

DIE INSTABILITÄT VON KALZIUMTARTRAT - Eine neue und immer häufiger auftretende önologische Herausforderung, deren Bewältigung mit sicheren Mitteln und einfacher Anwendung, erfolgen kann.

Die richtige Einschätzung des Kristallisationsrisikos und der angemessene Einsatz von Hilfsmitteln ermöglichen eine wirksame Kontrolle dieses potenziellen Gefahrenfaktors.

AUTOREN:

Giorgia Quinterno. Research and development assistant, Enartis

Gianni Triulzi. Research and development manager, Enartis

Barbara Scotti. Marketing manager, Enartis

EINLEITUNG:

Die Weinsteinstabilisierung von Weinen ist seit jeher mit der Beherrschung dessen verbunden, was in der Önologie gemeinhin als Weinstein, chemisch durch das Ausfallen von Kaliumhydrogentartrat beschrieben wird. In den letzten zehn Jahren hat sich die Weinsteininstabilität immer häufiger auch als Ausfällung eines anderen Salzes gezeigt, das sich unter anderen Bedingungen und zu einem anderen Zeitpunkt, als der klassische Weinstein, bildet: Kalziumtartrat. Die korrekte Durchführung der Weinsteinstabilisierung kann daher heute nicht ohne die Beobachtung und das Beherrschen der beiden Weinsäuresalze auskommen, eine Vorgehensweise, die noch nicht zur Routinetätigkeit vieler Önologen gehört, die hoffen, dies nicht zu benötigen.

Die Fallbeispiele zeigen, dass die Ausbreitung des Problems parallel zum allmählichen Anstieg des pH-Werts im Wein erfolgt, der wiederum mit dem globalen Temperaturanstieg zusammenhängt.

Zahlreiche Studien sind im Gange, um die Faktoren besser zu verstehen, die an der Entstehung der Kalziuminstabilität beteiligt sind.

Im Folgenden werden wir versuchen, das Thema in seinen wesentlichen Aspekten zu beschreiben: die Herkunft des Kalziums in der Traube, seine Funktionen in der Pflanze, seine möglichen Reaktionen im Wein, Überwachungs- und Stabilisierungsmethoden.

Kalzium in der Traube

Die Menge des von der Rebe aufgenommenen Kalziums hängt weitgehend von den Bodeneigenschaften ab: Je alkalischer der Boden ist, desto größer ist die Kalziumanreicherung ([Abbildung 1](#)).

In kalkhaltigen Böden sind daher ständig große Mengen an Kalzium für die Pflanze verfügbar. Im Allgemeinen fördern Nitrate die Kalziumaufnahme, während einige Metalle (z. B. K^+ , Mg^{2+}) diese verringern.

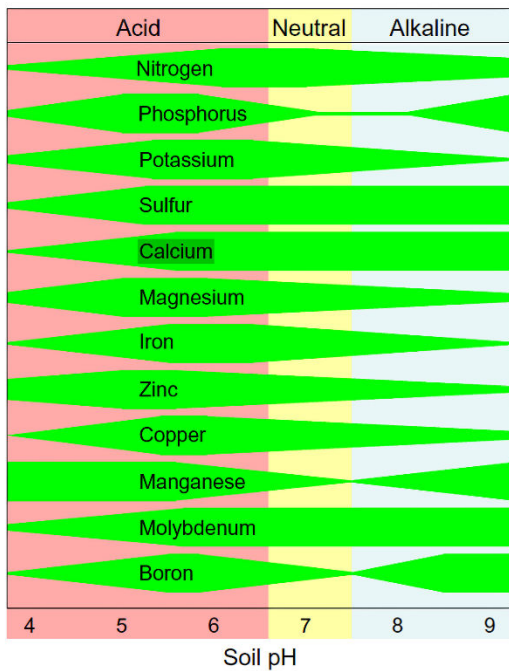


Abbildung 1. Nährstoffverfügbarkeit in Abhängigkeit vom pH-Wert des Bodens ^[1]

Rolle des Kalziums in der Rebe ^[5]

Kalzium ist ein wesentliches Element für das Wachstum und die Entwicklung aller Pflanzen. Es hat zwei Hauptfunktionen: Indikator für Stressbedingungen und es ist ein Bestandteil von Zellwänden und -membranen.

