

Stabilisierung von unechtem Weinstein (Calciumtartrat) mittels Kaliumpolyaspartat im Vergleich zur Stabilisierung mit Metaweinsäure und Carboxymethylcellulose in österreichischen Weiß- und Rotweinen

Christian Philipp, Mario Strauss, Nikolaus Schlögl und Reinhard Eder

Email: christian.philipp@weinobst.at

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, das Problem einer aus der Praxis bekannten Calciumtartrat-Präzipitation bei der Weinsteinstabilisierung mit Kaliumpolyaspartat (KPA) aufzuzeigen und einige für die önologische Praxis relevante Gegenmaßnahmen zu evaluieren. Dabei erfolgte die Auswertung der Gegenmaßnahmen (verzögerte Abfüllung und gestaffelte Gabe von KPA) nach Zusatz von Calcium und L-Weinsäure. Verwendet wurden ein Weißes Gemisch (Jahrgang 2018) und ein Rotweincuvée (Jahrgang 2017), bei welchen durch die Zugabe von L-Weinsäure und Calcium eine für herkömmliche Weine übertrieben hohe chemische Weinsteininstabilität induziert wurde. Die Proben wurden bei einer Lagerungstemperatur von 2 °C und 20 °C aufbewahrt und der Weinsteinausfall in dreimonatigen Intervallen über eine Lagerperiode von 12 Monaten gravimetrisch bestimmt. Die Daten wurden mittels eines verallgemeinerten linearen Modells auf signifikante Einflüsse der Faktoren Weintyp, Lagertemperatur, Zusatz von Weinsäure und Calcium auf die unterschiedlichen Behandlungsvarianten (keine Behandlung, Metaweinsäure, Carboxymethylcellulose (CMC), KPA-volle Aufwandmenge, KPA-halbe Aufwandmenge; verzögerte Abfüllung, gestaffelte Gabe von Kaliumpolyaspartat) untersucht. Die Studie bestätigt, dass das Kaliumpolyaspartat eine geringe Stabilität gegenüber Calciumtartrat aufweist. Metaweinsäure konnte den höchst instabilen Bedingungen, welche durch Calciumzugabe ausgelöst wurden, nur bei kühler Lagertemperatur (2 °C) für kurze Zeit (< 6 Monate) standhalten, danach brach das System völlig zusammen und der Wein wies mehr Niederschlag als die Null-Variante auf. CMC und Kaliumpolyaspartat dürften die gleiche stabilisierende Wirkung gegenüber Calciumtartrat aufweisen, allerdings zeigte sich, dass beim Kaliumpolyaspartat die Aufwandmenge entscheidend ist. Hinsichtlich der Evaluierung der Strategien der verzögerten oder gestaffelten Gabe von Kaliumpolyaspartat ist festzuhalten, dass durch diese der Ausfall von Weinstein nur verringert, aber nicht vollständig stabilisiert werden konnte. Diesbezüglich sind weitere Untersuchungen notwendig. Versuche, in welchen Metaweinsäure und KPA in Kombination eingesetzt werden, sollten auch forciert werden.

Schlagerwörter: Calciumtartrat, Kaliumpolyaspartat, Metaweinsäure, Carboxymethylcellulose, Additive Verfahren

Abstract

The aim of this study was to demonstrate the problem of calcium tartrate precipitation during tartrate stabilization with potassium polyaspartate (KPA), which is known from practical experience, and to evaluate some relevant oenological prevention procedures. In this context, the evaluation of the counter-control measures (delayed bottling and staggered addition of potassium polyaspartate) after addition of calcium and L-tartaric acid was carried out. A white blend (vintage 2018) and a red blend (vintage 2017) were used, in which the additions of L-tartaric acid and calcium induced chemical tartaric instability that was excessive in comparison to conventional wines. Samples were kept at a storage temperature of 2 °C and 20 °C, and tartrate precipitation was determined gravimetrically at three-month intervals over a 12-month storage period. The data were analysed using a generalized linear model for significant influences of the factors wine type, storage temperature, addition of tartaric acid and calcium, and the different treatment options (no treatment, metatartaric acid, carboxymethylcellulose, KPA-full application rate, KPA-half application rate; delayed bottling, staggered application of potassium polyaspartate). The study confirmed that potassium polyaspartate exhibited instability to calcium tartrate. Metatartaric acid could withstand the highly unstable conditions induced by calcium addition only at cool storage temperature (2 °C) for a short time (< 6 months), after which the system broke down completely and the wine showed more precipitation than the zero variant. CMC and potassium polyaspartate are expected to have the same stability to calcium tartrate, but it was found that for

potassium polyaspartate the application rate is crucial. With regard to the evaluation of the strategies of delayed or staggered application of potassium polyaspartate, it should be noted that these only reduced the tartrate but did not stabilize it completely. Further studies are needed in this regard. Trials in which metatartaric acid and KPA are used in combination should also be conducted.

Einleitung

Das kristalline Depot in Flaschenweinen zählt auch heute noch zu einem der wesentlichsten Probleme in der önologischen Praxis. Dieses Depot, welches als Weinstein bezeichnet wird, besteht vorwiegend aus Kaliumhydrogentartrat (KHT) und zu einem kleinen Teil aus Calciumtartrat (CaT) (CLARK, FUGELANG & GUMP, 1988). Während das Kaliumhydrogentartrat bereits sehr ausgiebig erforscht wurde, so ist zur Kinetik der Calciumtartrat (CaT)-Kristallisation nur wenig wissenschaftliche Literatur verfügbar (DUNSFORD & BOULTON, 1981). Zu finden sind Studien, welche sich mit der Löslichkeit, der Stabilität, der Ausfällung und der CaT-Reduktion befassen (BERG & KEEFER, 1959; CLARK, FUGELANG & GUMP, 1988; DE SOTO & YAMADA, 1963; MAURER, 1977; PILONE & BERG, 1965; SUDRAUD & CAYE, 1983). Die Löslichkeit von CaT wird vom Ethanolgehalt, pH-Wert, Temperatur, Kationen, Anionen und Proteinen moduliert (CLARK, FUGELANG & GUMP, 1988). Bezüglich der Ethanolkonzentration und deren Einfluss auf die CaT-Kristallisation wird in der Literatur angegeben, dass der Ethanolgehalt das Löslichkeitsprodukt des CaT verringert und die Präzipitationsgeschwindigkeit erhöht (MCKINNON et al., 1995; ABGUÉGUEN & BOULTON, 1993). Das (L+)-CaT (Summenformel: $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{H}_2\text{O}$, Molare Masse = 260 g/mol) besitzt mit einer Löslichkeit von 0,16 g/L in einem 10 % Ethanol-Wasser-Gemisch das niedrigste Löslichkeitsprodukt im Wein. Dies stellt bzgl. der Flaschenweinbereitung ein besorgniserregenderes Problem dar, da es im direkten Vergleich zum KHT, welches besser löslich ist, nur sehr langsam und zumeist nicht im Jungweinstadium, sondern erst nach der Abfüllung auskristallisiert (ABGUÉGUEN & BOULTON, 1993). In den Ergebnissen von DE SOTO & WARKENTIN (1956) wurde ein Zeitraum von 90 Tagen genannt, bis sich das CaT-Gleichgewicht einstellt und eine Stabilität gegeben ist. Ein Calciumeintrag im Wein kann auf mehrere Arten erfolgen: einerseits durch die Entsäuerung mittels Calciumcarbonat, und andererseits durch die Zugabe von calcium-haltigen Bentoniten (ABGUÉGUEN & BOULTON, 1993). Da es sich bei der

im Wein vorhandenen Weinsäure um eine zweiwertige Säure handelt, gibt es aufgrund der verschiedenen Dissoziationsstufen verschiedene Gleichgewichte hinsichtlich des Ausfalls von KHT und CaT (LASANTA & GÓMEZ, 2012). Gewisse pH-Bedingungen können bewirken, dass die Weinsäure vollständig in ihre zweifach deprotonierte Form (T^{2-}) dissoziiert, wodurch die Bildung von CaT stark forciert wird. Bei den herkömmlichen pH-Werten von Weinen liegt die Weinsäure entweder in ihrer vollständig protonierten Form (H_2T) oder als einwertig negativ geladenes Hydrogentartrat (HT^-) vor. Das Löslichkeitsprodukt von CaT ist jedenfalls bei niedrigen pH-Werten größer als bei höheren (BERG & KEEFER, 1959).

