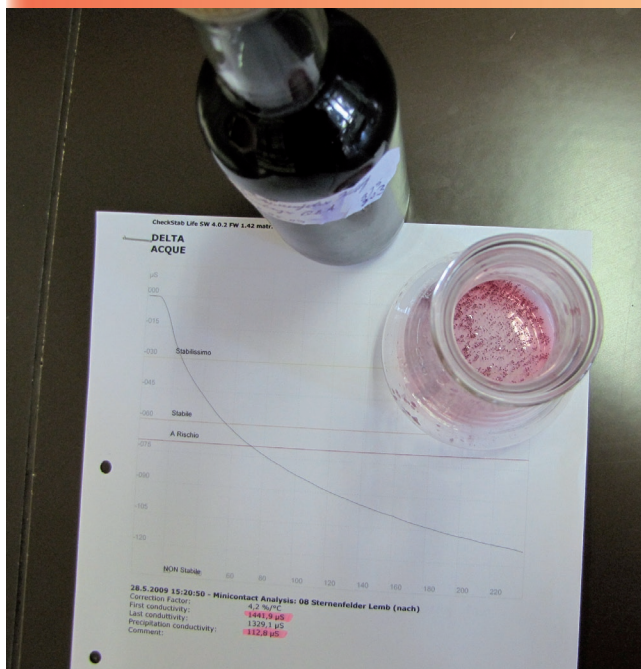


Checkstab – automatisiertes Messen der Weinstein (In)-Stabilität

Dem Weinstein auf den Fersen



Kristalle im Wein sind weder schädlich noch ein Zeichen mangelnder Qualität, sie werden jedoch von Konsumenten als Fehler angesehen und beanstandet. Deshalb ist die Kellerwirtschaft gezwungen die Weine vor der Abfüllung gegen Kristallausfall zu stabilisieren, um einen Ausfall auf den Flaschen zu vermeiden. Da die Kristallstabilisierung zum Teil recht aufwändig ist, Kosten verursacht, den Wein belastet und durch die Stabilisierung wertvolle Inhaltsstoffe verloren gehen, ist man

stets auf der Suche nach neuen Verfahren und Analysenmethoden um diese Verluste vermeiden zu können. Sandra Becker, Hochschule Furtwangen University, Kurt Ungar, Württembergische Weingärtner-Zentralgenossenschaft e. G., Möglingen und Dr. Oliver Schmidt, Staatliche Lehr- und Versuchsanstalt für Wein- und Obstbau Weinsberg, berichten über ein gemeinsames Projekt zur Kristallstabilisierung.

In Zusammenarbeit mit Dr. Oliver Schmidt von der Staatlichen Lehr- und Versuchsanstalt Weinsberg hat die Württembergische Weingärtner-Zentralgenossenschaft e. G. Möglingen (WZG) ein Projekt zur Kristallstabilisierung durchgeführt. Die Ziele des Projektes waren

- die Kristall-Instabilität von über 300 füllfertigen Weine zu untersuchen und aufgrund der Resultate der Messung die optimal geeignete Stabilisierungsmethode zu ermitteln
- die praktische Überprüfung der Alltags-tauglichkeit des Analysengeräts Typ Checkstab Life der Firma DeltaAque. Des Weiteren überprüften die Autoren die Implementierung des Checkstab-Messverfahrens in ein Weinlabor.

Kristalle

Die im Wein vorkommenden Kristalle sind üblicherweise Salze der Weinsäure, sogenannte Tartrate. Davon ist der *echte Weinstein* das am häufigsten vorzufindende Kristall. *Echter Weinstein* ist das saure Kaliumsalz der L+- Weinsäure, auch Kaliumhydrogentartrat (KHT) genannt. Daneben kann auch Calcium Kristalle mit der Weinsäure bilden, das sogenannte Calciumtartrat (CaT). Dieses Salz ist jedoch nur dann in größeren Mengen vorhan-

den, wenn zum Beispiel mit kohlensaurem Kalk (CaCO₃) entsäuert wurde.