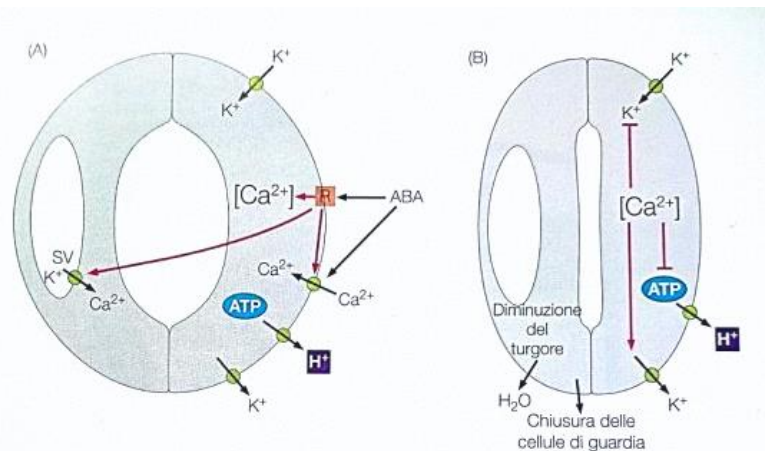
Das meiste Kalzium wird als Kalziumpektat in der Zellwand gespeichert, während es in der Vakuole in Form von Kalziumoxalat vorliegt.

Es wandert hauptsächlich durch das Xylem, abhängig von der Transpirationsaktivität der Pflanze. 75-90 % des Kalziumgehalts sind bereits vor Reifebeginn in der Beere enthalten.

Die Rolle des Kalziums ist bei Hitzestress von entscheidender Bedeutung.

In den Blättern erhöht es die Toleranz gegenüber hohen Temperaturen, indem es eine Schutzvorrichtung gegen die Oxidation der an der Photosynthese beteiligten Organe aktiviert. Unter Hitzestress leidende Zellen reichern Kalzium in ihrer Zellflüssigkeit an, um die Durchlässigkeit der Zellmembran und den Wasserverlust zu verringern.

In den Trieben wird bei niedrigen Temperaturen und schnellen Temperaturwechseln ein Teil des Kalziums vorübergehend von außen ins Innere der Zelle verlagert. Dieses Signal scheint den Akklimatisierungsprozess zu aktivieren, durch den die Pflanze eine gewisse Kältetoleranz erwirbt. Im Falle von Wasserstress führt ein Anstieg des pH-Werts und des Kalziums in der Zellflüssigkeit indirekt zur Freisetzung von Kalium und Anionen aus den Schließzellen der Spaltöffnungen, die durch den Verlust ihres Turgordruckes die Schließung der Spaltöffnungen bewirken ([Abbildung 2](#)). Darüber hinaus hemmt die Kalziumakkumulation die Aquaporine, Proteine, die den Wasserdurchgang durch die Zellmembranen fördern und so die Austrocknung der Pflanzen begrenzen. [2]



Verringerung des Turgors - Verengung der Schließzellen

Abbildung 2. Ca^{2+} und Mechanismus der Zellregulierung.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der erhöhte Kalziumgehalt in der Beere auf eine Reihe gleichzeitiger Ursachen zurückzuführen ist: alkalische pH-Böden, hohe Verfügbarkeit von Nitraten, hohe Transpiration der Säure vor Reifebeginn, Mobilisierung von Kalzium als Reaktion auf Wärme- und Wasserstress.

Kalziumtartrat im Wein

Nachdem wir die möglichen Ursachen für den erhöhten Kalziumgehalt in der Traube verstanden haben, ist es nun nützlich, die wichtigsten Informationen über das Kalziumtartrat zusammenzufassen und die önologischen Bedingungen zu definieren, unter denen dieses Salz problematisch werden kann.

Kalziumtartrat bildet Kristalle, die sich deutlich von Kaliumhydrogentartrat unterscheiden und ist daher unter dem Mikroskop leicht zu erkennen ([Abbildung 3](#)).

