

(12)

PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 3413/83

(51) Int.Cl.⁵ : C12H 1/10
C12G 1/00

(22) Anmeldetag: 26. 9.1983

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 6.1989

(45) Ausgabetag: 25. 1.1990

(30) Priorität:

30.11.1982 DE 3244221 beansprucht.

(73) Patentinhaber:

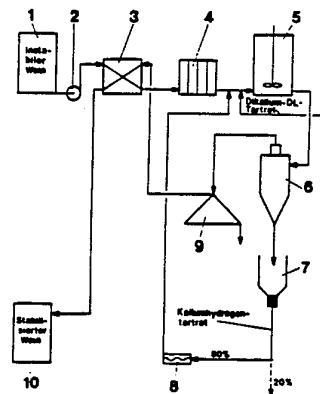
WESTFALIA SEPARATOR AG
D-4740 OELDE (DE).

(72) Erfinder:

WUCHERPFENNIG KARL DIPL.CHEM. DR.
WIESBADEN (DE).
BOTT ERNST WILHELM DR.
OELDE (DE).
SCHÜTTLER PETER DIPL.ING.
OELDE (DE).

(54) VERFAHREN ZUR STABILISIERUNG VON TRAUBENMOST, WEIN UND SEKT GEGEN KRISTALLINE AUSSCHIEDUNGEN

(57) Bei dem Verfahren zur Stabilisierung von Traubenmost, Wein und Sekt gegen kristalline Ausscheidungen durch Zugabe von Impfkristallen wird neben Kaliumhydrogentartrat auch Dikalium-DL-Tartrat zugegeben. Dadurch werden die die Auskristallisation von Kaliumhydrogentartrat hemmenden Calciumionen in Form von Calciumtartrat ausgefällt. Vor der Zugabe der Impfkristalle wird der Wein durch Kühler (3) gekühlt, danach im Filter (4) von den Kolloiden befreit und anschließend im Tank (5) gekühlt gelagert. Die ausgefällten Kristalle werden mit Hilfe eines Hydrozyklones (6) abgetrennt und 80 % der abgeschiedenen Kristalle bei gleichzeitiger Zugabe von Dikalium-DL-Tartrat dem neu zu stabilisierenden Wein wieder zugesetzt. Falls erforderlich, werden die Weinsteinkristalle vor der erneuten Verwendung mittels Kolloidmühle (7) feingemahlen. Der aus dem Hydrozyklon ablaufende Wein wird zur Abscheidung nicht vom Hydrozyklon erfaßter Kristalle durch einen Separator (9) feinstgeklärt.



Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Stabilisierung von Traubenmost, Wein und Sekt gegen kristalline Ausscheidungen, wobei diesen Produkten bei der Herstellung zur Beschleunigung des Kristallwachstums Kaliumhydrogentartrat zugegeben wird.

Den Weinherstellern ist seit altersher bekannt, daß während oder nach der Gärung von Traubenmost Kaliumbitartrat, Weinstein genannt, in kristalliner Form ausfällt. Die Ausscheidung von Weinstein wird vor allem durch die Bildung von Alkohol bei der Gärung verursacht, denn in alkoholischen Lösungen ist Weinstein wesentlich schlechter löslich als in Wasser. Auch die Erniedrigung der Temperatur beim Lagern des Weines im Keller und der biologische Säurerückgang tragen zur Abscheidung des Weinstains bei. Der letzte bedingt eine Erhöhung des pH-Wertes, die im Bereich von unterhalb pH 3 liegt und zu einer Verminderung der Löslichkeit des Weinstains führt. Umgekehrt erniedrigt sich der pH-Wert des Weines beim Ausfällen von Weinstein, sofern er vorher unter pH 3,5 lag. Eine Änderung des pH-Wertes kann auch die Ursache dafür sein, daß beim Vermischen zweier je für sich weinsteinstabiler Weine eine Abscheidung von Weinstein eintritt.

Die Ausscheidung von Weinstein kann mehrere Monate in Anspruch nehmen. Die Auskristallisation von Kaliumbitartrat, das meist mit etwas Calciumtartrat vermischt ausfällt, ist besonders dann unangenehm, wenn der Wein, wie die Verbraucherschaft es heute durchaus erwartet und wünscht, schon "früh" auf Flaschen gefüllt wird. Die Verbraucher lehnen Weine mit solchen Ausscheidungen im allgemeinen in Unkenntnis der Vorgänge meist ab, obwohl sie gesundheitlich unschädlich und nicht qualitätsmindernd sind.

Beim Schaumwein und Sekt, bei dem die Erhöhung des Alkoholgehaltes bei der zweiten Gärung die Neigung zum erneuten Abscheiden des noch gelösten Weinstains wieder erhöhen kann, hat das die unangenehme Folge, daß das Kohlendioxid sich nach Öffnen der Flasche an den abgeschiedenen Kristallen des Weinstains leicht entbinden kann, wobei der Sekt aus der Flasche schäumt.

Die gleichen Probleme der Weinsteinausscheidung treten auch bei Traubensaft auf. Der Traubensaft enthält normalerweise soviel Weinsäure und Kalium, daß Weinstein über einen verhältnismäßig langen Zeitraum hinweg ausgeschieden wird.

Es ist bekannt, daß die Weinsteinausscheidung von verschiedenen Faktoren abhängt, so vom Alkoholgehalt und der Temperatur, vom pH-Wert, vom Gehalt an Kalium, Calcium und Weinsäure und anderen organischen Säuren.