In verschiedenen Studien wurde festgestellt, dass sinkende Temperaturen die Niederschlagsrate des CaT erhöhen und Äpfelsäure eine stark inhibierende Wirkung hinsichtlich der Kristallisationsgeschwindigkeit von CaT aufweist (ABGUÉGUEN & BOULTON, 1993; MCKINNON et al., 1995). Dies wird damit begründet, dass Malatlone mit Tartrat-Ionen konkurrieren können. Hier gilt es zu betonen, dass auch Laktat-Ionen in der Lage sind, Calcium zu binden. Aus der Literatur geht hervor, dass Milchsäure Calcium schwächer bindet als Äpfelsäure, was auf die unterschiedliche Anzahl an Carboxy- und Hydroxylgruppen in den beiden Säuren zurückzuführen ist (SCHUBERT & LINDENBAUM, 1952). Demnach wären auch Bernsteinsäure und Zitronensäure potentielle Kristallisationsinhibitoren. Bezüglich der Bernsteinsäure wurde beschrieben, dass sie lediglich einen sehr schwachen kristallisationsinhibierenden Effekt hinsichtlich der CaT-Präzipitation aufweist (MCKINNON et al., 1995). Des Weiteren können auch kolloidale Moleküle wie z. B. Polyphenole, Polysaccharide und Proteine die Kristallisation von CaT unterbinden oder verlangsamen (GAILLARD, RATSIMBA & FAVAREL, 1990; LAIDLER & KEITH, 1965; POSTEL, MEIER & GRAF, 1984). Eine präzise Endfiltration, welche mit der Reduktion von kolloidalen Weinbestandteilen einhergeht, kann

den Ausfall von CaT begünstigen. Die natürlich stattfindende Komplexbildung von Tartrat oder Calcium im Wein kann ebenso den Ausfall von CaT hemmen, beispielsweise ist Magnesium in der Lage, Tartrat-Ionen zu komplexieren, demgegenüber kann Calcium von anderen Säuren, wie z. B. Zitronensäure, komplexiert werden (BERG & KEEFER, 1959). In einer aktuellen Studie von PELLERIN, DOCO & SCOLLARY (2013) wurde Rhamnogalacturonan I, ein Vertreter aus der Gruppe der Uronsäuren, als effektiver Hemmstoff der CaT-Kristallisation identifiziert. In PHILIPP et al. (2022) wurde festgestellt, dass der KHT-Ausfall sehr gut mithilfe des neuartigen Weinsteinstabilisators KPA inhibiert werden kann. Um eine Stabilität hinsichtlich des CaT zu überprüfen, wurde in dieser Studie eine künstliche CaT-Instabilität in den Versuchsweinen induziert, diese wurden bei unterschiedlichen Temperaturen ein Jahr gelagert und der Weinsteinausfall gravimetrisch im Abstand von vier Monaten bestimmt. Es wurden auch Maßnahmen erprobt, welche einer CaT-Ausfällung entgegenwirken könnten. Zu der Diskrepanz zwischen KPA und CaT gibt es bis dato keine vergleichbaren Versuche, die grundsätzliche Problematik wurde aber bereits in einigen Studien angesprochen (COULTER et al., 2015; EDER et al., 2019; STRAUSS & WILLACH, 2019). Hinsichtlich der Stabilisierung von CaT hat sich laut der Studie von ABGUÉGUEN & BOULTON (1993) eine Beimpfung mittels CaT-Kristallen bewährt. Durch diesen Zusatz konnten die Calciumgehalte der Weine deutlich reduziert werden. Des Weiteren führte diese Behandlung auch zu einer Ausfällung von KHT. Dieser chemische Vorgang, welcher auch in der hier vorliegenden Publikation diskutiert wird, wird als Kopräzipitation bezeichnet und stellt einen wesentlichen Aspekt hinsichtlich der CaT-KPA-Diskrepanz dar (CLARK, FUGELANG & GUMP, 1988). Weitere Studien verweisen darauf, dass durch eine Lagerung des Weines bei niedrigen Temperaturen keine CaT-Stabilität gewährleistet werden kann und der für KHT angewendete Kältestabilitätstest die CaT-Stabilität nicht evaluiert. Begründet wird die durch niedrige Temperaturen nur leicht gesteigerte CaT-Präzipitation damit, dass die Ausfällungsgeschwindigkeit in den einzelnen Phasen der Kristallisation hauptsächlich durch Keimbildung, Diffusion und Oberflächenintegration moduliert wird (BERG & KEEFER, 1959). Schlussendlich ist eine sehr hohe Keimbildungsrate notwendig, um die

eingeschränkte Fähigkeit des CaT, Kristallisationskeime zu bilden, zu überwinden. Die Zugabe von CaT-Kristallen kann dies wesentlich unterstützen (ABGUÉGUEN & BOULTON, 1993). Ziel dieser Arbeit war es, das Problem einer möglichen CaT-Präzipitation bei der Weinsteinstabilisierung mit KPA aufzuzeigen und einige für die önologische Praxis relevante Gegensteuerungsmaßnahmen zu evaluieren. Zusätzlich wurden in weiteren Varianten die Weinsteinstabilisatoren Metaweinsäure und Carboxymethylzellulose (CMC) angewandt, um die angesprochene Problematik parallel zu untersuchen. Für die Erstellung wurden aller Varianten gezielt exorbitant hohe Calciummengen verwendet, wie sie in Weinen auch nach einer CaCO₃ oder Bentonit Anwendung nicht vorkommen, um die Wirkungsweisen des Kaliumpolyaspartats, der Metaweinsäure und des CMC in Bezug auf eine Calciumtartratausfällung unter Extrembedingungen zu untersuchen.

Material und Methoden

Weine

Um die Wirksamkeit des neuartigen Weinsteinstabilisators Kaliumpolyaspartat (KPA; Enartis Zenith Uno, Bratislava, Slowakei) gegenüber Calciumtartrat (CaT) zu testen, wurden ein Rotweincuvée, Jahrgang 2017, und ein weißes Gemisch, Jahrgang 2018, ausgewählt. Die Grundweine wurden einer Weinsäure-, Calcium- und Kaliumanalyse unterzogen, welche mittels FOSS-WineScan (FT 120 Reference Manual; Foss, Hamburg, Deutschland) nach der OIV/OENO Resolution 390/2010 (OIV, 2010) und ICP-OES (iCap 6200; Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA) nach der OIV/OENO Resolution 478/2013 (OIV, 2013) durchgeführt wurde. Beide Weine wiesen unterschiedliche Gehalte auf. Die Grundparameter der Versuchsweine sind der Tabelle 1 zu entnehmen. Die Versuchsweine wurden mittels Kaliumpyrosulfit (Preziso KPS; Raiffeisen Ware AG, Wien, Österreich) auf 75 mg/L freies Schwefeldioxid eingestellt. Der Rotweincuvée 2017 und das weiße Gemisch 2018 kamen vom Standort Agneshof (Agnesstraße 60, 3400 Klosterneuburg) der HBLA u. BA für Wein- und Obstbau Klosterneuburg. Die Proben wurden auch auf Proteinstabilität überprüft und diese für ausreichend befunden (STEIDL, 2004).