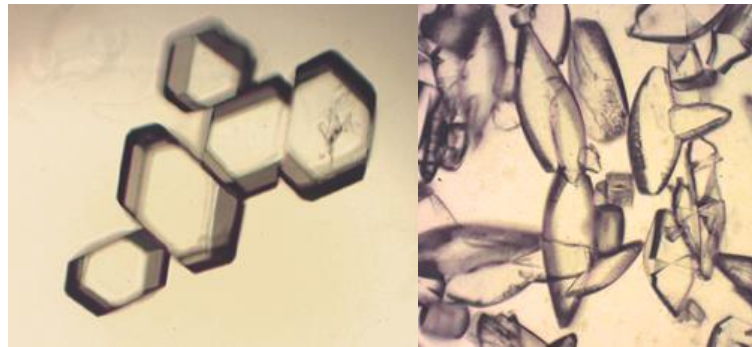
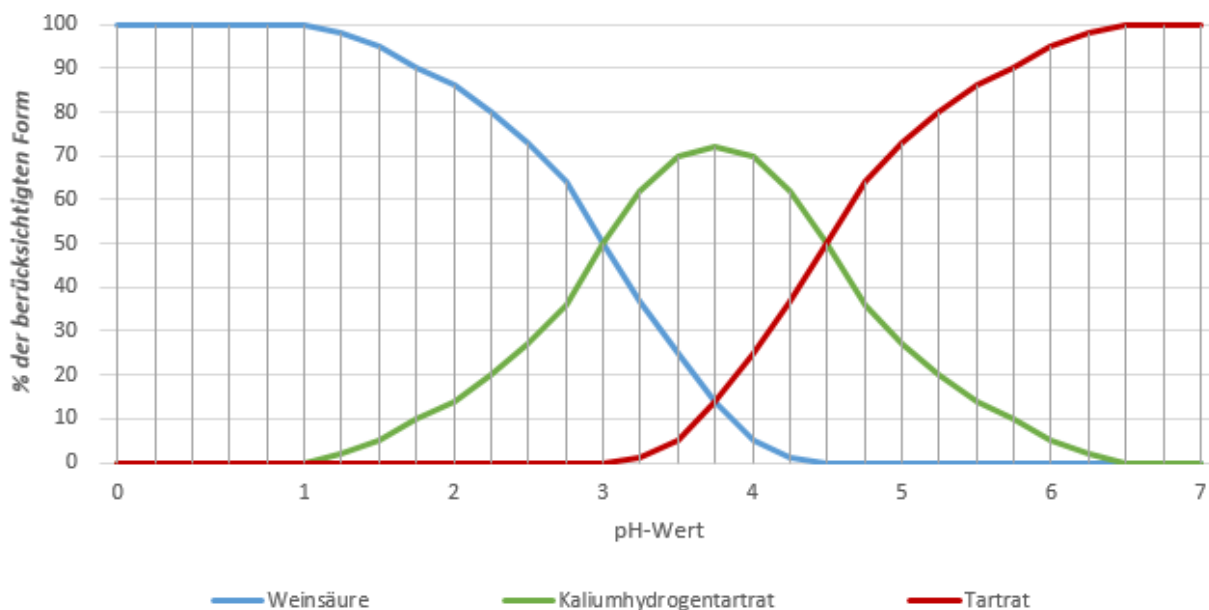


Abbildung 3. Typische Kristallformen von CaT (links) und KHT (rechts).

Seine Löslichkeit in Wasser bei 20 °C beträgt 0,53 g/l und ist somit viel geringer als jene von Weinstein mit 5,7 g/l.

Die Kristallisierungsgeschwindigkeit ist sehr langsam. Der begrenzende Faktor ist die anfängliche Kristallisationsphase, die viel Energie erfordert, um den Kristallisationskeim zu bilden. Außerdem wird die Ausfällung von Kalziumsalz im Gegensatz zu Kaliumhydrogentartrat durch den Temperaturabfall kaum beeinträchtigt.