Aber auch bei Traubensäften besteht das Problem der Weinsteinstabilisierung. Vor allen Dingen stößt die Herstellung von Traubensaftkonzentrat auf Schwierigkeiten, da beim Eindampfprozeß Weinstein in großen Mengen ausfallen kann. Er hat normalerweise die unangenehme Eigenschaft, sich auf den Verdampferflächen äußerst festzusetzen und ist von hier durch Spülen nur schwer wieder zu entfernen; auch eine Reinigung des Verdampfers mit sauren und alkalischen Flüssigkeiten führt häufig nicht zu einer weitgehenden Entfernung, so daß mechanisch gereinigt werden muß. In ungünstigen Fällen kann die Leistung eines Verdampfers in 10 Minuten auf die Hälfte absinken und die Reinigungsarbeiten Stunden in Anspruch nehmen.

Durch die Ablagerung von Weinstein auf den Verdampferflächen verschlechtert sich der Wärmeübergang, die Wasserverdampfung geht häufig innerhalb kurzer Zeit erheblich zurück.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß die Löslichkeit des Weinstains umso geringer ist, je mehr Alkohol ein Wein enthält und je niedriger die Temperatur ist. Vom pH-Wert hängt sie in der Weise ab, daß sie mit steigendem pH abnimmt, oder grob verallgemeinert: mildere Weine neigen stärker zur Weinsteinausscheidung als saure.

Über den Einfluß der Temperatur auf die Weinsteinausscheidung im Wein liegen eine Reihe von Arbeiten vor. Letzten Endes ist aber der Gehalt an Kalium und an Weinsäure für die Auskristallisation von Weinstein entscheidend. Die Zusammenhänge zwischen pH-Wert, Gehalt an Kalium, Weinsäure und Weinsteinausscheidung wurden genauestens untersucht. Diese Abhängigkeiten lassen sich durchaus mit Modelllösungen, die in etwa der Zusammensetzung von Weinen entsprechen, feststellen; entsprechende Löslichkeitskurven bei verschiedenen Temperaturen, pH-Werten und unterschiedlichen Mengen an Weinsäure und Kaliumionen wurden bereits aufgestellt.

Danach ist zum Beispiel ein Wein von etwa 10 Grad Alkohol und einem pH-Wert von 3,35 bei einem Gehalt von 2 g Weinsäure und 1000 mg Kalium bei -1 Grad Celsius weinsteinstabil. Durch Kühlung auf -1 Grad Celsius wird er stabil, wenn der Gehalt an Weinsäure auf ungefähr 1,0 g/l und an Kalium auf weniger als 750 mg absinkt. Man kann die Stabilisierung auch dadurch erreichen, daß man den Gehalt an Kalium durch Ionenaustauscher senkt. Im angeführten Beispiel müßte der Gehalt an Kalium von 1000 mg auf 290 mg gesenkt werden, um eine Weinsteinstabilisierung zu erreichen, oder der Gehalt von 2 g/l Weinsäure auf 0,7 g/l.

Aufgrund der bekanntgewordenen wissenschaftlichen Arbeiten sind Kurven für die Lösungsgleichgewichte aufgestellt worden, aus denen man entnehmen kann, ob Wein stabil ist, wann er es ist und wann noch nicht. Um also eine Voraussage über die Stabilität im Hinblick auf die Weinsteinausscheidung machen zu können, müssen der pH-Wert, der Weinsäuregehalt und der Kaliumgehalt bekannt sein. Hat man alle diese Kennzahlen ermittelt und stellt fest, daß ein Wein instabil ist, so muß er gekühlt werden; häufig stellt man beim Kühlen aber dann fest, daß er trotz langdauernder Kühlung keinen Weinstein mehr ausfällen läßt. Dieser Befund läßt den Schluß zu, daß noch andere Faktoren die Weinsteinausscheidung beeinflussen.

Verschiedene Autoren haben bereits darauf hingewiesen, daß die Art des Weines für die Weinsteinstabilität von Bedeutung ist. Andere stellten bei Untersuchungen, bei denen der Einfluß einer Ionenaustauscherbehandlung auf die Weinsteinstabilität ermittelt werden sollte, fest, daß die Entfernung der Farbstoffe und anderer Polyphenole

aus Weinen durch eine Kohlebehandlung und eine Entfernung der Eiweiße durch eine Bentonitbehandlung zu einer wesentlich besseren Weinsteinabscheidung führte.

Besonders bei gerbstoffreichen Weinen, wie zum Beispiel Rotwein, verläuft die Weinsteinkristallisation nicht normal, es bilden sich in diesem Fall statt der gewohnten Kristallformen glimmerartige Kristallblättchen. Die Untersuchung dieser Beobachtung zeigte, daß phenolische Körper die Abscheidung von Weinstein behinderten und die Kristallform des abgeschiedenen Weinstens beeinflussen. Bei weiteren Untersuchungen zeigte sich, daß der Weinstein nicht nur in anderen Formen kristallisierte, sondern daß die Abscheidung bei Anwesenheit von Gerbstoffen und Eiweißen verzögert wurde. Theoretisch sollte man erwarten, daß gerbstoff- und eiweißhaltige Weine nach Ablauf einer längeren Zeit genau soviel Weinstein abgeschieden hätten wie ein Wein, der arm ist an diesen Stoffen; tatsächlich kommt die Kristallisation bei Anwesenheit von polymeren Stoffen vorzeitig zum Stillstand, so daß Weine mit einem hohen Gehalt an diesen Substanzen Weinstein in übersättigter Lösung enthalten.

Vom chemischen Standpunkt aus läßt sich dieser Befund dadurch erklären, daß ein Wein keine "chemisch reine" Lösung ist, sondern mehr einer "verunreinigten" Lösung entspricht. Es ist jedem Chemiker allgemein bekannt, daß Substanzen aus verunreinigten Lösungen außerordentlich schlecht zu kristallisieren sind. Es ist so auch erklärlich, daß Weine häufig ihren Weinstein nicht entsprechend den aufgestellten Löslichkeitskurven ausscheiden, da diese mit Hilfe von reinen Lösungen aufgestellt wurden.

