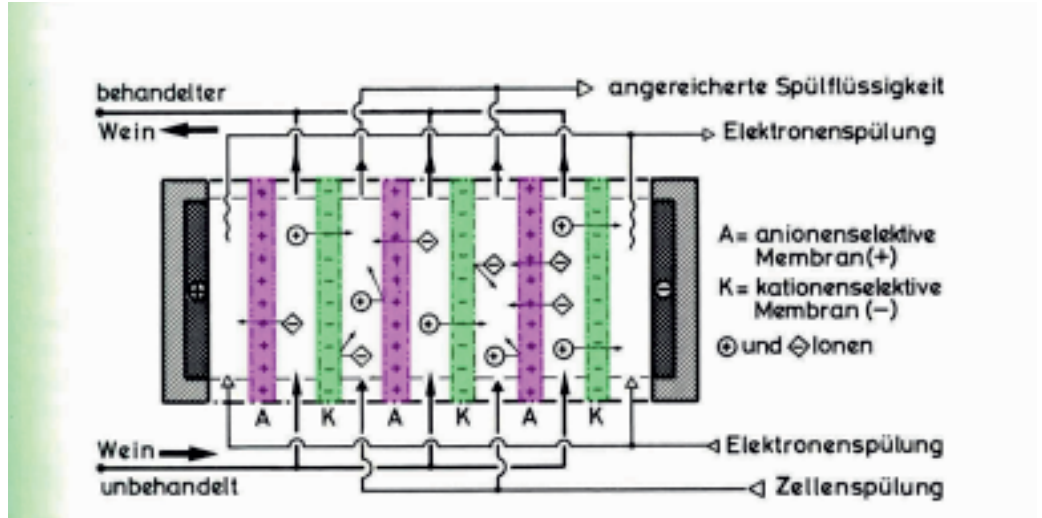


Elektrodialyse-Anlage in der WG Mundelsheim Bild: Schmidt



Schematische Darstellung der Elektrodialyse-Anlage (Quelle Troost 1988)
Legende: A = anionenselektive Membran und K = Kationenselektive Membran

KRISTALLSTABILISIERUNG MIT ELEKTRODIALYSE

Feuertaufe beim Jahrgang 2010 bestanden

Um Kristallstabilität zu erzielen, gibt es verschiedene geeignete Methoden. Eine aufwändige, aber sehr interessante Technologie ist die Kristallstabilisierung mittels Elektrodialyse.

Säurewerte gekennzeichnet. Vielfach reichte die einfache Entsäuerung mit Kaliumhydrogencarbonat (KHCO_3) oder Kalziumcarbonat (CaCO_3) nicht aus, um vernünftige Säurewerte zu realisieren. Die fast schon ausgestorben geglaubte Doppelsalzsäuerung wurde daher wieder entdeckt. Sogar die

vielen Kellermeistern nur aus Lehrbüchern bekannte erweiterte Doppelsalzsäuerung war keine Seltenheit. Durch diese massiven Entsäuerung hatten viele Weine einen sehr hohen Gehalt an Kalzium (Ca). Dieses gelöste Kalzium reagiert im Wein mit der Weinsäure und bildet Weinstein.

ZWEI ARTEN VON WEINSTEIN

Aus Sicht der Kristallstabilisierung muss man konsequent zwei Arten von Weinstein unterscheiden, die beide Kristalle bilden:

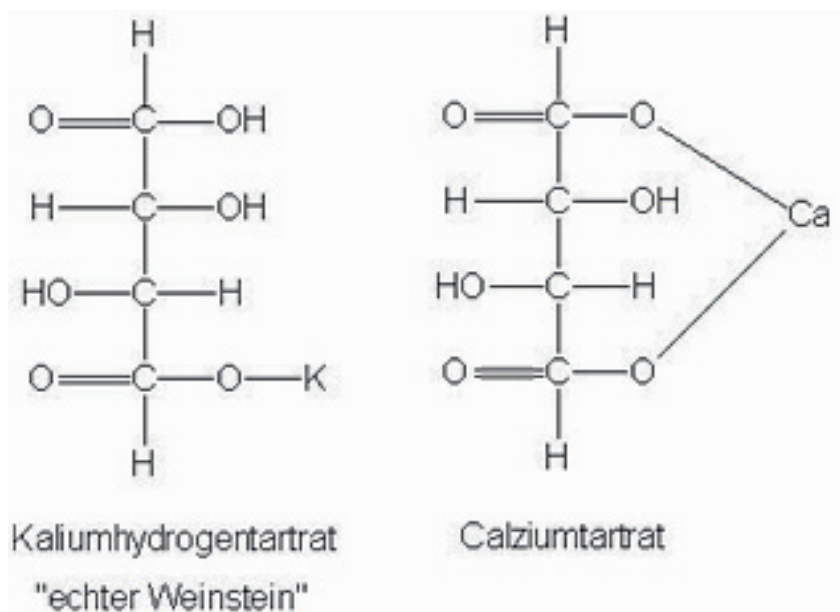
→ Zum einen handelt es sich um das saure Kaliumsalz der Weinsäure, welches als Kalium-Hydrogen-Tartrat (KHT) oder als „echter Weinstein“ bezeichnet wird.

→ Zum anderen bildet Kalzium mit Weinsäure Calcium-Tartrat (CaT).

Der für den Nicht-Chemiker augenscheinlich kleine Unterschied hat jedoch eine sehr

In der EU und in Übersee wird diese Technik schon seit längerem in weit größerem Umfang genutzt. Seit 2001 ist die Anwendung der Elektrodialyse in der EU für alle Weine zulässig. Dennoch haben sich seither in Deutschland nur wenige Betriebe entschlossen, diese Technik anzuschaffen. Sicherlich ist ein Grund dafür, dass man nicht investiert, solange man mit seiner bisherigen Stabilisierung zufrieden ist und kein Weinstein auftritt. Jedoch hat der Jahrgang 2010 mit enorm hohen Säurewerten und den notwendigen umfangreichen Entsäuerungen einige Probleme verursacht.

Der Jahrgang 2010 war unter anderem durch sehr markante



Strukturformeln von Kaliumhydrogentartrat (KHT) und Kalziumtartrat (CaT)

Tabelle 1

Rebe & Wein 2/12

Relevante Analysenwerte zur Beurteilung der Kristallstabilität vor und nach der Elektrodialyse (ED)

Weinart	Parameter	vor ED	nach ED
3 Roséweine	Mittelwert – T_sätt KHT [°C]	14,8	9,4
	Mittelwert – T_sätt Ca [°C]	27,2	14,7
	Mittelwert – K [mg/l]	1174,7	870,0
	Mittelwert – Ca [mg/l]	150,7	118,7
	Mittelwert – Mg [mg/l]	80,7	67,7
3 Weißweine	Mittelwert – T_sätt KHT [°C]	13,1	6,8
	Mittelwert – T_sätt Ca [°C]	15,1	-2,8
	Mittelwert – K [mg/l]	836,3	566,7
	Mittelwert – Ca [mg/l]	88,0	67,0
	Mittelwert – Mg [mg/l]	93,7	76,3
Gesamt-Mittelwert – T_sätt KHT [°C]		14,0	8,1
Gesamt-Mittelwert – T_sätt Ca [°C]		21,2	6,0
Gesamt-Mittelwert – K [mg/l]		1005,5	718,3
Gesamt-Mittelwert – Ca [mg/l]		119,3	92,8
Gesamt-Mittelwert – Mg [mg/l]		87,2	72,0

nach-haltige Bedeutung für die Praxis der Kristallstabilisierung.

