionenaustauscher behandelt
 - Teilmenge meist 10-20% vom Grundwein
 - Rückverschnitt mit Grundwein
 - Kontrolle über Reduzierung der elektrischen Leitfähigkeit ($\Delta\text{-}\mu\text{S}$)
 - je nach Instabilität Reduzierung um 10-20-30% der μS im fertigen Wein
- Staatliche Lehr- und Versuchsanstalt für Wein- und Obstbau Weinsberg

- ### Kationen-Austauscher Vor- und Nachteile
- | | |
|---|--|
| <p><u>Vorteile</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Relativ simpler Vorgang • KHT <u>und</u> CaT-Stabilität!! • schnell • Stabilisierungsgrad einstellbar (μS-Reduktion) • pH-Wert \downarrow um 0,1-0,2 Einheiten = Farbverbesserung | <p><u>Nachteile</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Analytische Ermittlung der Behandlungsrate • (Anschaffungskosten) • Unterhaltskosten Verbrauch an H_2O, Säure, Reiniger |
|---|--|
- Staatliche Lehr- und Versuchsanstalt für Wein- und Obstbau Weinsberg

- ### Physikalische Verfahren
- Kälte / Kontaktverfahren ✓
 - Elektrodialyse ✓
 - Ionenaustauscher ✓
- Staatliche Lehr- und Versuchsanstalt für Wein- und Obstbau Weinsberg

Kristallstabilisierung ABLEITUNGEN

Staatliche Lehr- und Versuchsanstalt für Wein- und Obstbau Weinsberg

- ### Strategie im Keller
- (In)-Stabilität durch Analyse ermitteln
- | | |
|---|---|
| <p><u>Nur KHT</u></p> <p>Moderate Übersättigung</p> <ul style="list-style-type: none"> • (Metaweinsäure) • CMC <p>Starke Übersättigung</p> <ul style="list-style-type: none"> • Kälte & Kontakt • Elektrodialyse (ED) • Ionenaustauscher (IAT) | <p>KHT & CaT</p> <ul style="list-style-type: none"> • So lange lagern bis CaT ausgefallen ($\text{Ca} < 80\text{mg/L}$) • dann wie bei KHT • Oder gleich ED, IAT... |
|---|---|
- Staatliche Lehr- und Versuchsanstalt für Wein- und Obstbau Weinsberg

Fazit KHT

- Prognose / Messen der (In)-Stabilität machbar:
 - Minikontakt, Sättigungstemperatur
 - Analysengerät liefert Präzision, Dokumentation
- KHT-Stabilisierung unproblematisch
- **Moderate Übersättigung**
 - Metaweinsäure (zeitlich begrenzt)
 - CMC
- **Starke Übersättigung**
 - Kühlen (und) Kontakten mit Kontaktweinstein
 - Elektrodialyse, Ionenaustauscher

Fazit CaT

- Viele Jahrgänge kein CaT-Problem
- kein Ca-Zusatz 2 Monate vor Abfüllung!!
- Lagerung der Weine = scharf filtriert
 - Lagertemperatur ca. 12-15°C
 - Warten bis Kalziumgehalt < 80 mg/L
- Elektrodialyse, Ionenaustauscher
= schnell & sicher

Fazit

- Kristallstabilität hat es in sich
- es gibt keine

**Eier
legende,
Woll-
Milch-Sau**

Mein Buchtipp:

- Moderne Kellertechnik.
- Neue und bewährte Verfahren
- Oliver Schmidt
- Ulmer Verlag,
- ISBN 978-3-8001-5681-8
- 24,90 Euro