Tabelle 1: Grundparameter der Versuchsweine

Parameter	Weißes Gemisch 2018	Rotweincuvée 2017
Relative Dichte	0,9922	0,9944
Vorhandener Alkohol	11,6 %vol.	13,2 %vol.
Zuckergehalt	n.n.	n.n.
Fructose	n.n.	n.n.
Glucose	n.n.	n.n.
Titrierbare Gesamtsäure	5,2 g/L	4,3 g/L
pH-Wert	3,49	3,90
Flüchtige Säuren	n.n.	1,0 g/L
Weinsäure	2,5 g/L	1,2 g/L
Äpfelsäure	1,7 g/L	n.n.
Milchsäure	n.n.	1,8 g/L

Die Analyse des Kaliumgehalts erfolgte mittels ICP-OES (iCap 6200; Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA) nach der OIV/OENO Resolution 478/2013 (OIV, 2013). Die Ergebnisse sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2: Kalium- und Calciumgehalte der Versuchsweine

Mineralstoff	Weißes Gemisch 2018	Rotweincuvée 2017
Kalium	942 mg/L	1800 mg/L
Calcium	67 mg/L	55 mg/L

Versuchsdurchführung

Der gesamte Versuch erfolgte in dreifacher Wiederholung. Für die Versuchsdurchführung wurden die Weine zunächst in Glasballons umgefüllt. In Summe gab es zwei Versuche bei jeweils zwei Temperaturen. Der erste Versuch wurde ausschließlich beim Rotweincuvée durchgeführt und zielte darauf ab, das Calciumproblem bei KPA zu bestätigen. Der zweite Versuch wurde sowohl beim Weißen Gemisch als auch beim Rotweincuvée durchgeführt und zielte darauf ab, Lösungsvorschläge für das Calciumproblem zu diskutieren. Um die Grenzen der Wirksamkeit des KPA auszutesten, wurde in einem Teil der Grundweine in weiteren Versuchsreihen durch die Zugabe von Weinsäure (1,0 g/L; Preziso (L+) Weinsäure; Raiffeisen Ware AG, Wien, Österreich) und Calcium (0,5 g/L; Calciumchlorid, Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz) eine für herkömmlichen Wein extreme künstliche Weinsteininstabilität induziert. Nach der exakten Auswaage der Weinsäure- (1 g/L) und Calciumchloridmengen (1,3846 g/L) mittels Analysenwaage (Sartorius AG, Göttingen, Deutschland) wurden diese in Wasser gelöst. Neben der Null-Probe wurden beim Rotweincuvée 2017 pro Variante die

Weinsteinstabilisatoren Metaweinsäure (Metavin Opti; Erbslöh, Geisenheim, Deutschland), Carboxymethylcellulose (CMC; VinoStab, Erbslöh, Geisenheim, Deutschland), sowie KPA angewandt. Die Menge an Metaweinsäure (10 g/hL) wurde mittels Analysenwaage in ein Becherglas eingewogen, im Wein gelöst und der Gesamtmenge unter gleichmäßigem Rühren beigefügt (ERBSLÖH, 2019). Die Mengen an CMC (130 mL/hL) und KPA (100 mL/hL; 50 mL/hL) wurden in ein Becherglas pipettiert, im Wein gelöst und ebenso der Gesamtmenge unter gleichmäßigem Rühren beigefügt (ENARTIS, 2018; ERBSLÖH, 2022). Bei Metaweinsäure, CMC und KPA wurde jeweils die maximal empfohlene Aufwandsmenge eingesetzt. Bei KPA wurde zusätzlich die halbe Aufwandsmenge (50 mL/hL) erprobt. Die Aufwandsmengen sind der Tabelle 3 zu entnehmen. In jeder Versuchsreihe gab es eine Referenzprobe, welcher kein Weinsteinstabilisator zugesetzt wurde. Die Abfüllung jeder Probe aller Varianten erfolgte mittels Reihenfüller (Fa. Kraft GmbH, Wien, Österreich) in weiße 0,75 L Weinflaschen mit Schraubverschluss ohne Filtration, da bekannt ist, dass durch die Filtration

weinsteinstabilisierende Mittel wieder reduziert werden (SCHEIBLHOFER, 2021). Die Rotweincuvée 2017-Varianten wurden bei zwei verschiedenen Temperaturen (2 °C und 20 °C) bis zu den verschiedenen Analysenzeitpunkten gelagert. Die Lagerung bei 2 °C erfolgte in einer Klimakammer mit einer Schwankungsbreite von

plus/minus 1 °C. Die Proben der 20 °C – Varianten wurden in einem temperaturgeregelten Lagerraum aufbewahrt. Nach 70, 120 und 175 Tagen wurden die Flaschen zur Analyse entnommen.

Tabelle 3: Auflistung der eingesetzten Weinsteinstabilisatoren

Stabilisator	Handelsname	Firma	Aufwandmenge
Metaweinsäure	Metavin® Opti	Erbslöh (Geisenheim, Deutschland)	10 g/hl
Carboxymethylcellulose	VinoStab®	Erbslöh (Geisenheim, Deutschland)	130 ml/hl
Kaliumpolyaspartat	Zenith uno®	Enartis (Bratislava, Slowakei)	100 ml/hl
Kaliumpolyaspartat	Zenith uno®	Enartis (Bratislava, Slowakei)	50 ml/hl

Quelle: ENARTIS, 2018; ERBSLÖH, 2022

Um Lösungsvorschläge bezüglich der CaT-KPA-Diskrepanz zu evaluieren, erfolgte in einem weiteren Versuch die Auswertung weiterer Varianten nach Zusatz von Calcium und Weinsäure. Hierfür wurden der Rotweincuvée 2017 und das Weiße Gemisch 2018 herangezogen. Es wurden in Summe vier Varianten konzipiert, eine Null-Variante mit Calcium und Weinsäurezusatz, eine herkömmliche KPA-Stabilisierung mit voller Aufwandmenge und Abfüllung am nächsten Tag, nach Zusatz von Calcium und Weinsäure, eine verzögerte Abfüllung (Zugabe von Calcium und nach 4-wöchiger Wartezeit vor dem Abfüllen Zugabe einer vollen Menge KPA) und eine gestaffelte Gabe von KPA (30 % der Aufwandmenge nach dem Calciumzusatz, 4-wöchige Wartezeit und anschließende 70 % der Aufwandmenge von KPA vor der Füllung). Der Weinsteinausfall wurde nach 3, 6, 9 und 12 Monaten gravimetrisch bestimmt.

Chemisch-physikalische Analysen

Die Bestimmung der Menge des Weinstein-Niederschlags erfolgte nach einer Methode von PHILIPP et al. (2022) optisch und anschließend gravimetrisch.

Statistische Auswertung

Die statistische Auswertung erfolgte durch explorative Datenanalyse mittels SPSS 26.0 (IBM, Armonk, USA). Die Ergebnisse wurden in Form von Median-Diagrammen dargestellt. Die Daten wurden hinsichtlich der Varianten bei jeweiliger

Berücksichtigung der Sorte, der Lagertemperatur und mit oder ohne dem Zusatz von Weinsäure und Calcium untersucht. Zur statistischen Analyse der Daten wurde ein „Verallgemeinertes Lineares Modell“ gewählt, da in vielen Proben kein Weinstein ausgefallen ist und dementsprechend die Tests auf Normalverteilung negativ ausfielen. Es wurden die Haupteffekte inklusive aller Zwei-Wege-Interaktionen auf dem Signifikanzniveau von $p \leq 0,05$ statistisch berechnet.