Auch andere im Wein vorkommende Stoffe können die Kristallisation des Weinstens beeinflussen. Über die Wirkung von einfachen Zuckern und Saccharose liegt eine umfangreiche aber widersprüchliche Literatur vor. So konnten z. B. KOCH und GEISS sowie USSEGLIO-TOMASSET keinen Einfluß von Saccharose auf eine Verzögerung oder Hemmung der Weinsteinabscheidung feststellen, während KRAMER und BÖHRINGER und auch NEGRE et al. dem Zuckergehalt eine gewisse Löslichkeitserhöhung an Weinstein bzw. eine geringe Hemmung der Kristallisation zusprechen.

Ebenso liegt eine Reihe von Arbeiten darüber vor, ob und wie die organischen Säuren des Weines die Weinsteinabscheidung beeinflussen. Nach KRAMER und BÖHRINGER sowie KOCH und SCHILLER verzögert Apfelsäure in geringem Maße die Kristallisation. IVANOV kommt darüber hinaus zu dem Ergebnis, daß Zitronensäure den gleichen Einfluß ausübt, nicht aber Essigsäure, Milchsäure und Bernsteinsäure. KOCH und GEISS kommen bei der Zitronensäure zum gleichen Ergebnis, verneinen aber eine hemmende Wirkung der Apfelsäure. Nach USSEGLIO-TOMASSET spielen bei der Verzögerung der Weinsteinabscheidung sowohl Apfelsäure als auch Milchsäure eine Rolle.

Insgesamt zeigt sich so, daß die Auskristallisation von Weinstein nur in Modelllösungen theoretischen Gesetzen folgt. In diesen hängt sie von der Temperatur der Lösung, vom Alkoholgehalt und vom pH-Wert ab. Die Weinsteinabscheidung im Wein wird aber, wie gezeigt, noch durch andere Faktoren beeinflusst. Hier verzögern vor allen Dingen polymere und kolloide Substanzen die Auskristallisation. Besonders hemmend auf den Weinstenausfall wirken kondensierte Polyphenole.

Wird ein weinsteinstabiler Wein gekühlt, so stellt sich nach sechs bis sieben Tagen ein Gleichgewicht ein, bei dem der noch in übersättigter Lösung befindliche Weinstein nicht vollständig ausfällt, sondern durch polymere und kolloide Substanzen in Lösung gehalten wird.

Zur Verhinderung der Weinstenauscheidung werden in der praktischen Kellerwirtschaft eine Reihe von Verfahren angewandt. Üblich ist die Kühlung der Weine. Es ist aber auch denkbar, den Gehalt der Weine an den Ionen, die für die Weinstenauscheidung verantwortlich sind, zu erniedrigen. Das kann erfolgen durch Ausfällen eines Teiles der Weinsäure durch zugesetzte Calciumionen oder durch teilweise Entfernung der Weinsäure mit Anionenaustauschern, man kann auch den Gehalt an Kaliumionen durch eine Austauscherbehandlung erniedrigen. Auch eine chemische Stabilisierung der Weine gegen Weinstenausfall ist möglich. Werden einem Wein polymere oder kolloide gelöste Stoffe zugesetzt, so unterbleibt eine Weinstenauscheidung ganz, oder sie wird erheblich verzögert.

Über die technische Durchführung der Kühlung gibt es eine umfangreiche Literatur. Danach wird empfohlen, Wein auf eine Temperatur zwischen +4 Grad Celsius und 0 Grad Celsius herunterzukühlen. Über die Dauer der Kühlung zur Weinstenstabilisierung von Wein liegen unterschiedliche Angaben vor; einige Autoren halten 48 bis 72 Stunden für ausreichend, während andere eine Zeit von acht bis zehn Tagen für erforderlich halten.

Im allgemeinen wird das Getränk bei der Kühlung in einem isolierten Kühltank bis nahe an seinen Gefrierpunkt gekühlt und mehrere Tage bei dieser Temperatur unter Umständen bei wiederholtem Umrühren gelagert. Die Abkühlung selbst kann auch im Durchlaufverfahren in Kratzkühlern erfolgen. Wenn die Kosten für die Errichtung von Kühlanlagen gescheut werden, kann der Wein oder Traubensaft auch mit Hilfe von Kohlendioxidschnee mittels einer sogenannten "Weinstein-Kälte-Schönung" gekühlt werden. Die Kühlung bleibt aber eine kostspielige Maßnahme.

Häufig wird aber beim Kühlen festgestellt, daß ein Wein trotz langdauernder Kühlung doch keinen Weinstein mehr ausscheidet. Es wurde daher empfohlen, beim Ausbleiben der Ausscheidung von Weinstein durch Kühlen den Wein durch Umpumpen zu bewegen oder ihn durch Zusatz von Weinsteinkristallen anzupumpen. Trotz solcher Maßnahmen kommt es immer wieder vor, daß der Wein nach dem Abfüllen auf Flaschen noch Weinstein ausscheidet, also nicht weinsteinstabil ist. Die Ursache für diese Erscheinung ist darin zu suchen, daß, wie bereits ausgeführt, polymere Substanzen den Weinstein zumindest eine Zeit lang in Lösung halten. Die Kühlung ist

somit ein unsicheres Verfahren, um Weine oder Säfte gegen Weinsteinausscheidung zu stabilisieren.