Der pH-Wert spielt bei der Bildung von Kalziumtartrat eine wichtige Rolle, da er das Dissoziationsgleichgewicht der Weinsäure regelt: Je höher der pH-Wert, desto höher ist der Prozentsatz der vorhandenen Tartrationen und desto wahrscheinlicher ist die Bildung von Kalziumtartrat ([Grafik 1](#)).



Grafik 1. Dissoziationsgleichgewicht von Weinsäure in Abhängigkeit vom pH-Wert. [4]

Im Wein gibt es natürliche Faktoren, die die Bildung dieses Salzes behindern, wie zum Beispiel die Äpfelsäure und das Magnesium.

Auch heute noch wird die Stabilität von Kalziumtartrat häufig auf der Grundlage der Kalziumkonzentration im Wein geschätzt. In vielen Veröffentlichungen werden 80 mg/L für Weiß- und Roséweine und 60 mg/L für Rotweine als Schwellenwerte angegeben, ab denen der Wein als instabil gilt [3]. Diese Angaben, die das Ergebnis der Forschungen aus den 1950er- und den frühen 1990er-Jahren sind, müssen heute mit Vorsicht betrachtet werden, da die durchschnittlichen pH-Werte der Weine damals ganz andere waren, als heute. Dies macht diese Referenzen nicht immer geeignet für die aktuellen Bedingungen und sind ein möglicher Grund für die Unterschätzung der Problematik.

Um das Konzept zu verdeutlichen, nehmen wir ein Zahlenbeispiel. Ein Rotwein mit einem Kalziumgehalt von 60 mg/L bei einem pH-Wert von weniger als 3,5 bildet keinen Niederschlag, während er bei einem pH-Wert von 3,7 oder höher mit großer Wahrscheinlichkeit ein erhebliches kristallines Sediment bildet.

Wie kann man feststellen, ob ein Wein instabil ist?

Um stabilitätsgefährdeten Weine schnell identifizieren zu können, musste eine Methode entwickelt werden, welche die drei Parameter berücksichtigt, die den Kristallisationsprozess von Kalziumtartrat am meisten beeinflussen: der pH-Wert, die Weinsäurekonzentration und die Kalziumkonzentration. Die für die Bestimmung des Stabilitätszustands von Kaliumhydrogentartrat so nützlichen Instrumente der Leitfähigkeitsanalyse, versagen im Falle der Kalziumsalzes. Der Test basiert auf der Analyse der Kalziumkonzentration des Weins vor und nach der Zugabe von 400 g/hL mikronisiertem Kalziumtartrat und einer 24-stündigen Kühlung auf 0 °C. Die Differenz zwischen Anfangs- und Endkonzentration gibt den Grad der Instabilität an ([Tabelle 1](#)).

Richtwerte ΔCa (ppm)	
< 15	stabil
$15 \leq X \leq 25$	leicht instabil
> 25	instabil

Tabelle 1. Referenzwerte für die Bestimmung des Stabilitätsniveaus von Kalziumtartrat in Wein.

Die Anwendung dieser Methode, die auf Hunderten von Weinen basiert, die über einen Zeitraum von drei Jahren überwacht wurden (die Daten einiger Proben sind als Beispiele in [Tabelle 2](#) aufgeführt), hat es ermöglicht, eine solide Datenbasis zu schaffen, auf deren Grundlage eine multifaktorielle statistische Berechnung auf der Basis des Yates-Algorithmus entwickelt wurde, die es ermöglicht, den Grad der Instabilität des Weins in Echtzeit zu schätzen.

Probe	pH-Wert	Weinsäure (g/L)	[Ca ²⁺] _i (ppm)	[Ca ²⁺] _f (ppm)	Δ[Ca ²⁺] (ppm)	Testergebnis	Kristalle in der Probe
Wein 1	3,14	2,5	78	78	0	Stabil	Nein
Wein 2	3,3	1,0	75	74	1	Stabil	Nein
Wein 3	3,6	0,9	75	66	9	Stabil	Nein
Wein 4	3,5	2,0	93	79	14	Stabil	Nein
Wein 5	3,4	1,0	75	57	18	Leicht instabil	Ja nach 35 Tagen
Wein 6	3,3	1,8	85	62	23	Leicht instabil	Ja nach 45 Tagen
Wein 7	3,8	0,7	68	46	22	Leicht instabil	Ja nach 25 Tagen
Wein 8	3,35	3,2	87	39	48	Instabil	Ja nach 20 Tagen
Wein 9	3,35	3,2	117	48	69	Instabil	Ja nach 12 Tagen
Wein 10	3,26	4,0	111	22	89	Instabil	Ja nach 18 Tagen