Kristallbildung

Die Kristallbildung verläuft abhängig von bestimmten Bedingungen über mehrere Wochen und kann in drei Phasen unterteilt werden. Der Kristallisationsprozess beginnt zunächst mit der Keimbildung. Anschließend wachsen die Kristalle gleichmäßig aufgrund elektrostatischer Anziehungskräfte an. Danach folgt ein verstärktes Wachstum an den Kristallecken. Hat das Kristall eine bestimmte Größe erreicht, fällt es aus.

Einflussgrößen auf die Weinsteinausscheidung

Die Weinsteinausscheidung hängt in erster Linie vom Gehalt an Weinsäure und Kalium/ Calcium ab. Extrem großen Einfluss haben danach natürlich die Temperatur und der Alkoholgehalt. Nachgeordnet aber manchmal vor allem bei sehr verzögerter Kristallauscheidung von großer Bedeutung sind der pH-Wert und besonders der Kolloidgehalt.

Wie bereits erwähnt kann die Kristallisation sehr langsam verlaufen, sodass das Löslichkeitsgleichgewicht und somit die Stabilität erst nach Monate langer Lagerung erreicht

wird. Da die Nachfrage nach Jungwein stetig steigt, müssen Weine meist vor Erreichen des Löslichkeitsgleichgewichts abgefüllt werden. Damit die Weine keinen Weinstein ausfall auf den Flaschen zeigen, müssen sie vor ihrer Abfüllung stabilisiert werden. Zwei der gängigsten Stabilisierungsverfahren sind das Kälte-Kontakt-Verfahren oder der Zusatz von Protektorkolloiden (zum Beispiel Metaweinsäure).

Kälte-Kontakt-Verfahren – optimal bei sehr großer Instabilität

Bei diesem Verfahren wird der Wein auf zirka 0° C gekühlt. Durch die Temperaturabnahme liegt eine Übersättigung an Weinstein im Wein vor, da die Löslichkeit durch die Temperaturabnahme sinkt. Trotz dieser Übersättigung findet jedoch häufig noch keine Kristallisation statt. Diese wird durch den Zusatz von Impfkristallen erzwungen. Üblicherweise werden deshalb dem gekühlten Wein ungefähr 4 g/l Kontaktweinstein zugesetzt. Nach etwa zwei bis vier Stunden hat sich der überschüssige Weinstein an den Impfkristallen angelagert. Während dem Verfahren muss ständig gerührt werden, damit die Impfkristalle in Schwebelage gehalten werden. Die Impfkristalle werden anschließend in der Kälte abgetrennt und wieder aufbereitet, dadurch können sie mehrmals verwendet werden.

Das Kälte-Kontakt-Verfahren ist energie- und kostenintensiv. Es werden immer wertgebende Inhaltsstoffe aus dem Wein entfernt. ABER: Es führt bei richtiger Anwendung zu absolut stabilen Weinen!

Zusatz von Protektorkolloiden – optimal bei geringer Übersättigung

Eine weitere Möglichkeit Weine zu stabilisieren ist der Zusatz von Protektorkolloiden. Solche Kolloide sind die Metaweinsäure und auch die Carboxymethylcellulose (CMC). Werden Protektorkolloide einem Wein zudosiert, führt dies zu einer Blockierung der Kristallbildung, da sie die Entstehung von Mikrokristallen beziehungsweise das weitere Wachstum bestehender Mikrokristalle verhindert. Die Metaweinsäure hat nur eine begrenzte Schutzdauer die von der Lagertemperatur des Weines abhängt (etwa neun bis zwölf

Tab. 1: Einteilung der Abnahme der Leitfähigkeit innerhalb von 4 Minuten*

	Weißwein	Weißherbst, Rotwein
stabil	< 30 µS	< 50 µS
bedingt instabil	31 – 60 µS	51 – 70 µS
instabil	> 60 µS	> 70 µS