KALIUM- VERSUS KALZIUMSALZ DER WEINSÄURE

Beide Salze sind in Wein in gewissen Mengen löslich. Das Problem der beiden Verbindungen ist jedoch, dass sie in der Lage sind, übersättigte Lösungen zu bilden. Dies bedeutet, dass sehr viel Weinstein im Wein gelöst sein kann und eine Kristallbildung je nach Bedingungen (Alkoholgehalt, Kalium- und Kalziumgehalt, Temperatur, pH-Wert, Klärgrad ...) früher oder später eintreten kann oder sogar muss. Die Handhabung und Entfernung von überschüssig gelöstem Kalium-Hydrogen-Tartrat (KHT) ist einfacher als die Entfernung von exzessiv gelöstem Kalzium-Tartrat (CaT).

Kalium-Hydrogen-Tartrat (KHT) zeigt eine sehr ausgeprägte Reaktion auf die Absenkung der Temperatur (Kühlung auf 0 bis -4°C) und bildet dabei so starke Übersättigungen, dass eine weitgehende Kristallisation (=Ausfall) von exzessiv gelöstem KHT erfolgt. Dadurch und in Kombination mit dem Kontaktverfahren ist es möglich, relativ schnell überschüssig gelösten echten Weinstein (KHT) aus dem Wein zu entfernen. Bei Kalzium-Tartrat (CaT) hingegen führt eine starke Tem-

peraturabsenkung (Kühlung auf -4°C) nicht zu einer spontanen Kristallisation wie bei KHT. Vielmehr läuft der Kristallisationsprozess rascher bei Temperaturen um die 14 bis 15°C ab. Aber auch unter optimalen Bedingungen wird gelöstes Kalzium-Tartrat nur sehr verzögert ausgeschieden. Eine Vorhersage der Neigung zur Bildung von Calcium-Tartrat ist problematisch (Schmidt O., 2008). Als sehr ungünstig muss daher jede Anhebung des Kalzium-Gehaltes vor der Abfüllung beurteilt werden. Bei überhöhten Kalziumgehalten sollte bis zu sechs Wochen Wartezeit eingehalten werden (Postel W., Meier B. et al., 1984a; Postel W., Meier B. et al., 1984b). Vor der Füllfreigabe sollte sicherheitshalber der Kalziumgehalt im Labor ermittelt werden. Kalziumkonzentrationen bei Weinen nach Entsäuerung mit CaCO₃, die über 100 mg/Liter liegen, sind kritisch zu beurteilen (Rosch A., Gindorf A. et al., 2011).

DAS VERFAHREN DER ELEKTRODIALYSE

Die Elektrodialyse ist ein physikalisches Verfahren auf Basis von Membranprozessen. Der Sinn der Elektrodialyse besteht darin, elektrisch geladene Teilchen (Ionen) aus dem Wein durch einen Membranprozess zu entfernen. Die Triebkraft dieses Prozesses ist das elektri-

sche Feld, welche den Übergang der Ionen durch die Membranen bewirkt. Entsprechend der elektrischen Ladung, wandern die Anionen (-) an die Anode (+) beziehungsweise die Kationen (+) an die Kathode (-) und werden in den benachbarten Kreislauf transportiert. Dies geschieht in Kammern, die durch Membranen geteilt sind. Durch diesen Prozess kann zum Beispiel Kalium⁺ und Calcium⁺⁺ sowie das Bitartrat-Ion (negativ geladener Weinsäurerest) aus dem Wein entfernt werden.

AUFBAU DER ELEKTRODIALYSE

Elektrodialyse-Anlagen kann man sich als ein System mit drei Kammern vorstellen

Der Aufbau erinnert entfernt an einen Plattenwärmetauscher. Der zu behandelnde Wein ist an beiden Seitenwänden von Membranen umgeben, die selektiv nur Anionen (negative Ladung) oder nur Kationen (positive Ladung) durchlassen können. In den Nachbarzellen rechts und links vom Wein fließt eine Spülflüssigkeit (angesäuertes Wasser). Diese Spülflüssigkeit nimmt die abgetrennten Ionen auf und transportiert diese ab. Auf der Kathodenseite reichern sich unter anderem K⁺ und Ca⁺⁺ an und werden mit der Spülflüssigkeit entfernt, die Anodenseite nimmt entsprechend das negativ geladene Bitartrat-Ion auf und wird von der Spülflüssigkeit entfernt.