Ergebnisse

Ergebnisse des Weinsteinausfalls beim untersuchten Rotweincuvée (Erster Versuch)

Die Abbildung bietet einen Gesamtüberblick über die Ergebnisse des ersten Teils dieses Versuchs, bei dem mithilfe eines Rotweincuvéés, welchem drei verschiedene Weinsteinstabilisatoren (Metaweinsäure, CMC und KPA) zugesetzt wurden, die Weinsteinstabilität ausgetestet wurde. Für den Versuch wurde dem Rotweincuvée Calcium in Form von Calciumchlorid und L-Weinsäure zugegeben, um eine künstliche CaT-Instabilität zu induzieren. In der Abbildung 1A (Lagerungstemperatur 2 °C) ist klar ersichtlich, dass kein Weinsteinstabilisator eine zufriedenstellende weinsteinstabilisierende Wirkung bei den erhöhten Calcium- und Weinsäuregehalten aufwies. Lediglich der Stabilisator Metaweinsäure konnte den künstlich erzeugten Extrembedingungen drei Monate lang standhalten, nach sechs Monaten wurde auch

bei diesem Stabilisator ein Weinsteinausfall verzeichnet. Gemäß Abbildung 1B (Lagerungstemperatur 20 °C) kann ebenfalls von einer unzureichenden Weinstabilisierung aller eingesetzten Stabilisatoren gesprochen werden. Bei dieser Temperatur wies der Stabilisator Metaweinsäure die höchsten und der Stabilisator CMC die niedrigsten Weinsteinmengen auf. In den KPA-Varianten ist eine nicht unbeträchtliche Menge an Weinstein bereits nach drei Monaten ausgefallen. Demnach

kann gesagt werden, dass bei Anwesenheit von erhöhten Mengen an Calcium und Weinsäure, die Wirkung des KPA beeinträchtigt sein könnte. Es muss betont werden, dass die Weinsteinmengen jener Varianten, welchen Stabilisatoren zugesetzt wurden, teilweise genauso hoch waren wie die der Null-Varianten. Der erhöhte Gehalt an Calcium und L-Weinsäure scheint das Löslichkeitsprodukt des Weinsteins stark zu beeinflussen.

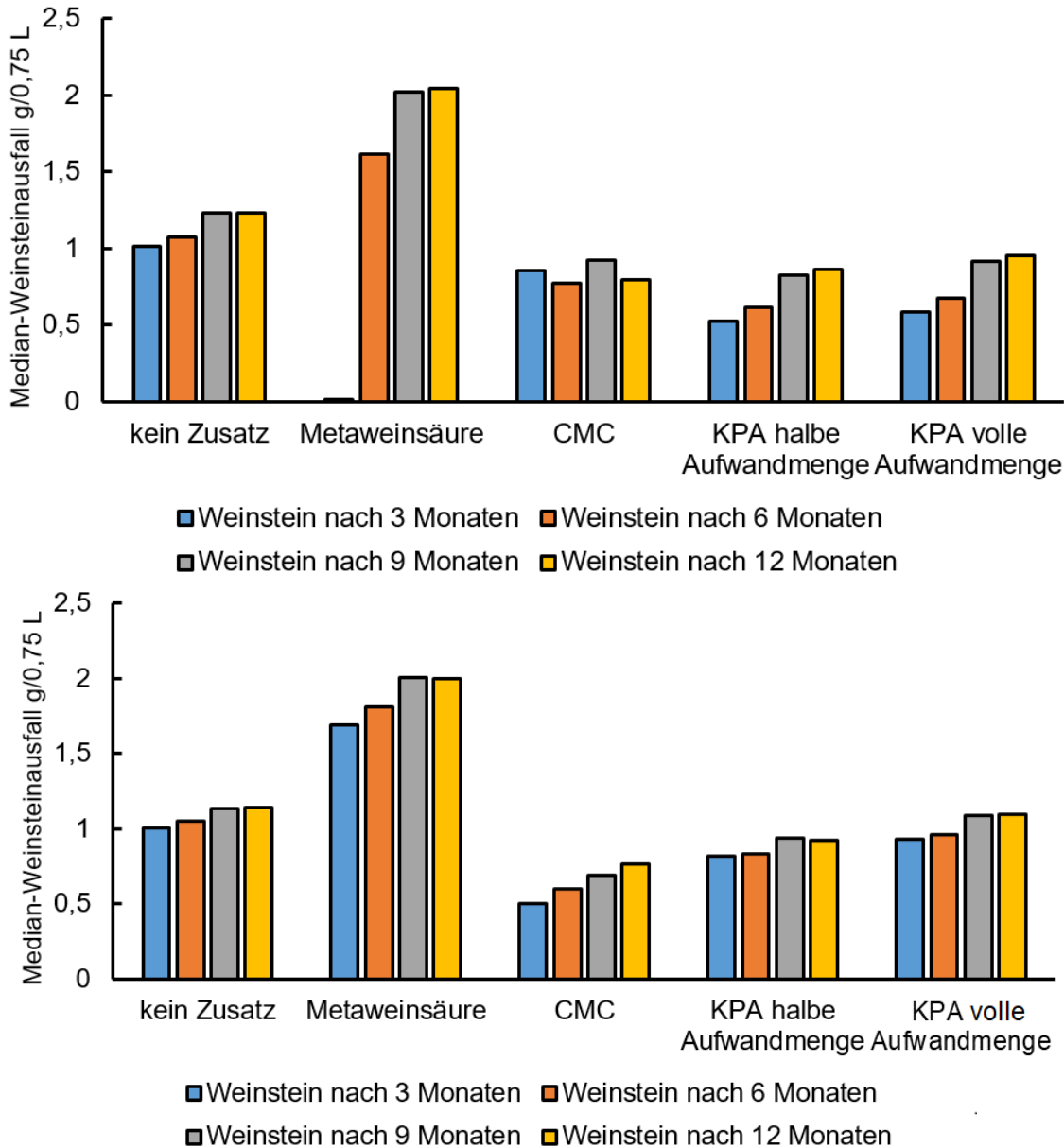


Abbildung 1: Weinsteinausfall Rotweincuvée bei 2 °C und 20 °C über 12 Monate A: Rotweincuvée mit Calcium- und Weinsäurezusatz bei 2 °C Lagerungstemperatur; B: Rotweincuvée mit Calcium- und Weinsäurezusatz bei 20 °C Lagerungstemperatur

Haupteffekt- und Zwei-Wege-Interaktionsmodell des Weinsteinausfalls beim untersuchten Rotweincuvée

Für die Erstellung von Tabelle 4 wurde ein verallgemeinertes lineares Modell gewählt. Mithilfe dieses Modells konnten die Haupteffekte und Zwei-Wege-Interaktionen der Parameter Messzeitpunkt, Behandlungsvariante und Temperatur

errechnet werden. Alle Haupteffekte und Zwei-Wege-Interaktionen stellten sich als hochsignifikant heraus ($P < 0,001$). Demnach dürften die Haupteffekte hochsignifikant ausgeprägt sein und es dürfte hochsignifikante Interaktionseffekte zwischen den Parameterkombinationen Messzeitpunkt * Behandlungsvariante, Messzeitpunkt * Temperatur und Behandlungsvariante * Temperatur geben.