*in unterschiedliche Stabilitätsbeurteilungen

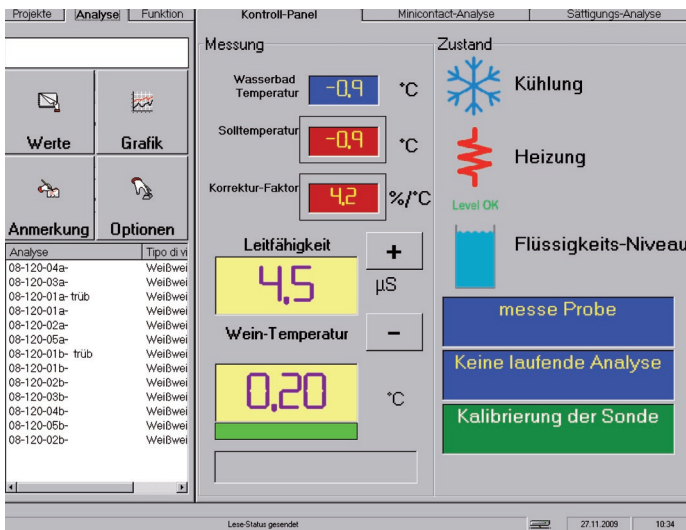


Abb. 1: Screenshot vom Startbildschirm = Kontroll-Panel, links unten im Bild sind die gespeicherten Daten von bereits gemessenen Weinen abrufbar.

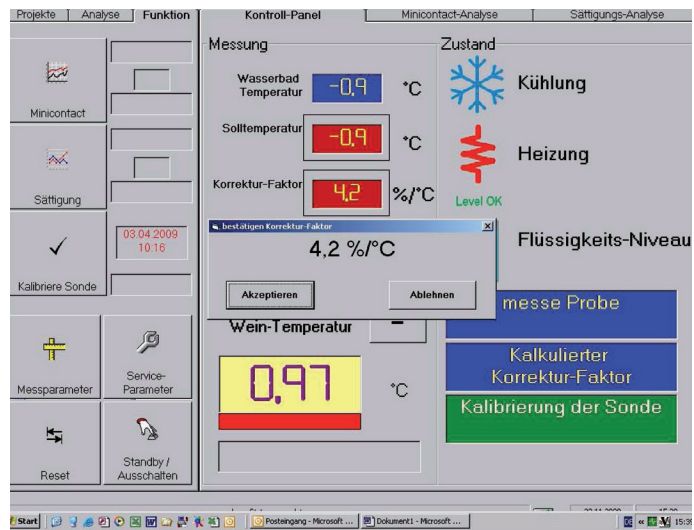


Abb. 2: Screenshot vom Bildschirm mit der Angabe der automatisch ermittelten Korrekturfaktors (Änderung der elektrischen Leitfähigkeit (µS) in % pro °C).

Monate bei kühler Lagerung unter 15° C). Bei höheren Temperaturen kann die Metaweinsäure sogar schon früher wieder in Weinsäure zerfallen, dadurch verkürzt sich zusätzlich die Wirkungsdauer. Die CMC ist seit August 2009 für die Stabilisierung gegen Weinsteinausscheidungen zugelassen. In Kürze werden umfangreiche Ergebnisse in einem andern Artikel vorgestellt.

(In-)Stabilität messen – mit CheckStab

Als Methoden für die Ermittlung der In-Stabilität kommen unter anderem das Mini-Kontakt-Verfahren sowie die Ermittlung der Sättigungstemperatur in Frage. Das Analysengerät CheckStab von DeltaAcque ermittelt diese Analysengrößen nahezu vollautomatisch (<http://www.checkstab.com>). Im vorliegenden Projekt wurde vor allem das Mini-Kontaktverfahren angewendet.