Es ist daher verständlich, wenn Wissenschaftler und Praktiker nach anderen Methoden und Verfahren der Weinstabilisierung suchten. Es wurde schon herausgestellt, daß der Gehalt eines Weines an Kaliumionen und Weinsäure entscheidend für die Weinsteinausscheidung ist; läßt sich zumindest der Gehalt einer dieser beiden Substanzen im Wein senken, so muß man naturgemäß auch zu einer Stabilisierung des Weines gegen Weinsteinausfall kommen.

Die einfachste Art der Entfernung von Weinsäure ist die Zugabe von Calciumverbindungen, etwa von Calciumcarbonat, wie es bei der in der Kellertechnik allgemein bekannten Entsäuerung geschieht. Es ist weiterhin bekannt, die Entsäuerung mit Hilfe von CaO , Ca(OH)_2 oder Calciumsalzen organischer Säuren vorzunehmen.

Bei der Behandlung von Wein mit Calciumverbindungen besteht nun die Gefahr, daß kleine Mengen der zugesetzten Calciumionen im Wein verbleiben, da Calciumtartrat normalerweise nicht quantitativ entsprechend seinem Löslichkeitsprodukt innerhalb weniger Tage ausfällt; die Abscheidung des Calciumtartrates zieht sich erfahrungsgemäß über mindestens sechs Wochen hin, sie kann aber auch Monate in Anspruch nehmen. Mit anderen Worten ausgedrückt besagt diese Tatsache, daß diese Weine über einen langen Zeitraum zu Nachtrübungen durch Calciumverbindungen neigen. Man kann daher mit dieser Methode die Ausscheidung von Kaliumbitartrat verhindern, ist aber vor dem Ausfall von schwerlöslichen Calciumverbindungen nicht sicher. Das ist sowohl auch der Grund dafür, weshalb sich diese Methode der Weinstabilisierung in der Praxis nicht hat durchsetzen können.

Eine weitere Möglichkeit bietet die Verwendung von Anionenaustauschern. Sie wurden zuerst seit 1949 in Frankreich, Italien und den USA genau wie Calciumcarbonat zur allgemeinen Entsäuerung der Weine benützt. Da sie aber bevorzugt mehrbasige Säuren austauschen, werden bei dieser Behandlung vor allem Phosphorsäure, Schwefelsäure und Weinsäure aus dem Wein entfernt. Die Verhältnisse für eine Entfernung der Weinsäure, die viel besser als diejenige von Äpfelsäure erfolgt, liegen also günstig.

Die einzige für die Praxis in Frage kommende Methode, nach der Kalium mehr oder weniger selektiv aus dem Wein entfernt werden kann, ist die Behandlung mit Kationenaustauschern. Über diese Art der Weinbehandlung sind zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten erschienen. Mit der Zeit hat sich herausgestellt, daß stark saure sulfoniertere Polystyrolharze am besten geeignet sind, während die schwächer sauren Carboxylharze eine viel geringere Wirksamkeit besitzen, was auf ihre geringere Dissoziation zurückzuführen ist. Bei der Anwendung in der reinen H^+ -Form wird das pH gesenkt; der Wein wird also natürlich saurer. Verwendet man die reine Na^+ -Form, so kann unterhalb von pH 3,5 eine Erhöhung des pH eintreten; außerdem besteht die Gefahr, daß der Wein schlecht schmeckt und abführend wirkt. Deshalb wird eine kombinierte Regeneration der Ionenaustauscher mit Säure und Natriumsalzen vorgeschlagen, so daß er nachher teils in der H^+ -Form, teils in der Na^+ -Form vorliegt und beide Nachteile nur zum Teil eintreten.

Zur Stabilisierung von Wein gegen Weinsteinausfall wurde auch der Zusatz von ausfallverhindernden Substanzen vorgeschlagen. Hierzu eignet sich besonders Metaweinsäure, "ein polymerer Ester der Weinsäure", sowie Mischungen mit Zitronensäure, Gelatine und Kaliummetabisulfit. Metaweinsäure entsteht aus Weinsäure durch Erhitzen auf 170 Grad Celsius. Chemisch gesehen ist Metaweinsäure keine definierte Verbindung, da sie keinen festen Schmelzpunkt hat. Man nimmt an, daß bei ihrer Herstellung eine innere Veresterung oder eine Veresterung zweier oder mehrerer Moleküle stattfindet. Sie ist in der Lage, die Ausbildung von Kaliumbitartratkristallen für eine gewisse Zeit zu verhindern. Spätere Veröffentlichungen stimmten im wesentlichen darin überein, daß etwa 10 g Metaweinsäure auf 1 hl Wein zugesetzt werden und daß der Weinsteinausfall bis zu neun Monate lang verhindert wird.

An weiteren Stoffen, die zum Zwecke der Weinstabilisierung dem Wein zugesetzt werden, kommen noch Alkalisalze in Frage. So sind in dem italienischen Präparat "Anticremor DC" Natriumsulfat und Natriumhexametaphosphat enthalten, und auch der Zusatz von geringen Mengen Lithiumcarbonat wurde bereits vorgeschlagen.

Eine Weinstabilisierung ist auch mit Hilfe der Umkehrosmose möglich. Die Ausfällung kommt dadurch zustande, daß die Inhaltsstoffe des Weines durch Abtrennen von Alkohol und Wasser konzentriert werden. Es kommt dabei auch zur Anreicherung von Kalium und Weinsäure, wodurch der nun in immer stärkerer Übersättigung in Lösung befindliche Weinstein rasch ausfällt, da nun die Bedingungen für die Auskristallisation infolge höherer Konzentration günstiger sind.

Als weitere Möglichkeit der Weinstabilisierung bietet sich die Elektrodialyse an. Bei diesem Membranprozeß wandern Elektrolyte durch eine semipermeable Membran infolge Einwirkung elektrischer Energie. Werden bei diesem Prozeß ionenselektive Membranen verwendet, so lassen sich Kalium- und Weinsäureionen aus Traubensäften entfernen.