Tabelle 4: Haupteffekte und Zwei-Wege-Interaktionen des Rotweincuvées

Quelle	Typ III		
	Wald-Chi-Quadrat	df	Sig.
Messzeitpunkt	126,062	3	<.001
Behandlungsvariante	468,461	4	<.001
Temperatur	18,131	1	<.001
Messzeitpunkt * Behandlungsvariante	33,050	12	<.001
Messzeitpunkt * Temperatur	17,279	3	<.001
Behandlungsvariante * Temperatur	108,206	4	<.001

Ergebnisse der Gegensteuerungsmaßnahmen beim untersuchten Rotweincuvée (Zweiter Versuch)

Um der Weinsteininstabilität, welche durch hohe Calcium- und Weinsäuregaben induziert wurde, entgegenzuwirken, wurden in einem zweiten Versuch spezifische Gegensteuerungsmaßnahmen erprobt. Es wurde eine herkömmliche KPA-Stabilisierung mit einer verzögerten Abfüllung und einer gestaffelten Gabe von KPA verglichen. Zusätzlich wurde noch eine Null-Probe („kein Zusatz“) angefertigt, welcher kein KPA zugesetzt wurde. In der Abbildung 2A, welche die Ergebnisse des Weinsteinausfalls bei 2 °C Lagertemperatur darstellt, ist klar zu erkennen, dass die Varianten „verzögerte Abfüllung“ und „gestaffelte Gabe von KPA“ zu keinem Weinsteinausfall führten. Die Variante „herkömmliche KPA-Stabilisierung“ wies bereits nach drei Monaten eine beträchtliche Weinsteinmenge auf, welche annähernd der Null-Variante „kein Zusatz“ entspricht. In der Abbildung 2B (Lagertemperatur 20 °C) zeigt sich ein ähnlicher Trend. Hier wies die Variante „herkömmliche KPA-Stabilisierung“ ebenfalls nach drei Monaten eine beträchtliche Weinsteinmenge auf, welche der Null-Variante „kein Zusatz“ annähernd gleichkommt. Interessanterweise waren in der Variante „verzögerte Abfüllung“ nach 3 Monaten erste Weinsteinmengen zu

verzeichnen. Die Temperatur dürfte demnach einen Einfluss auf die stabilisierende Wirkung von KPA unter solchen Extrembedingungen haben. Positiv hervorzuheben ist in der Abbildung 2B die Variante „gestaffelte Gabe von KPA“, diese hielt der hohen Weinsteininstabilität über die gesamte Versuchsdauer von 12 Monaten stand.

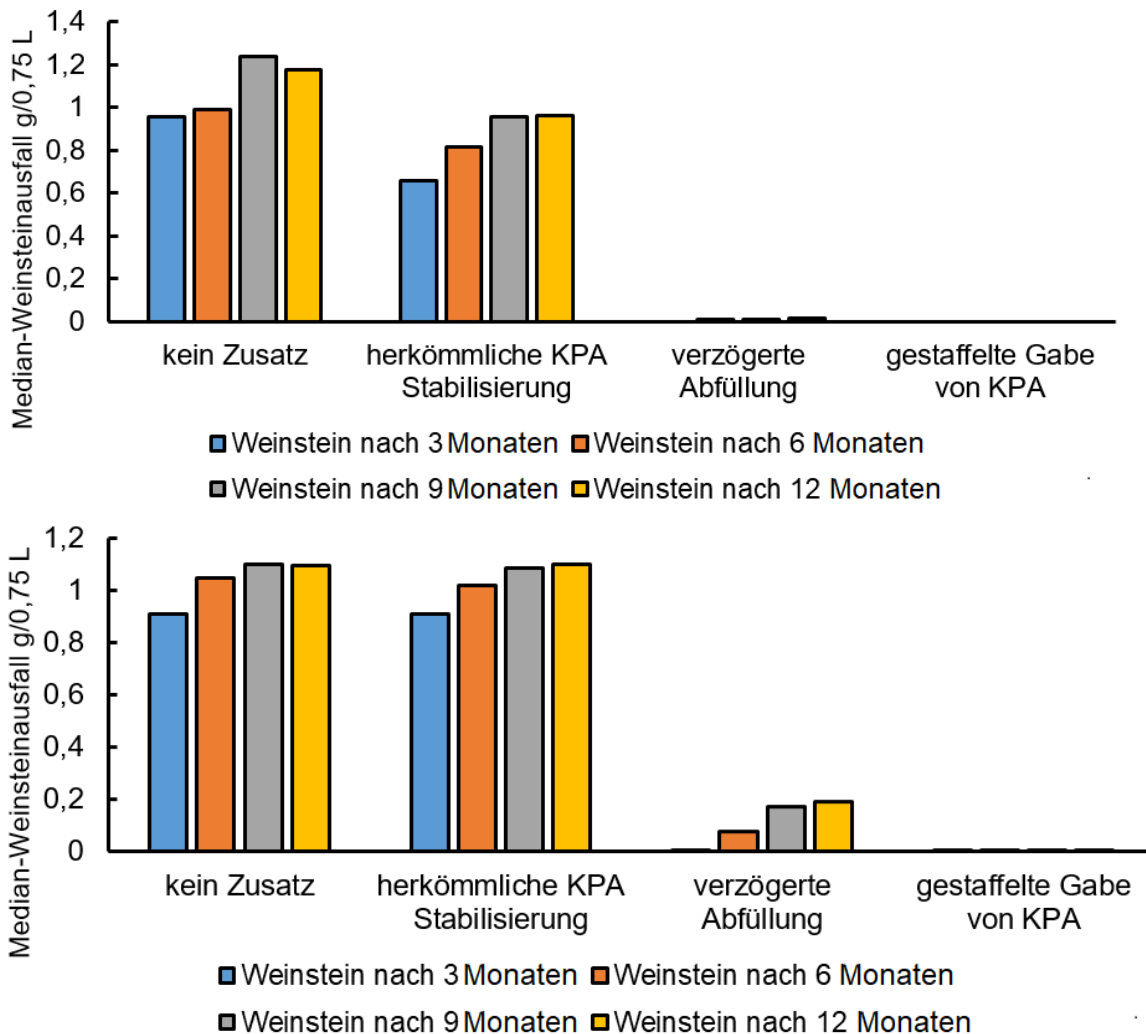


Abbildung 2: Weinsteinausfall (Medianwert von drei Weinen) Rotweincuvée bei 2 °C und 20 °C über 12 Monate A: Rotweincuvée mit Calcium- und Weinsäurezusatz bei 2 °C Lagerungstemperatur; B: Rotweincuvée mit Calcium- und Weinsäurezusatz bei 20 °C Lagerungstemperatur

Ergebnisse der egensteuerungsmaßnahmen beim untersuchten Weißen Gemisch (Zweiter Versuch)

Der Abbildung 3 sind die Ergebnisse der mit Calcium und L-Weinsäure versetzten Weißweinvarianten bei Lagerungstemperaturen von 2 °C und 20 °C zu entnehmen. Um der Calciuminstabilität entgegenzuwirken, wurden die gleichen Varianten wie beim roten Versuchswein gewählt. In Abbildung 3A, in welcher die Ergebnisse der Lagerung des weißen Versuchsweins bei 2 °C dargestellt sind, ist zu sehen, dass die Variante „herkömmliche KPA-Stabilisierung“ zu erhöhten

Weinsteinmengen führte, welche den Mengen der Nullvariante entsprechen. Die Varianten „verzögerte Abfüllung“ und „gestaffelte Gabe von KPA“ wiesen beide nach sechs Monaten geringe Weinsteinmengen auf, welche im Verlauf des Versuchszeitraums nicht weiter anstiegen. Abbildung 3B zeigt die Ergebnisse der Weißweinvarianten, welche bei 20 °C gelagert wurden. Erstaunlicherweise hielten die Varianten „verzögerte Abfüllung“ und „gestaffelte Gabe von KPA“ der künstlich induzierten Weinsteininstabilität stand. Es kann somit gesagt werden, dass die weinsteinstabilisierende Wirkung des KPA mit der Lagerungstemperatur der Weine zusammenhängen könnte.