Die Ziele waren einerseits die Einteilung der Weine in den Grad der Instabilität. Weine mit geringer Übersättigung an Weinstein sollten kostengünstig und ohne Risiko mit Metaweinsäure stabilisiert werden. Weine mit großen Mengen an gelöstem Weinstein (hohe Übersättigung) müssen dann mit dem aufwändigen Kälte-Kontakt-Verfahren stabilisiert werden.

Es kann schon hier ausgesagt werden, dass das Checkstab (Hersteller DeltaAcque) eine zuverlässige Aussage in Hinsicht auf die Kristallstabilität lieferte.

Messprinzip von Checkstab

Die Messung erfolgt bei diesem Gerät nicht nach einer gänzlichen neuen Methode, sondern nach dem bekannten Minikontaktverfahren.

Dabei wird der zu untersuchende Wein zunächst auf 0° C heruntergekühlt. Anschließend wird zirka 1 g/100 ml Kontaktweinstein bei Weißwein und 2 g/100 ml bei Rotwein/Weißherbst (Kaliumhydrogentartrat) automatisch zudosiert. Durch die Zugabe ist der gekühlte Wein so stark übersättigt, dass eine

sofortige Kristallisation stattfindet. Dieser Ausfall führt zur Minderung der Konzentrationen von Kalium und Weinsäure im Wein und somit zur Abnahme der Leitfähigkeit. Je instabiler ein Wein ist desto größer ist der Rückgang der Leitfähigkeit.

Nach Zugabe des Kontaktweinsteins wird beim Schnellverfahren während vier Minuten die Leitfähigkeitsabnahme mittels einer Pt-Elektrode gemessen.

Die Analysen werden vollautomatisch durchgeführt und dokumentiert. Dadurch ist gewährleistet, dass die Bedingungen der Analyse exakt eingehalten werden und reproduzierbar sind:

- Temperaturen werden auf ±0,3° C eingehalten
- Automatische Temperaturkompensation
- Automatische Dosierung des Kontaktweinsteins und zeitnahen Start der Leitfähigkeitsmessung
- Regelmäßige Überprüfung der Elektrode
- Archivierung der Daten in eine Datenbank (Abb. 1)
- graphische Darstellung des Verlaufs der Leitfähigkeit (Abb. 4)

Die Abnahme der Leitfähigkeit wird bei Checkstab in drei Kategorien unterteilt: Diese

Bereiche geben an, ob ein Wein stabil, bedingt instabil oder instabil ist. Dabei wird zwischen Weißwein und Rotwein differenziert. Für Weißherbst gelten die gleichen Grenzwerte wie für Rotwein. Jeder Anwender ist in der Lage diese aus Erfahrungswerten resultierenden Grenzen frei zu definieren.

Grafische Darstellung der Ergebnisse

Der Verlauf der Leitfähigkeit wird anschaulich in einer Grafik dargestellt und dauerhaft in einer Datenbank abgelegt. Zusätzlich wird die µS-Differenz Leitfähigkeitsmessung ausgegeben.

Die Abbildung 4 zeigt das Analyseergebnis eines Weines vor (untere Linie) und nach der Stabilisierung (obere Kurve) mittels Kältekontakt-Verfahren. Der Wein vor der Stabilisierung hatte eine Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit von 116 µS und danach nur noch 8 µS innerhalb von vier Minuten.

Aus dem Archiv können beliebig viele Datensätze aufgerufen und so verglichen werden.

Die Messung über vier Minuten ist das Kurzzeitverfahren. Bei problematischen Weinen kann ein Langzeitverfahren durchgeführt werden. Hierbei wird über einen Zeitraum von einer halben bis zu vier Stunden (oder

Abb. 3: Checkstab-Ausrüstung im Weinlabor (v.l.n.r.: Drucker, Checkstab Analysengerät, Laptop mit Checkstab software).