Erfahrungsgemäß fallen die größten Mengen an Weinstein während und nach der Gärung aus. Dabei stellt sich normalerweise nur ein labiles Gleichgewicht ein, so daß die Jungweine meist Weinstein in übersättigter Lösung enthalten. Wie schon ausgeführt, kommt die Übersättigung dadurch zustande, daß höhermolekulare Substanzen des Weines das Kristallwachstum zum Stillstand bringen.

Der Kristallisationsprozeß beginnt mit der Keimbildung, bei der Ionen bzw. Moleküle aus einer ungeordneten

in eine geordnete Phase übergehen. Als Kristallisationszentren können auch Fremdpartikel, wie Staubteilchen, Rauigkeiten der Gefäßwandungen und Kristallkeime eines fremden Stoffes dienen. Man spricht dann nicht von Keimen, sondern von Kernen. Über die Bildung von Kristallisationskeimen besteht noch keine völlige Klarheit. Man muß sich vorstellen, daß in einer wäßrigen Lösung, in der sich keine Kristalle befinden, die gelösten Ionen oder Moleküle aufgrund der Wärmebewegung zusammenstoßen. Nach den Gesetzen der Statistik befinden sich unter diesen Zusammenstößen auch solche, bei denen mehr als zwei Moleküle innerhalb eines genügend kurzen Zeitintervalls aufeinandertreffen. Es ist verständlich, daß dies umso häufiger der Fall ist, je konzentrierter die Lösung ist. Somit werden sich also immer mit steigender Konzentration sogenannte Häufungspunkte in der Lösung befinden. Diese stellen die Urzellen der Keimbildung dar. Wird die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der Häufungspunkte sehr groß, so bilden sich Kristallkeime. Wird die Übersättigung aufrechterhalten, so wachsen Keime und Kerne zu größeren Kristallen aus. Das Wachstum der Kristalle beruht auf der elektrostatischen Anziehung von Ionen oder Molekülen. Die Kräfte der Oberfläche, die zur Bindung führen, sind die freien Valenzen oder Valenzreste an den Ecken und Kanten der Kristalle; im Inneren des Kristalles sind alle Ionen allseits von anderen Ionen umgeben. Die Valenzen im Inneren sind abgesättigt. Nicht so verhält es sich mit den Ionen an den Ecken und in den Flächen des Kristalles. Nach dem Inneren des Kristalles hin sind die Valenzen wohl abgesättigt, nach außen ragen bildlich gesehen freie Valenzen heraus. Von diesen aktiven Zentren werden nun Ionen aus der umgebenden Flüssigkeit besonders stark an den Ecken oder Kanten angezogen und angelagert. Enthält die umgebende Flüssigkeit nun Kolloidteilchen, so können diese von den aktiven Zentren adsorbiert werden; das Kristallwachstum kann dadurch zum Stillstand kommen. Mit elektronenoptischen Bildern hat man beweisen können, daß Kolloidteilchen bevorzugt an den Ecken und Kanten des Kristalls angelagert werden. Kommt es nicht zum Abbruch des Kristallwachstums, so vergrößern sich die Kristalle solange, wie die Lösung noch übersättigt ist, d. h. es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Kristall und gesättigter Lösung ein. Dieses Gleichgewicht wird häufig auch nach Tagen und Wochen nicht erreicht.

Alle Kristallisationsvorgänge - so auch die Bildung der Weinstеinkristalle - hängen zum einen von der Keimbildungsgeschwindigkeit und zum anderen von der Kristallwachstumsgeschwindigkeit ab. Es kommt also bei der Weinstеinstabilisierung darauf an, entweder die Keimbildungsgeschwindigkeit zu erhöhen, was man z. B. durch Konzentrieren mit Hilfe der Umkehrosmose oder durch Ultraschallbehandlung erreichen kann, oder die Wachstumsgeschwindigkeit zu erhöhen. Diese hängt nun wieder von der Menge der im Wein vorhandenen polymeren Substanzen oder Kolloide ab. Diese Stoffe können die aktiven Zentren der wachsenden Kristalle besetzen und auf diese Weise das Wachsen verzögern oder ganz verhindern. Kommt es zum Abbruch des Kristallwachstums, so muß man dafür Sorge tragen, daß wieder aktive Zentren der Kristalle freigelegt werden. Dies kann man dadurch erreichen, daß man die Kristalle zerkleinert. Durch den Bruch der Kristalle kommt es erneut zur Bildung von Ecken und Kanten mit - bildlich gesehen - freien Valenzen oder aktiven Zentren.

Aus der DE-OS 26 40 384 ist ein Verfahren bekannt, bei dem einem Wein Weinstеinkristalle mit aktiven Zentren in Form von Kaliumhydrogentartrat zugesetzt werden. Dadurch kommt es wieder erneut zum Kristallwachstum, ohne daß neue Kristallkeime gebildet werden müssen. Die Wachstumsgeschwindigkeit ist von der Menge der aktiven Zentren an den zugesetzten Kristallbruchstücken abhängig, d. h. je mehr fein zermahlener Weinstеin zugesetzt wird, umso schneller wachsen die Kristalle und umso weitgehender ist die Entfernung vom Weinstеin aus Weinen, die diesen noch in übersättigter Lösung enthalten.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß es zweckmäßig ist, einen Wein mit 4 g/l Impfkristallen (Kaliumhydrogentartrat) zu versetzen, um innerhalb weniger Stunden Weinstеinstabilität zu erreichen. Dabei wachsen die Impfkristalle durch Anlagerung von im Wein vorhandenem überschüssig gelöstem Kalium und überschüssig gelöster Weinsäure und erniedrigen so den Gehalt an Weinstеin, so daß nach Abtrennung der Kristalle kein erneuter Weinstеinausfall mehr zu befürchten ist. Diese Möglichkeit der Weinstеinstabilisierung hat unter dem Namen "Kontaktverfahren" Eingang in die Praxis gefunden.