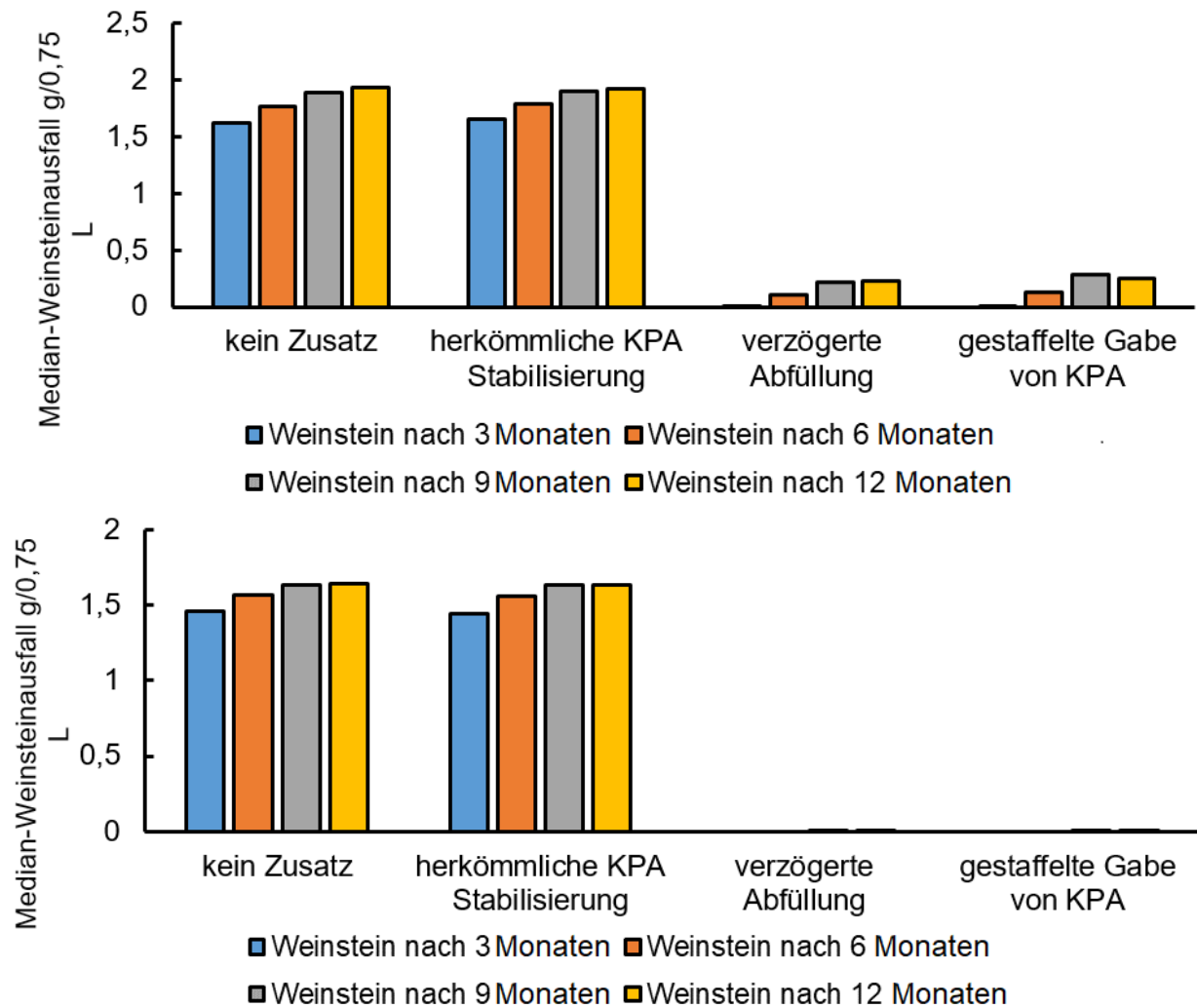


Abbildung 3: Weinsteinausfall (Medianwert von 3 Weinen) Weißes Gemisch bei 2 °C und 20 °C über 12 Monate A: Weißes Gemisch mit Calcium- und Weinsäurezusatz bei 2 °C Lagerungstemperatur; B: Weißes Gemisch mit Calcium- und Weinsäurezusatz bei 20 °C Lagerungstemperatur

Haupteffekt- und Zwei-Wege Interaktionsmodell der Gegensteuerungsmaßnahmen in den untersuchten Rot- und Weißweinen

Um die Ergebnisse der verschiedenen Gegensteuerungsmaßnahmen statistisch auszuwerten, wurde ein verallgemeinertes lineares Modell gewählt. In Tabelle 5 sind die Haupteffekte und

Zwei-Wege-Interaktionen der Parameter Temperatur, Behandlungsvariante, Farbe und Messzeitpunkt dargestellt. Inkludiert sind die Gegensteuerungsmaßnahmen der Weißwein- und Rotweinvarianten. Bis auf die Zwei-Wege-Interaktion Farbe * Messzeitpunkt weisen alle Haupteffekte und Zwei-Wege-Interaktionen hochsignifikante Ergebnisse auf. Demnach dürften zwischen den Parametern Farbe und Messzeitpunkt keine signifikanten Interaktionseffekte vorherrschen.

Tabelle 5: Haupteffekte und Zwei-Wege-Interaktionen des Rot- und Weißweines

Quelle	Typ III		
	Wald-Chi-Quadrat	df	Sig.
Temperatur	74,741	1	<,001
Behandlungsvariante	29666,319	3	<,001
Farbe	2236,899	1	<,001
Messzeitpunkt	242,122	3	<,001
Messzeitpunkt * Farbe	5,102	3	,164
Messzeitpunkt * Behandlungsvariante	60,906	9	<,001
Messzeitpunkt * Temperatur	24,052	3	<,001
Farbe * Behandlungsvariante	1712,091	3	<,001
Farbe * Temperatur	275,346	1	<,001
Behandlungsvariante * Temperatur	37,712	3	<,001

Diskussion

Ziel dieses Versuchs war es, die Calciumtartrat-Kaliumpolyaspartat-Diskrepanz aufzuzeigen und einige für die önologische Praxis relevante Gegensteuerungsmaßnahmen zu evaluieren.

In der Abbildung 3A, welche den Weinsteinausfall bei 2 °C Lagerungstemperatur zeigt, ist zu sehen, dass kein Weinstabilisator den Weinstein zufriedenstellend stabilisieren konnte. Lediglich der Weinstabilisator Metaweinsäure konnte eine Weinsteinpräzipitation drei Monate lang verhindern, was darauf zurückzuführen sein könnte, dass veresterte Weinsäure begrenzt in der Lage ist, CaT zu stabilisieren (Lasanta & Gómez, 2012). Es wurden jedoch bereits nach weiteren drei, sechs und neun Monaten beträchtliche Weinsteinmengen von teilweise über 2 g/L festgestellt. Diese waren sogar höher als die der Null-Variante. Es liegt nahe, dass CaT ausgefallen sein könnte, welches die Kopräzipitation von KHT anregte (Clark, Fugelsang & Gump, 1988). Möglicherweise ist das gesamte zugeetzte Calcium (0,5 g/L) und die gesamte zugeetzte Weinsäure (1 g/L) ausgefallen. Ein Ausfall von kältelabilen Extraktstoffen oder phenolischen Inhaltsstoffen ist in dieser Situation nicht auszuschließen. Hinsichtlich der Grundparameter des verwendeten Rotweincuvées muss angesprochen werden, dass der biologische Säureabbau vollständig durchlaufen worden war und analytisch keine Äpfelsäure nachweisbar war. Wie bereits aus verschiedenen Studien bekannt, weist Äpfelsäure eine stark präzipitationsinhibierende Wirkung auf, Milchsäure hingegen eine nur sehr geringe (Schubert & Lindenbaum, 1952). Die Varianten „KPA-halbe Aufwandmenge“ und „KPA-volle Aufwandmenge“ weisen sehr ähnliche Weinsteinmengen auf, welche tendenziell