Tabelle 2. Beispiel für die Analyse von Proben in der Datenbank. Weine gelagert bei 0°C. [11]

Dieses neue Werkzeug stellt eine wichtige Möglichkeit für die Winzer dar, denn es ermöglicht ihnen, in Echtzeit zu entscheiden, wie der Wein auf der Grundlage der analytischen Werte von pH-Wert, Weinsäure (g/L) und Kalzium (ppm) zu behandeln ist. Beispiele für das Ergebnis der multifaktoriellen statistischen Berechnung sind in [Abbildung 4](#) dargestellt.

Itifaktorielle Berechnung: Schätzung der CaT Instabil

Beispiel 1

Einzufügende Werte:		
Ca ppm	Weinsäure g/L	pH-Wert
75	3,7	3,15

Ergebnis
13

Beispiel 2

Einzufügende Werte:		
Ca ppm	Weinsäure g/L	pH-Wert
78	2,4	3,4

Ergebnis
24

Beispiel 3

Einzufügende Werte:		
Ca ppm	Weinsäure g/L	pH-Wert
88	1,9	3,7

Ergebnis
47

Richtwerte	
< 15	STABIL
$15 \leq X \leq 25$	LEICHT INSTABIL
> 25	INSTABIL

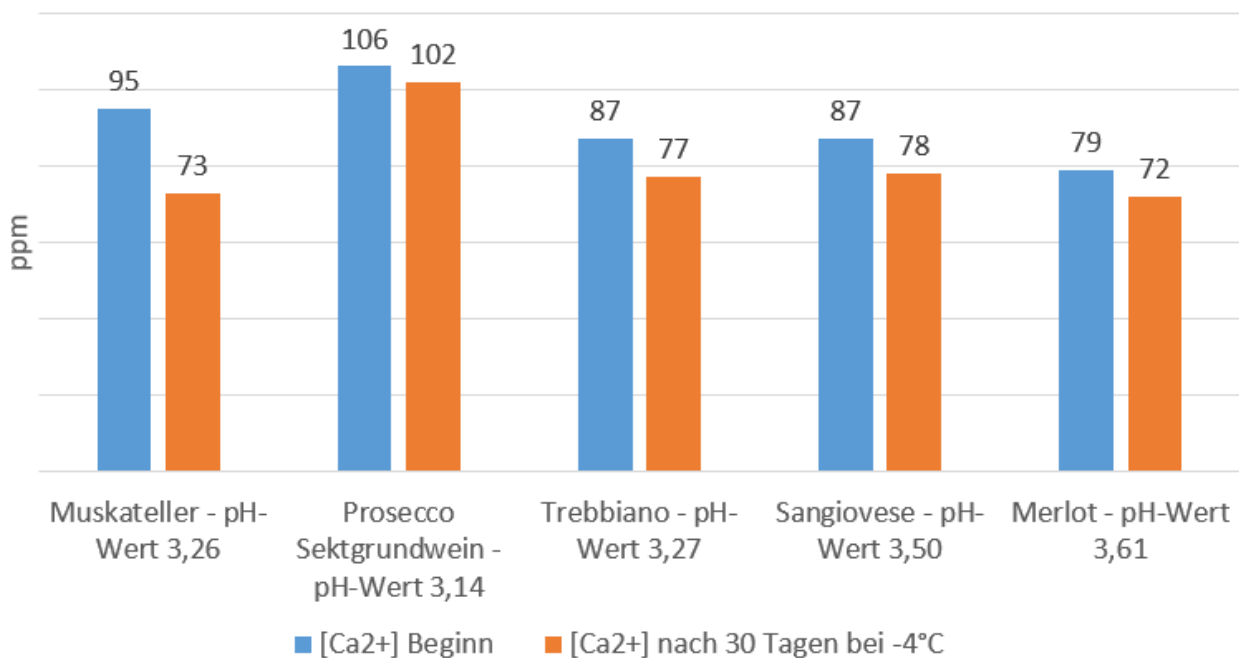
Abbildung 4: Beispiel für Ergebnisse, die mit der multifaktoriellen statistischen Berechnung erzielt wurden. [11]