Die Wachstumsgeschwindigkeit der Impfkristalle wird aber auch bei diesem Verfahren durch Stoffe gehemmt, die auch sonst die Weinstеinausscheidung verzögern. So kann z. B. Metaweinsäure in einer Menge von 100 mg/l das Wachsen vollständig unterbinden. Aber auch andere polymere Substanzen sind dazu in der Lage, die Wachstumsgeschwindigkeit zu reduzieren.

Aus diesem Grunde wird empfohlen, das Kontaktverfahren erst nach scharfer Vorfiltration des Weines anzuwenden. Damit wird ein Teil der hemmenden polymeren Substanzen aus dem Wein entfernt.

Die Auskristallisation des Weinstеins wird aber nicht nur durch polymere Substanzen verzögert, sondern auch durch Calciumionen. Setzt man einem Wein 4 g/l Kaliumhydrogentartrat zur Beschleunigung der Kristallisation des in übersättigter Lösung befindlichen Weinstеins zu, so erniedrigt sich der Weinsäure- und Kaliumgehalt bei Anwesenheit von größeren Mengen an Calciumionen nicht in dem Maße, wie es bei kleineren Konzentrationen der Fall ist. Die Hemmung der Auskristallisation sei an einem Beispiel tabellarisch erläutert. Dabei wurden einem Wein steigende Mengen an Calciumsalzen zugesetzt. Dieser wurde dann bei einer Temperatur von 6° C mit 4 g/l Weinstеin angeimpft. In Zeitabständen wurde dann die Leitfähigkeit gemessen, die sich durch die Kristallisation erniedrigt. Die bei der Untersuchung ermittelten Werte sind in der Tabelle I wiedergegeben.

Tabelle I

Hemmung der Weinsteinausscheidung durch Calciumionen (mg/l) - ermittelt durch Abnahme der Leitfähigkeit (Lambda in $\mu\text{S} \cdot 10^2$) in verschiedenen Zeitabständen nach Zugabe von 4 g/l Weinstеinkristallen bei + 6° C.

Gehalt an Calcium in mg/l								
92,5			157,5			192,5		
min	Lambda . 10^2	Δ Lambda	min	Lambda . 10^2	Δ Lambda	min	Lambda . 10^2	Δ Lambda
0	15,5		0	17,85		0	18,8	
28	15,0	50	26	17,55	30	25	18,5	30
40	14,9	60	54	17,4	45	41	18,5	30
65	14,75	75	73	17,2	65	58	18,3	50
83	14,65	85	90	17,2	65	200	18,1	70
104	14,6		90					
126	14,55	95						
195	14,45	105						
236	14,45	105						
1000	14,2	130	600	17,2	65			

Die Tabelle zeigt, daß die Leitfähigkeit (Lambda) im Wein mit dem niedrigen Calciumgehalt wesentlich stärker abnimmt (130 μS) als in den Proben, in denen er erhöht wurde (65 und 70 μS).

In den Weinen wurde auch der pH-Wert und der Gehalt an Gesamtsäure, Weinsäure, Kalium und Calcium vor und nach der Zugabe von Kaliumhydrogentartrat nach Ablauf von ca. 4 Stunden ermittelt. Die Werte sind in der Tabelle II wiedergegeben.

Tabelle II

Veränderungen des pH-Wertes, des Gehaltes an Gesamtsäure g/l, Weinsäure g/l, Kalium mg/l und Calcium mg/l vor und nach der Zugabe von 4 g/l Weinstеinkristallen bei + 6° C nach Ablauf von 4 Stunden in Weinen mit unterschiedlichem Gehalt an Calcium.

	Zugabe von 4 g/l Weinstеin					
	vor	nach	vor	nach	vor	nach
pH-Wert	3,35	3,34	3,35	3,34	3,33	3,32
Gesamtsäure g/l	8,2	7,2	8,2	7,7	7,8	7,8
Weinsäure g/l	2,16	1,34	2,16	1,57	1,92	1,52
Kalium mg/l	1225	1075	1225	1100	1225	1125
Calcium mg/l	92,5	92,5	162,5	157,5	192,5	192,5

Die Tabelle zeigt, daß sich der pH-Wert durch die Weinsteinausscheidung in allen Fällen geringfügig verschiebt. Die Gesamtsäure nimmt erwartungsgemäß ab. Es zeigt sich aber eindeutig, daß die Abnahme in den Weinen, die einen erhöhten Gehalt an Calcium aufweisen, geringer ist als in dem, der den niedrigsten Gehalt aufwies. Entsprechend sinkt der Gehalt an Weinsäure in den mit Calcium versetzten Proben geringer als in dem Fall, in dem die kleinste Menge vorliegt. Analog ist die Erniedrigung des Kaliumgehaltes; er sinkt im Wein mit der geringsten Calciumkonzentration am stärksten ab. Der Gehalt an Calcium ändert sich in allen Fällen nur geringfügig. - Insgesamt zeigen die Befunde, daß Calciumionen die Weinsteinabscheidung in erheblichem Umfang hemmen. Dieser Befund zeigt, daß eine effektive Weinstеinkristallisation nur dann möglich ist, wenn es gelingt, auch den Calciumgehalt zu senken.