niedriger sind als jene der Null-Variante. Interessanterweise ist bei der Variante „KPA-volle Aufwandmenge“ mehr Weinstein ausgefallen als bei der Variante „KPA-halbe Aufwandmenge“. Dies stützt indirekt die Hypothese von Philipp et al. (2021), dass eine geringere Aufwandmenge von KPA die CaT-Stabilität positiv beeinflussen kann. Wie bereits in der Studie von Philipp et al. (2022) beschrieben, kann mithilfe von KPA das KHT sehr gut stabilisiert werden, demnach könnte der ausgefallene Weinstein der beiden KPA-Varianten auf eine stattgefundene Kopräzipitation von CaT und KHT zurückzuführen sein (Clark, Fugelsang & Gump, 1988). Hinsichtlich des Stabilisators CMC ist grundsätzlich bekannt, dass er mit anderen Rotweinhaltstoffen interagiert und die stabilisierende Wirkung mit der Zeit abklingen kann. Der chemisch induzierten Instabilität hat dieser Weinstabilisator nicht standgehalten. Die Weinsteinmengen bei diesem Stabilisator waren etwas höher als jene der mit KPA stabilisierten Varianten.

In der Abbildung 3B, welche den Weinsteinausfall bei 20 °C zeigt, wies die Variante CMC die geringsten Weinsteinmengen auf, was evtl. mit der speziellen Wirkungsweise von CMC zusammenhängt. Die Wirkung von CMC beruht nämlich auf der Wechselwirkung zwischen der negativ geladenen Cellulose und den sich an den Weinstein-kristalloberflächen ansammelnden einwertig positiv geladenen Kalium-Ionen. Diese Wechselwirkung dürfte bei einer Lagerungstemperatur von 20 °C auch das Wachstum der CaT-Kristalle inhibieren (Cracherau et al., 2001). Die Variante Metaweinsäure hingegen wies die höchsten Weinsteinmengen auf, welche sogar jene der Null-Variante überstiegen. Es ist bekannt, dass Metaweinsäure bei Temperaturen von über 15 °C bin-

nen weniger Monate zerfällt und ihre schutzkolloidale Wirkung nachlässt. Dies könnte auch begründen, warum die Metaweinsäure den stark instabilen Bedingungen bei 2 °C drei Monate standhielt (Erbslöh, 2019). Diese Aussagen hinsichtlich der beiden Lagerungstemperaturen werden auch vom berechneten verallgemeinerten linearen Modell (Tabelle 4) unterstrichen, in welchem der Interaktionseffekt zwischen der Temperatur und der Behandlungsvariante als hochsignifikant eingestuft wurde. In der Abbildung 3B fiel bereits nach drei Monaten eine große Menge Weinstein aus. Die beiden KPA-Varianten weisen ebenfalls beträchtliche Weinsteinmengen auf, was darauf hindeutet, dass das KPA der hohen CaT Instabilität nicht standhält und die Wirkung lediglich als ungenügend eingestuft werden kann. Klarerweise muss betont werden, dass solch hohe Calciumgehalte für gewöhnlich nicht in Weinen anzutreffen sind (Würdig & Woller, 1989). Vom Stabilisator KPA weiß man, dass der Ausfall von KHT sehr effektiv verhindert werden kann, jedoch eine Präzipitation von CaT auch das KHT aus der Lösung ausfällen kann. Die Kopräzipitation von CaT und KHT spielt höchstwahrscheinlich in allen instabilen Varianten eine große Rolle (Clark, Fugelsang & Gump, 1988).

Zu Tabelle 4 ist zu erwähnen, dass die Haupteffekte Messzeitpunkt, Behandlungsvariante und Temperatur hochsignifikant ausgeprägt sind. Aus den Zwei-Wege-Interaktionen Messzeitpunkt * Behandlungsvariante, Messzeitpunkt * Temperatur und Behandlungsvariante * Temperatur geht hervor, dass hochsignifikante Interaktionseffekte vorherrschen. Demnach dürften die Weinsteinmengen, welche in jeder Behandlungsvariante ausgefallen sind, hochsignifikant mit der Temperatur interagieren (McKinnon et al., 1995). Hinsichtlich des CaT ist bekannt, dass das Löslichkeitsprodukt zwar durch geringere Temperaturen abgesenkt werden kann, jedoch die Präzipitation nur sehr langsam vonstattengeht. Ebenso ist bekannt, dass Metaweinsäure und CMC begrenzt in der Lage sind, Calcium zu stabilisieren, KPA besitzt diese Fähigkeit nicht. Folglich müssten die Weinsteinmengen bei den beiden KPA-Varianten sehr hoch sein, was sie nicht sind. Das KPA dürfte die Kopräzipitation von CaT und KHT etwas limitieren (Coulter et al., 2015).

Das Ziel der verzögerten Abfüllung war es, die vollständige Präzipitation von CaT abzuwarten und einen CaT-stabilen Wein abzufüllen. Es wurde dabei bewusst ein kurzes Zeitfenster von nur vier Wochen gewählt, da diese Variante im

Vergleich zu der gestaffelten Zugabe zeigen soll, ob KPA den Ausfall von CaT beschleunigt. Es wäre aus önologischer Sicht praktisch, wenn eine Teilmenge des KPA das CaT stabilisieren und nach einer entsprechenden Wartezeit das neu zuge setzte KPA das KHT stabilisieren würde (Philipp et al., 2021). Bis dato gibt es keine vergleichbaren Versuche, die sich mit dieser Thematik befasst haben. Beim roten Versuchswein zeigte sich, dass die Variante „Verzögerte Abfüllung“ in einer höheren Gesamtinstabilität resultierte als die Variante „Gestaffelte Zugabe von KPA“. Demnach dürfte beim Rotweincuvée das CaT bei der Variante „Gestaffelte Gabe von KPA“ vermehrt vor der Abfüllung ausgefallen sein, während bei der Variante „Verzögerte Abfüllung“ kritische Restmengen in die Flasche verschleppt wurden, wo nach längerer Lagerdauer CaT und KHT kopräzipitierten. Interessanterweise war dieser Effekt bei 20 °C größer als bei 2 °C, wobei jedoch die Temperatur grundsätzlich keinen Einfluss haben sollte. Der Einfluss der Temperatur zeigt sich auch im verallgemeinerten linearen Modell, dieser wurde als hochsignifikant errechnet. Beim Weißen Gemisch hingegen zeigte sich, dass die gestaffelte Gabe von KPA, nicht wie beim Rotweincuvée, zu einem stärkeren Ausfall von CaT vor der Abfüllung geführt hat. Demnach hat sich die Grundidee, dass eine kleine Gabe von KPA das CaT stabilisiert, beim Weißen Gemisch nicht bewahrt. Vor allem die Varianten, welche bei 2 °C gelagert wurden, wiesen einen sehr hohen Niederschlag auf. Dies kann einerseits damit begründet werden, dass die erste KPA-Gabe, welche 30 % der Gesamtgabe betrug, zu gering war, um den CaT-Ausfall zu beschleunigen, andererseits könnten auch die gewählten vier Wochen nicht ausreichend sein, um eine vollständige CaT Präzipitation gewährleisten zu können. Dies deckt sich auch mit den Ergebnissen von De Soto & Warkentin (1956), welche die Präzipitation von CaT als sehr langsam beschrieben. Der größte Einfluss wird höchstwahrscheinlich von der Weinmatrix ausgehen. In den beiden Grundweinen sind verschiedene pH-Werte und Konzentrationen an Säuren, Phenolen, Proteinen, Alkoholen und Mineralstoffen gegeben, wovon einerseits jeder einzelne Inhaltsstoff eine spezifische Wirkung auf die Präzipitation von CaT aufweist und andererseits können auch die Wechselwirkungen der einzelnen Weinhaltstoffe mit dem KPA das thermodynamische Gleichgewicht und Lösungsprodukt des CaT beeinflussen (Gailard, Ratsimba & Favarel, 1990; Laidler & Keith,