Fotos: Schmidt

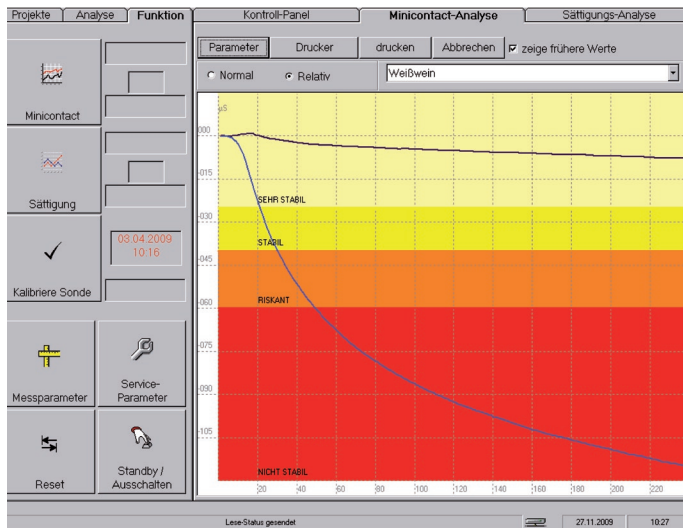


Abb. 4: Grafisches Analyseergebnis einer Checkstab-Analyse von einem Wein vor der Kristallstabilisierung (untere Linie) und nach der Stabilisierung (obere Linie).

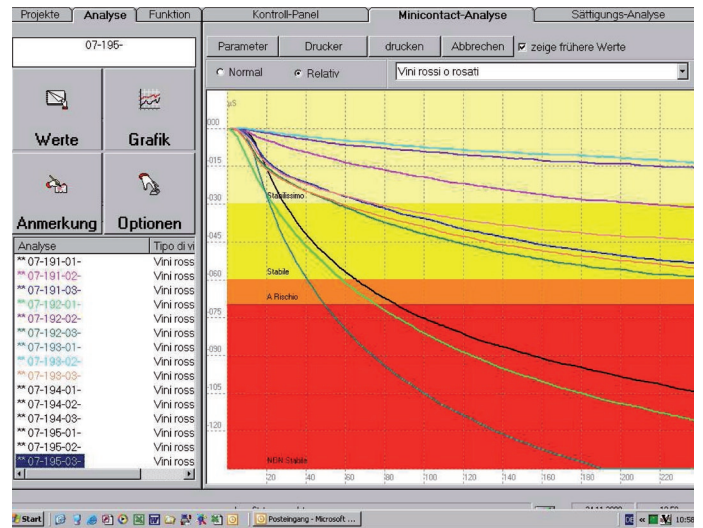


Abb. 5: Mehrere Analyseergebnisse durch Doppelclick ausgewählt und im gleichen Fenster dargestellt (Sprachauswahl der Software Deutsch, Englisch oder Italienisch).

auch länger) die Leitfähigkeitsabnahme gemessen. Während dieser Zeit kann am Bildschirm der Verlauf der Leitfähigkeits-Abnahme mitverfolgt werden. Darüber hinaus kann mit diesem Gerät die Sättigungstemperatur gemessen werden, auf die aber in diesem Artikel nicht eingegangen wird.

Projekt-Überblick – Ergebnisse mit Checkstab

Zunächst ist es wichtig anzumerken, dass in der Württembergischen Weingärtner-Zentralgenossenschaft e. G. aus Gründen der Logistik und wegen der absoluten Stabilität bei allen Weinen das Kälte-Kontakt-Verfahren durchgeführt wurde. Dadurch werden zwar auch einige stabile Weine behandelt, aber es passiert nicht, dass ein instabiler Wein mit Risiko abgefüllt wird. Dies bringt höhere Kosten und belastet die weitgehend stabilen Weine unnötigerweise. Das hier vorgestellte Projekt sollte dies ändern.

Insgesamt wurden mit Checkstab 369 abzufüllende Weine untersucht, davon 181 Rotweine, 150 Weißweine, 38 Weißherbste. Da jeweils von einem Wein eine Probe vor dem Kälte-Kontakt-Verfahren und eine danach untersucht wurden, ergibt sich daraus eine Gesamtprobenanzahl von 738.