Es ist zwar möglich, den Gehalt an Calciumionen durch die Zugabe von D-Weinsäure oder DL-Weinsäure zu reduzieren. Dabei bildet sich Calciumtartrat, das Calciumsalz der DL-Weinsäure (Traubensäure). Dieses ist etwa zehnmal schwerer löslich als Calcium-L-Tartrat und fällt innerhalb einiger Tage aus. Beide Verfahren haben jedoch den Nachteil, daß sich der Säuregehalt des Weines erhöht, was vor allen Dingen für Weine der nördlichen Anbauggebiete unerwünscht ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem der Gehalt an Calciumionen in Traubenmost, Wein und Sekt erniedrigt werden kann, ohne den Säuregehalt dieser Produkte zu erhöhen, wobei gleichzeitig der Verbrauch an dem erforderlichen Kontaktmittel sowie die Reaktionszeit gegenüber den bekannten Verfahren reduziert werden sollen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß neben Kaliumhydrogentartrat auch Dikalium-DL-Tartrat zugegeben wird, wodurch die die Auskristallisation von Kaliumhydrogentartrat hemmenden Calciumionen

in Form von Calciumtartrat ausgefällt werden.

Bei dem Verfahren gemäß der Erfindung zeigte es sich überraschenderweise, daß sich durch die Zugabe von Dikalium-DL-Tartrat nicht nur der Gehalt an Calcium erniedrigte, sondern auch der Gehalt an Weinstein. Bei der Zugabe von Dikalium-DL-Tartrat kommt es zur augenblicklichen Abscheidung von Weinstein und von Calciumtartrat. Durch die Erniedrigung des Gehaltes an Calcium wird dessen Hemmwirkung auf die Weinsteinausscheidung aufgehoben, so daß dessen Auskristallisation augenblicklich einsetzt; sie wird durch die Erhöhung der Kaliumionenkonzentration noch wesentlich unterstützt.

Es ist nun möglich, den auf diese Weise ausgefallenen Weinstein in Vermischung mit Calciumtartrat zum Teil wieder als Kontaktweinstein zu verwenden. Es hat sich aber als zweckmäßig herausgestellt, nur 80 % der Weinsteinkristalle in Verbindung mit Dikalium-DL-Tartrat dem neu zu stabilisierenden Wein zuzusetzen, um erneut Calciumionen auszuscheiden und die restlichen 20 % der abgeschiedenen Weinsteinkristalle, die den sich jeweils neu bildenden Kristallen entsprechen, zu verwerfen. Zur Erzielung eines optimalen Ergebnisses müssen dem Wein mindestens 0,25 g/l Dikalium-DL-Tartrat zugesetzt werden. Je nach Calciumgehalt des Weines kann es jedoch erforderlich sein, die Dikalium-DL-Tartrat-Menge bis auf 1 g/l zu erhöhen.

Zur Abscheidung der Weinsteinkristalle eignen sich besonders Hydrozyklone und selbstentleerende Separatoren, wobei der weitaus größte Teil der Kristalle vom Zyklon abgeschieden wird und bei der Polierung des Weines mittels Separator die vom Hydrozyklon nicht erfaßten feinen Kristalle abgeschieden werden. Gegenüber Filtern haben Zyklone und Separatoren den Vorteil, daß sie kontinuierlich arbeiten und Unterbrechungen zwecks Entfernung der abgeschiedenen Kristalle und Anschwemmen einer neuen Filterschicht entfallen. Filter können außerdem sehr leicht undurchlässig werden, wenn Wein abgezogen wird, bei dem der Kristallisationsvorgang noch nicht abgeschlossen ist und der Filter u. a. durch die hemmende Wirkung von Calcium verstopft.

Weitere Kennzeichen und Merkmale des erfindungsgemäßen Verfahrens und seiner Weiterbildung und Abwandlung ergeben sich aus den Unteransprüchen und der folgenden Beschreibung des in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiels.

Mit (1) ist in der schematischen Darstellung der Tank für den instabilen Wein bezeichnet, von dem der Wein mittels Pumpe (2) zum Kühler (3) gefördert wird, um ihn auf die günstigste Temperatur für den Kristallisationsvorgang abzukühlen. Danach werden durch das Filter (4) die den Kristallisationsvorgang behindernden Kolloide abgefiltert, und anschließend wird dem Wein Kaliumhydrogentartrat und Dikalium-DL-Tartrat zugesetzt. Nach einer gekühlten Lagerung von 2 Stunden im Reaktionstank (5) sind die Kristalle ausgefällt und können mittels Hydrozyklon (6) abgetrennt werden. 80 % der vom Hydrozyklon abgetrennten Kristallmasse werden - falls erforderlich - mittels einer Kolloidmühle (7) feingemahlen, um die Kontaktoberfläche zu vergrößern, und anschließend dem neu zu behandelnden Wein mittels Dosierpumpe zusammen mit einer Lösung von Dikalium-DL-Tartrat wieder zugesetzt. Der aus dem Zyklon (6) ablaufende stabilisierte und geklärte Wein wird vorzugsweise mit Hilfe eines selbstentleerenden Separators (9) poliert und nach dem Wärmeaustausch im Kühler (3) im Tank für den stabilisierten Wein (10) gelagert.

Aus der Tabelle III sind die Untersuchungsergebnisse ersichtlich, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren bei der Stabilisierung von Wein ermittelt wurden.

Tabelle III

Veränderungen des pH-Wertes, der Leitfähigkeit (Lambda in μS) und des Gehaltes an Gesamtsäure g/l, Weinsäure g/l, Kalium mg/l sowie an Calcium mg/l von 5 verschiedenen Weinen vor und nach der Zugabe von 4 g/l Kontaktweinstein und zusätzlich von unterschiedlichen Mengen an Dikalium-DL-Tartrat bei einer Temperatur von 6°C und einer Kontaktdauer von ca. 2 Stunden.