1965; Postel, Meier & Graf, 1984). Beispielsweise kann ein pH-Wert, welcher um ein Zehntel höher ist, bewirken, dass sich das Verhältnis der einzelnen Dissoziationsstufen von Weinsäure verschiebt und dadurch die CaT-Ausfällung verlangsamt wird (Berg & Keefer, 1959). In Anbetracht der KPA-CaT-Diskrepanz befindet man sich hier noch auf komplettem Neuland. Hinsichtlich der önologischen Praxis kann jedenfalls gesagt werden, dass angesichts der langsamen Präzipitation zunächst Abwarten die beste Lösung darstellt, um dem CaT Herr zu werden.

Conclusion

Es wurde bestätigt, dass das Kaliumpolyaspartat eine Instabilität gegenüber Calciumtartrat aufweist und die Gegensteuerungsmaßnahmen verzögerte Abfüllung und gestaffelte Gabe von Kaliumpolyaspartat den Weinsteinausfall zwar verringern, aber nicht vollständig verhindern können. Hierbei muss betont werden, dass die durch CaCO₃ oder Bentonit verursachten erhöhten Calciumgehalte in Weinen weitaus niedriger sind als jene der Versuchsweine in dieser Studie. Weitere Untersuchungen hinsichtlich der Kombination von Metaweinsäure und KPA wären aufschlussreich.

Literatur

Abguéguen, O., Boulton, R. B. 1993: The crystallization kinetics of calcium tartrate from model solutions and wines. *American journal of enology and viticulture*, 44(1): 65-75.

Berg, H. W., Keefer, R. M. 1959: Analytical determination of tartrate stability in wine. II. Calcium tartrate. *American Journal of Enology and Viticulture*, 10(3): 105-109.

Clark, J. P., Fugelsang, K. C., Gump, B. H. 1988: Factors affecting induced calcium tartrate precipitation from wine. *American journal of enology and viticulture*, 39(2): 155-161.

Coulter, A.D., Holdstock, M.G., Cowey, G.D., Simos, C.A., Smith, P.A., Wilkes, E.N. 2015: Potassium bitartrate crystallisation in wine and its inhibition. *Aust. J. Grape Wine Res.*, 21: 627–641.

Cracherau, J.C., Gabas, N., Blouin, J., Hebrard, B., Maujean, A. 2001: Stabilisation tartrique des vins par la carboxyméthylcellulose (CMC). *Bull. l'OIV*, 74: 17–23.

De Soto, R. T., Yamada, H. 1963: Relationship of solubility products to long range tartrate stability. *American Journal of Enology and Viticulture*, 14(1): 43-51.

De Soto, R., Warkentin, H. 1956: Influence of pH and Total Acidity on Calcium Tolerance of Sherry Wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, 7(3): 91-97.

Dunsford, P., Boulton, R. 1981: The kinetics of potassium bitartrate crystallization from table wines. I. Effect of particle size, particle surface area and agitation. *American Journal of Enology and Viticulture*, 32(2): 100-105.

Dunsford, P., Boulton, R. 1981: The kinetics of potassium bitartrate crystallization from table wines. II. Effect of temperature and cultivar. *American Journal of Enology and Viticulture*, 32(2): 106-110.

Eder, R. 2003: *Weinfehler 174-184.* – Linz: Agrarverlag, 2003

Eder, R., Willach, M., Strauss, M., Philipp, C. 2019: Efficient tartaric stabilisation of white wine with potassium polyaspartate. *BIO Web of Conferences* (Vol. 15, p. 02036). EDP Sciences.

Gaillard, M., Ratsimba, B., Favarel, J. L. 1990: Stabilité tartrique des vins: comparaison de différents tests, mesure de l'influence des polyphénols. *Revue française d'oenologie*, 30(123): 7-13.

International Organization of Vine and Wine 2016: OIV-OENO Resolution 543/2016

International Organization of Vine and Wine 2017: OIV-OENO Resolution 572/2017

Laidler, K. J., Keith, J. 1965: *Chemical kinetics* (Vol. 2). New York: McGraw-Hill.

Lasanta, C., Gómez, J. 2012: Tartrate stabilization of wines. *Trends in food science & technology*, 28(1): 52-59.

Maurer, R. 1977: Verhinderungen von Calcium Ausscheidungen im Wein durch Behandlung mit DL Weinsäure. Weinwirtschaft.

Mckinnon, A. J., Scollary, G. R., Solomon, D. H., Williams, P. J. 1995: The influence of wine components on the spontaneous precipitation of calcium L (+)-tartrate in a model wine solution. American journal of enology and viticulture, 46(4): 509-517.

Pellerin, P., Doco, T., Scollary, G. R. 2013: The influence of wine polymers on the spontaneous precipitation of calcium tartrate in a model wine solution. International journal of food science & technology, 48(12): 2676-2682.

Philipp, C. 2021: Kalium-Polyaspartat als Weinsteinstabilisierungsmittel am Prüfstand, Teil 2. Der Winzer 07/2021: 14 – 17.

Philipp, C., Strauss, M., Willach, M., Schlögl, N., Eder, R. 2022: Stabilisierung von echtem Weinstein (Kaliumhydrogentartrat) mittels Kaliumpolyaspartat im Vergleich zur Stabilisierung mittels Metaweinsäure und Carboxymethylcellulose in österreichischen Weiß- und Rotweinen. Mitteilungen Klosterneuburg 72 (2022): 238-251

Pilone, B. F., Berg, H. W. 1965: Some factors affecting tartrate stability in wine. American Journal of Enology and Viticulture, 16(4): 195-211.

Postel, W., Meier, B., Graf, T. 1984: Studies on the crystallization kinetics of calcium tartrate in wine. Mitt. Klosterneuburg, 34: 102-5.

Scheiblhofer, H. 2021: Rasch zum Jungwein. Der Winzer 09/2021: 12-13.

Schubert, J., Lindenbaum, A. 1952: Stability of Alkaline Earth—Organic Acid Complexes Measured by Ion Exchange¹. Journal of the American Chemical Society, 74(14): 3529-3532.

Steidl, R. 2004: Schönung und Stabilisierung. – Linz: Agrarverlag, 2004

Steidl, R. 2017: Kellerwirtschaft. – Linz: Agrarverlag, 2017

Strauss, M., Willach, M. 2019: Wirksamkeit des Weinsteinstabilisierungsmittels Polyaspartat im Vergleich zu Metaweinsäure und CMC sowie

mögliche Auswirkungen bei der Weinanalyse mittels FTIR. Klosterneuburg, Österreich, Höhere Bundeslehranstalt und Bundesamt für Wein- und Obstbau Klosterneuburg, Diplomarbeit.

Sudraud, R., Caye, J. 1983: Elimination du calcium du vin par le procede par contact utilisant du tartrate neutre de calcium. Rev. Fr. Oenol, 91(3): 19-22.

Würdig, G., Woller, R. 1989: Chemie des Weines. – Stuttgart: Ulmer Verlag, 1989