Auf diese Weise werden bei Verwendung von geeigneten Membranen in erster Linie Kalium und Weinsäure aus dem Wein entfernt. Durch die Elektrodialyse werden die Reaktionspartner für die Kristallbildung entfernt – der Wein ist stabil.

STÄRKE DER BEHANDLUNG WIRD ANGEPAST

Als Maß für die Einstellungen der wichtigen Parameter während der Elektrodialyse-Behandlung wird vor allem die Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit, gemessen in Mikrosiemens (µS), herangezogen. Die elektrische Leitfähigkeit des Weines hängt wesentlich von der Menge der Teilchen mit

Tabelle 2

Rebe & Wein 2/12

Allgemeine Weinanalyse vor und nach der Elektrodialyse (ED)

Weinart	Parameter	vor ED	nach ED
3 Roséweine	Mittelwert – Gesamtphenole (mg/l)	402,7	382,7
	Mittelwert – Farbsumme	0,4	0,5
	Mittelwert – vorh. Alkohol FTIR (g/l)	84,1	83,7
	Mittelwert – red. Zucker FTIR (g/l)	25,8	27,1
	Mittelwert – Gesamtsäure FTIR (g/l)	5,8	5,7
	Mittelwert – pH-Wert FTIR	3,65	3,45
	Mittelwert – pH-Wert [manuell]	3,9	3,7
	Mittelwert – Weinsäure FTIR (g/l)	1,6	1,6
	Mittelwert – Äpfelsäure FTIR (g/l)	3,3	2,8
	Mittelwert – Milchsäure FTIR (g/l)	0,7	0,7
Mittelwert – Flüchtige Säure FTIR (g/l)	0,3	0,3	
3 Weißweine	Mittelwert – Gesamtphenole [mg/l]	233,0	228,7
	Mittelwert – Farbsumme	–	–
	Mittelwert – vorh. Alkohol FTIR [g/l]	97,9	97,6
	Mittelwert – red. Zucker FTIR [g/l]	15,9	14,9
	Mittelwert – Gesamtsäure FTIR [g/l]	6,4	6,3
	Mittelwert – pH-Wert FTIR	3,34	3,21
	Mittelwert – pH-Wert [manuell]	3,6	3,4
	Mittelwert – Weinsäure FTIR [g/l]	2,0	1,9
	Mittelwert – Äpfelsäure FTIR [g/l]	3,3	3,1
	Mittelwert – Milchsäure FTIR [g/l]	0,0	0,0
Mittelwert – Flüchtige Säure FTIR [g/l]	0,3	0,3	
Gesamt-Mittelwert – Gesamtphenole [mg/l]		317,8	305,7
Gesamt-Mittelwert – Farbsumme		0,4	0,5
Gesamt-Mittelwert – vorh. Alkohol FTIR [g/l]		91,0	90,6
Gesamt-Mittelwert – red. Zucker FTIR [g/l]		20,8	21,0
Gesamt-Mittelwert – Gesamtsäure FTIR [g/l]		6,1	6,0
Gesamt-Mittelwert – pH-Wert FTIR		3,50	3,33
Gesamt-Mittelwert – pH-Wert [manuell]		3,8	3,6
Gesamt-Mittelwert – Weinsäure FTIR [g/l]		1,8	1,8
Gesamt-Mittelwert – Äpfelsäure FTIR [g/l]		3,3	2,9
Gesamt-Mittelwert – Milchsäure FTIR [g/l]		0,4	0,3
Gesamt-Mittelwert – Flüchtige Säure FTIR [g/l]		0,3	0,3

elektrischer Ladung ab. Eine Hauptkomponente hierbei ist Kalium. Durch die Entfernung des Kaliums und anderer Ionen wie zum Beispiel durch die Elektrodialyse verringert sich die elektrische Leitfähigkeit.