Wie man Instabilitätsprobleme löst

Wenn die oben beschriebenen Tests auf einen instabilen Zustand hindeuten, müssen geeignete Lösungen verwendet werden, um die Ausfällung von Kalziumtartrat in der Flasche zu vermeiden.

Welche der verfügbaren Stabilisierungsverfahren garantieren die Stabilität von Kalziumtartrat?

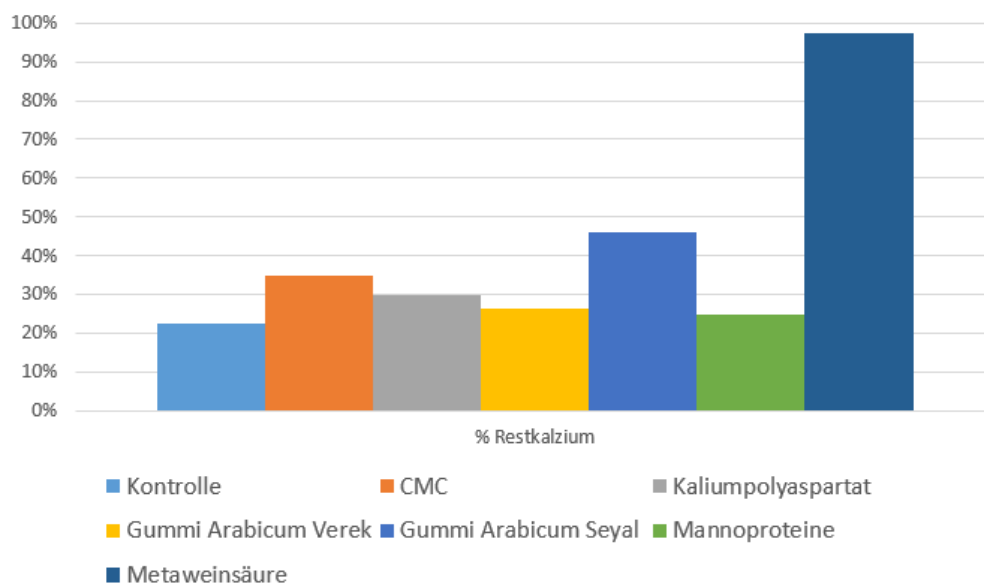
Die Anwendung von Kältebehandlung oder Schutzkolloiden ist keine gute Lösung. Wie bereits erwähnt, beschleunigt Kälte die Sedimentationskinetik von Kalziumtartrat nur geringfügig, so dass eine Kühlung des Weins keine Lösung darstellt, wie die Daten in [Grafik 2](#) zeigen.



Grafik 2. Kalziumionenkonzentration (ppm) in Weinproben vor und nach einer längeren Kältebehandlung. ^[1]

Schutzkolloide haben im Allgemeinen keine ausreichende schützende Wirkung auf die Bildung von CaT-Kristallen, obwohl sie deren Form teilweise verändern können. Nur Metaweinsäure ist in der Lage, die Kristallisation des Salzes zu verhindern, allerdings nur für eine begrenzte Zeit, auf Grund ihrer Neigung zur Hydrolyse, die dazu führt, dass sie ihre Wirkung schnell verliert.

Kalzium in Lösung nach einem Kältetest: Wirkung von Schutzkolloiden



Grafik 3. Auswirkung von önologischen Schutzkolloiden auf die CaT-Stabilität ^[1] in einer weinähnlichen Lösung mit 12 % Alkohol, 5 g/L Weinsäure, 80 ppm Ausgangskalzium und pH-Wert 3,4. Kalziumanalyse in Lösung nach 6 Tagen Lagerung bei 0°C.