Wein Nr.	Meßwert	vor Zugabe	Nach Zugabe von 4 g/l Kontaktweinstein Menge des zugesetzten Dikalium-DL-Tartrat g/l			
			0	0,4	0,6	0,8
1	pH-Wert	3,52	3,50	3,65	3,67	3,69
	Leitfähigkeit	2020	1950	2210	2270	2320
	Gesamtsäure g/l	4,4	3,9	4,2	4,2	4,2
	Weinsäure g/l	2,0	1,5	1,9	1,9	1,9
	Kalium mg/l	2000	1850	1980	2100	2190
	Calcium mg/l	79	79	35	18	9
2	pH-Wert	3,43	3,39	3,61	3,63	3,64
	Leitfähigkeit	2670	2440	2900	2960	3020
	Gesamtsäure g/l	8,0	7,6	7,8	7,7	7,8
	Weinsäure g/l	2,1	1,5	2,0	1,9	1,9
	Kalium mg/l	1800	1710	2130	2130	2160
	Calcium mg/l	92	90	35	24	9
3	pH-Wert	3,54	3,50	3,62	3,62	3,64
	Leitfähigkeit	2800	2680	2980	3200	3250
	Gesamtsäure g/l	6,4	6,0	6,4	5,3	6,3
	Weinsäure g/l	1,9	1,5	1,8	1,8	1,7
	Kalium mg/l	1390	1190	1590	1660	1840
	Calcium mg/l	74	72	32	17	10
4	pH-Wert	3,25	3,22	3,27	3,29	3,30
	Leitfähigkeit	2860	2710	2920	3000	3060
	Gesamtsäure g/l	10,3	9,8	10,3	10,3	10,3
	Weinsäure g/l	1,9	1,4	1,9	1,9	1,7
	Kalium mg/l	1200	1080	1310	1490	1540
	Calcium mg/l	156	150	87	71	59
5	pH-Wert	3,59	3,55	3,63	3,65	3,66
	Leitfähigkeit	2140	1980	2170	2210	2270
	Gesamtsäure g/l	5,4	4,9	5,4	5,4	5,4
	Weinsäure g/l	1,3	1,0	1,3	1,2	1,2
	Kalium mg/l	1310	1220	1450	1530	1600
	Calcium mg/l	128	125	48	21	15

Die Tabelle zeigt, daß in fünf untersuchten Proben (Wein) sich erwartungsgemäß der pH-Wert nach Zugabe des Kontaktweinsteines mit oder ohne Zusatz von Dikalium-DL-Tartrat ändert; Kontaktweinstein erniedrigt ihn, während zusätzlich gegebenes Dikalium-DL-Tartrat ihn erhöht. Die Leitfähigkeit sinkt ebenfalls bei alleiniger Gabe von Kontaktweinstein; erhöht sich bei zusätzlicher Gabe von Dikalium-DL-Tartrat. Der Gehalt an Gesamtsäure nimmt bei der Behandlung mit Kontaktweinstein ab; bei zusätzlichem Einbringen von Dikalium-DL-Tartrat ist die Abnahme wesentlich geringer oder ändert sich praktisch nicht. Das Gleiche gilt für den Gehalt an Weinsäure. Der Gehalt an Kalium erniedrigt sich bei der Behandlung des Weines mit Kontaktweinstein, erhöht sich aber je nach Menge des zugesetzten Dikalium-DL-Tartrates. Während sich die Menge des Calciums durch den Zusatz von Kontaktweinstein praktisch nicht ändert, nimmt sie bei zusätzlicher Gabe von Dikalium-DL-Tartrat aber erheblich ab.

Überraschenderweise zeigt sich, daß die mit Kontaktweinstein und Dikalium-DL-Tartrat behandelten Weine auch nach Erhöhung des Alkoholgehaltes trotz erhöhten Kaliumgehaltes bei Kühlung keine Neigung zur erneuten Abscheidung von Kristallen zeigen.

5

PATENTANSPRÜCHE

10

15

1. Verfahren zur Stabilisierung von Traubenmost, Wein und Sekt gegen kristalline Ausscheidungen, wobei diesen Produkten bei der Herstellung zur Beschleunigung des Kristallwachstums Impfkristalle in Form von Kaliumhydrogentartrat zugegeben werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß neben Kaliumhydrogentartrat auch Dikalium-DL-Tartrat zugegeben wird, wodurch die die Auskristallisation von Kaliumhydrogentartrat hemmenden Calciumionen in Form von Calciumtartrat ausgefällt werden.

20

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß einem instabilen Wein 4 g/l Kaliumhydrogentartrat und mindestens 0,25 g/l Dikalium-DL-Tartrat zugegeben werden.

25

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß einem instabilen Wein 4 g/l Kaliumhydrogentartrat und maximal 1 g/l Dikalium-DL-Tartrat zugegeben werden.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Wein vor Zugabe der Impfkristalle gekühlt wird.

30

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Wein nach Zugabe der Impfkristalle 2 Stunden gekühlt gelagert wird.

35

6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der größte Teil der ausgefallten Kristalle mit Hilfe von Hydrozyklonen abgetrennt wird und die abgeschiedenen Kristalle dem neu zu stabilisierenden Wein wieder zugeführt werden.

40

7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß 80 % der ausgefallten Kristalle für eine neue Stabilisierung verwendet werden und gleichzeitig 0,25 g/l bis 1 g/l Dikalium-DL-Tartrat dem Wein zugegeben werden.

8. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Wein zur Abscheidung der vom Hydrozyklon nicht erfaßten Kristalle mit Hilfe von Separatoren poliert wird.

Hiezu 1 Blatt Zeichnung