Bei nur wenig instabilen Weinen wird die Leitfähigkeit im Bereich von fünf bis zehn Prozent gesenkt, sehr instabile Weine erfahren eine Verminderung der Leitfähigkeit von 25 bis zu 30 Prozent. Vor der Be-

handlung mit Elektrodialyse muss daher ermittelt werden, um wieviel Prozent die elektrische Leitfähigkeit beim jeweiligen Wein gesenkt werden muss, damit dieser weinsteinstabil wird.

ELEKTRODIALYSE – PRAKTISCHE ERGEBNISSE

Nachfolgend exemplarisch einige Ergebnisse von mit Elektrodialyse stabilisierten Weinen: Die aktuellen Ergebnisse bestätigen frühere Untersuchungen (Schmidt O., 2006; Bach HP., Scholten G. et al., 1999).

Die hier vorgestellten Weine wurden alle in der Weingärtnergenossenschaft Mundelsheim ausgebaut und mittels Elektrodialyse stabilisiert. Einige der sechs untersuchten Weine waren zuvor mit CaCO₃ behandelt worden. Die Notwendigkeit der

Kristallstabilisierung ist anhand der Angaben in **Tabelle 1, Seite xx** ersichtlich. Vor der Elektrodialysebehandlung hatten speziell die Roséweine sehr hohe Kalziumtartrat-Sättigungstemperaturen von circa 27°C. Stabil gelten Weine mit CaT-Sättigungstemperaturen unter 20°C.

Desweiteren liegt der Kalziumgehalt dieser Weine im Durchschnitt bei über 150 mg/Liter und ist somit ebenfalls ein Hinweis dafür, dass diese Weine instabil sind. Nach der Elektrodialyse (ED) waren die Roséweine alle stabil. Die CaT-Sättigungstemperaturen nach der ED-Behandlung lagen unter 15°C (!) und der Kalziumgehalt sank auf 119 mg/Liter. Die Roséweine können demnach als stabil angesehen werden.

Die drei Weißweine konnten schon vor der Elektrodialysebehandlung als nur geringfügig instabil angesehen werden (**Tabelle 1, Seite xx**), nach der Elektrodialyse-Behandlung waren sie super-stabil.

Beim Vergleich der allgemeinen Analysenparameter der behandelten Weine zeigt sich, dass diese sich analytisch nur gering veränderten. Erwähnenswert ist die Absenkung des pH-Wertes um rund 0,2 Einheiten. Dies ist günstig für die Stabilität der Weine und für die Farbnuance bei Rosé- und Rotweinen. Desweiteren ist die Abnahme der Äpfelsäure zu erkennen, die durch die ED-Behandlung leicht gesunken ist. Ansonsten gibt es keine auffälligen analytischen Veränderungen.

Literaturhinweise sind beim Autor erhältlich

Fazit

Der Jahrgang 2010 war geprägt von einer sehr hohen Gesamtsäure der Weine. Die schon als ausgestorben geglaubte Doppelsalzsäure war plötzlich wieder topaktuell. Viele konventionell entsäuerte Weine des Jahrgangs 2010 wurden mit überhöhten Kalziumkonzentrationen abgefüllt. Daher gibt es viele Berichte von Kalziumtartrat-Kristallausscheidungen in Flaschen vom 2010er Jahrgang. Im Gegensatz zu den klassischen Methoden der Kristallstabilisierung wird im vorliegenden Artikel über die Behandlung mit Elektrodialyse berichtet. Durch diese Behandlung werden vor allem Kalium- und Kalziumionen aus dem Wein entfernt. Es können selbst hochgradig instabile Weine innerhalb kürzester Zeit sicher stabilisiert werden. Dies gilt für den echten Weinstein (KHT) aber auch insbesondere für das problematische Kalziumtartrat (CaT). Die Elektrodialyse hat ihre Feuertaufe beim 2010er Jahrgang bestanden. os

Autor
Dr. Oliver
Schmidt



Dr. Oliver Schmidt, Önologe an der Staatlichen Lehr- und Versuchsanstalt für Wein- und Obstbau (LVVO) Weinsberg; kellertechnische Versuche, Ausbildung und Beratung