Kristallstabilität vor dem Kälte-Kontakt-Verfahren

Bei den abzufüllenden Rotweinen, die vor dem Kälte-Kontakt-Verfahren untersucht worden waren, zeigte sich, dass die Mehrheit (83 %) instabil war und stabilisiert werden musste. Bei den restlichen 17 % der Rotweine hätte wegen der geringen Übersättigung (=Neigung zur Kristallbildung) eine Stabilisierung mit Metaweinsäure ausgereicht.

Zählt man die Stabilitätszustände bedingt instabil und stabil von Weißwein und Weißherbst zusammen, kommt man zu dem Ergebnis, dass 25 % der Weißweine und 37 % der Weißherbste bereits vor dem Kälteverfahren stabil beziehungsweise bedingt stabil waren.

Für diese Weine wäre die Stabilisierung mit Metaweinsäure ausreichend gewesen und das Kälte-Kontakt-Verfahren war ohne technische Not angewendet worden.

Kristallstabilität nach dem Kälte-Kontakt-Verfahren

Die Analyseergebnisse der Proben nach dem Kälte-Kontakt-Verfahren ergaben, dass von den insgesamt untersuchten Weißweinen 99 % und von den Weißherbsten 97 % stabil waren. Das Kälte-Kontaktverfahren hat demnach bei den Weinarten Weißwein und Weißherbst gut funktioniert – diese Weine werden sicherlich keinen Weinstein ausscheiden!

Überraschender Weise waren von den Rotweinen nach der Anwendung des Kälte-Kontakt-Verfahrens nur 73 % stabil! Dies ist ein deutlicher Beleg dafür, dass Rotweine meist wesentlich schlechter zu stabilisieren sind als Weißweine! Eine Erklärung hierfür sind die im Rotwein enthaltenen Kolloide, welche das Wachsen und Ausfallen der Kristallkeime während des Kälte-Kontakt-Verfahrens behindern beziehungsweise verlangsamen. Dadurch verzögert sich der Kristallausfall und einige Rotweine bleiben bei den üblichen zwei bis vier Stunden Stabilisierungsdauer instabil. Für Rotweine kann man daher ableiten, dass das Kälte-Kontaktverfahren länger erfolgen muss im Vergleich zu Weißweinen. Dies gilt auch für andere kolloidreiche Weißweine wie nach Botrytisbefall.

Die über das CheckStab-Gerät ermittelten Rotweine mit Instabilität selbst nach dem Käl-

te-Kontakt-Verfahren können dann entweder nochmals kontaktet oder mit Metaweinsäure abgefüllt werden.

Zusätzliche Stabilitätskontrolle

Um die Aussagekraft von Checkstab zu überprüfen und zu bestätigen wurden zusätzlich die gesamten Proben mit dem Kühltruhentest untersucht.

Beim Kühltruhentest wurde die Probe zunächst um 1 Vol. % Alkohol erhöht und anschließend für zehn Tage bei einer Temperatur von zirka -4° C gelagert. Anschließend erfolgte eine visuelle Prüfung ob, und wenn ja, wie viel Weinstein ausgefallen war. Bei einem Ausfall wurde die Menge nach den Kriterien in Tabelle 2 bewertet (es wurden nur Proben nach dem Kälte-Kontaktverfahren geprüft!).

Klassische Analysen-Methoden versus Checkstab-Ergebnissen

Insgesamt konnten bei 20 Rotweinen eine Kristallausscheidung (11 % der Rotweine) festgestellt werden, von den Weißherbsten dagegen nur bei einem Wein (2,7 % der Weißherbste). Bei den Weißweinen fiel nach dem Kälte-Kontakt-Verfahren kein Weinstein mehr aus.

Betrachtet man zu den ausgefallenen Proben jeweils die einzelnen Rebsorten, zeigte vor allem Lemberger einen erhöhten Anteil an Kristallbildung. Auch bei Schwarzriesling, Rotwein, Samtrot, Trollinger und Spätburgunder konnten solche Tendenzen festgestellt werden.

Beim Vergleich der Ergebnisse von Checkstab und dem Kühltruhentest zeigte sich, dass die ermittelte Leitfähigkeitsabnahme sehr gut mit den bonitierten Mengen an tatsächlich ausgefallenem Weinstein übereinstimmt. Dabei korrelierten vor allem die Häufigkeiten der Instabilitäten der einzelnen Sorten sehr gut miteinander, da bei Checkstab ebenfalls die Lemberger mehrheitlich als instabil identifiziert wurden.

Tab. 2: Bewertung des Weinsteinausfalls	
6	sehr starker Ausfall
4	starker Ausfall
2	deutlicher Ausfall
1	leichter Ausfall
0	kein Ausfall

Tab. 3: Gegenüberstellung der Weine mit Weinsteinausfall nach Kaltlagerung und der Abfall der Leitfähigkeit (Minikontaktanalyse) mit Checkstab

Weinsorte	Bewertung des Weinsteinausfalls nach Kaltlagerung mit Noten (siehe Tabelle 2)	durchschnittliche μS -Abnahme mit Checkstab vor Stabilisierung	Anzahl Weine
Rotwein Cuvee	4	102,4 μS	2
Schwarzriesling	3,3	83,5 μS	3
Lemberger	3,1	70,0 μS	7
Trollinger	3	81,8 μS	2
Samtrot	3	83,3 μS	2
Weißherbst	2	42,6 μS	1
Spätburgunder	2	63,3 μS	2
Acolon	1	34,2 μS	1

Verlust an Inhaltsstoffen durch das Kälte-Kontakt-Verfahren

Um eine Aussage darüber zu bekommen, wie viel Inhaltsstoffe eines Weines durch das Kälte-Kontakt-Verfahren verloren gehen, wurde zusätzlich von jedem Wein eine Vollanalyse angefertigt. Die meisten wertgebenden Inhaltsstoffe werden durch die Weinstabilisierung nicht verändert. Im Folgenden werden daher nur die Parameter mit einer deutlichen Veränderung aufgezeigt.

Durchschnittlich war über alle Weinarten ein Verlust an zuckerfreiem Extrakt von 1 g/l zu verzeichnen, was einer Abnahme von durchschnittlich 4,9 % entspricht.

Vergleicht man die einzelnen Weinarten bezüglich der Extraktabnahme, fällt auf, dass besonders Weißherbste an Extrakt verloren haben. Zu der Extraktabnahme wurde zusätzlich die Dichte betrachtet, welche das gleiche Ergebnis ergab und somit bestätigte. Dieser Verlust ist vor allem auf den Weinsäure- und Kaliumausfall während des Kälte-Kontakt-Verfahrens zurückzuführen. Diese Feststellung korreliert mit den analytisch ermittelten Verlusten an Weinsäure- und an titrierbarer Gesamtsäure.

Die Abnahme an titrierbarer Gesamtsäure lag bei durchschnittlich 0,35 g/l, die der Weinsäure bei durchschnittlich 0,73 g/l.

Der pH-Wert ändert sich durch das Kontaktverfahren nicht.

Kälte-Kontakt-Verfahren = Farbverlust bei Rotwein!

Durch die Anwendung der Kältestabilisierung konnte ein deutlicher Farbverlust von durchschnittlich 16 % bei Rotweinen ermittelt werden. Betrachtet man die Abnahme nach Rebsorte differenziert, ergibt sich Tabelle 5:

Je nach Rebsorte ergaben sich sehr deutliche Farbverluste zwischen 6,5 und 25,9 %. Besonders bemerkenswert sind die hohen Farbverluste bei Spätburgunder und Trollinger. Diese Rebsorten haben meist keine tiefdunkle Farbe und der Verlust von rund 20 % an Farbtintensität durch das Kälte-Kontakt-Verfahren schmerzt. Ein Acolon oder Dorn-

felder ist in der Regel so dunkel, dass ein vergleichbarer Farbrückgang nicht besonders in Gewicht fällt.

Fazit oder Message for a bottle [without crystals]

Die Messung mit dem Checkstab Analysengerät erwies sich als sehr einfach und zuverlässig. Es lässt sich sehr gut in die Routine eines Weinlabors integrieren. Viel wichtiger jedoch ist die Tatsache, dass aussagekräftige Ergebnisse in Hinsicht auf Instabilität beziehungsweise Stabilität für Kaliumhydrogentartrat in kurzer Zeit ermittelt werden können. Die erhaltenen Analysenergebnisse mit Checkstab stimmten sehr gut mit den anderen Methoden zum Beispiel Kühltruhentest überein!

Die Analysenergebnisse werden numerisch und auch als Grafik anschaulich dargestellt. Dies ermöglicht eine leichte Interpretation der Ergebnisse.

Besonders positiv ist, dass eine Analyse beim Kurzzeitverfahren nur ungefähr 15 min dauert. Darüber hinaus kann bei Grenzfällen zusätzlich ein Langzeitverfahren durchgeführt werden. Dieses ist bei nicht eindeutig stabilen Weinen sehr nützlich. Man verfolgt dann über einen längeren Zeitraum die Entwicklung der Leitfähigkeitsabnahme. Das Langzeitverfahren kann von einer halben bis zu vier Stunden (oder länger) angewendet werden.

Der größte wirtschaftliche Nutzen des Gerätes liegt darin, dass man sehr zuverlässig den Grad der Instabilität messen und gezielt Aufwand und Kosten für die Kristallstabilisierung steuern kann. Es ist möglich vor der Stabilisierung zu beurteilen, ob zum Beispiel das Kälte-Kontakt-Verfahren angewendet wird oder ob der Zusatz von Protektorkolloiden wie Metaweinsäure ausreicht. Durch diese Option spart man viel Geld, die Tortur des Kälte-Kontakt-Verfahrens bleibt den Weinen erspart und wertvolle Inhaltsstoffe werden geschont. Auch der Farbverlust durch das Kälte-Kontakt-Verfahren bei Rotwein entfällt (gemessene Farbabnahmen zwischen 6 und 25 %!).

Abschließend ist zu sagen, dass das Analysengerät Checkstab den hohen Erwartungen gerecht wurde und sich für die Beurteilung der Stabilität auf echten Weinstein (KHT) bewährt hat.

Tab. 4: Durchschnittliche Abnahme an zuckerfreiem Extrakt

Weinart	zuckerfreier Extrakt vor Stabilisierung	zuckerfreier Extrakt nach Stabilisierung	prozentuale Abnahme
Rotwein	20,2 g/l	19,3 g/l	4,5 %
Weißherbst	20,0 g/l	18,8 g/l	6,0 %
Weißwein	18,9 g/l	18,1 g/l	4,2 %
Durchschnitt	19,7 g/l	18,7 g/l	4,9 %

Tab. 5: Farbverluste der Rotweine durch die Anwendung des Kälte-Kontakt-Verfahrens

Rebsorten	Anzahl Weine	Verlust an Farbtintensität	Farbabnahme in Prozent (%)
Spätburgunder	6	0,7	25,9
Pinot Meunier	1	0,5	20,9
Trollinger	56	0,4	18,6
Zweigelt	1	1,2	18,0
Acolon	3	1,3	16,3
Lemberger	23	0,6	14,5
Rotwein	12	0,6	13,5
Schwarzriesling	24	0,3	12,9
Samtrot	8	0,3	12,5
Dornfelder	2	0,6	6,5
Gesamt	136	-	-
Durchschnitt	-	0,5	16,0