Eine bessere Wirksamkeit wird durch den Einsatz von Ionenaustauschharzen und Elektrodialyse erreicht. Erstere verbessern, wenn sie spezifisch auf zweiwertige Kationen ausgerichtet sind, die Stabilität von CaT, indem sie Kalzium entfernen und indirekt den pH-Wert senken.

Die Wirksamkeit der Elektrodialyse hingegen ist auf eine Verringerung der Konzentration der beiden wichtigsten Instabilitätsfaktoren zurückzuführen, nämlich Kalzium und Weinsäure.

Beide Techniken sind nicht spezifisch für die CaT-Stabilisierung, können aber dazu beitragen, das Risiko von Ausfällungen in der Flasche zu verringern. Es sollte auch betont werden, dass diese Verfahren der registrierungspflichtig sind und eine nicht zu vernachlässigende sensorische Auswirkung haben.

Eine weitere Technik ist die Verwendung von Kristallisatoren, d. h. Weinsäuresalzen, die den natürlichen Kristallisationsprozess von Salzen beschleunigen, die in der Lösung in Konzentrationen oberhalb ihrer Löslichkeit vorliegen.

Weinsteinkristalle, die bei der Kältestabilisierung verwendet werden, bewirken tatsächlich nur die Ausfällung von Kaliumhydrogentartrat.

Racemische Weinsäure (DL) und ihr neutrales Kaliumsalz ergeben nach Versalzung mit Calcium Verbindungen mit sehr geringer Löslichkeit: DL-Kalziumtartrat hat eine Löslichkeit in Wasser bei 20°C von 35 mg/L, während die natürliche Form L-Kalziumtartrat 300 mg/L beträgt. Gerade die geringe Löslichkeit der Razemate stellt eine Einschränkung dieser Strategie dar: Die "Kristallisationskeime", die zur Bildung von Ausfällungen in der Flasche führen können, sind bekannt. Außerdem ist seine Gesundheitsverträglichkeit in Frage gestellt, da er im Verdacht steht, Nierensteine zu bilden.

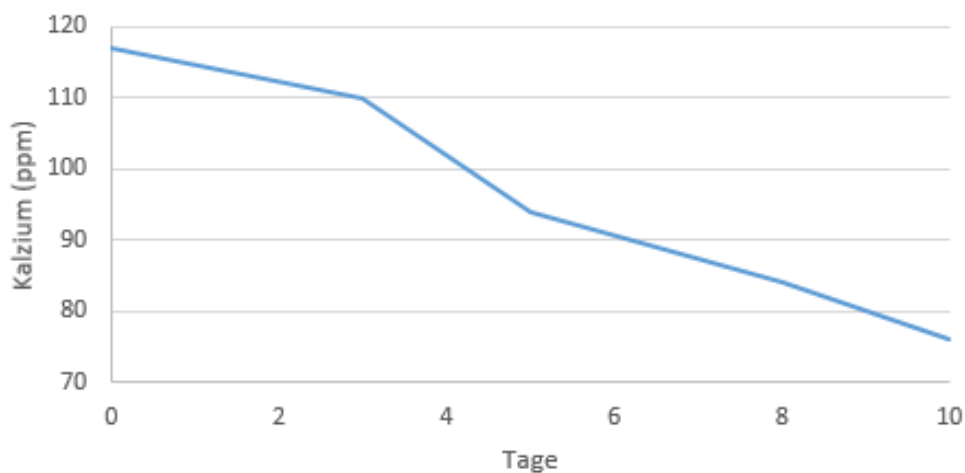
Die Überarbeitung der Verordnung (EU) Nr. 934 erlaubt weiterhin die Verwendung dieses Stoffes, allerdings mit der Auflage, neue Daten über seine Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit vorzulegen.

Ein besonders effizienter Kristallisationskeim ist Kalziumtartrat in mikronisierter Form. Dieses Kalziumsalz der Weinsäure kann, wenn es in einer Dosis von 50 g/hL verwendet wird, etwa 2 Millionen Kristallisationskeime pro ml des behandelten Weins liefern, wodurch dem begrenzenden Faktor des gesamten Kristallisationsprozesses entgegen gewirkt wird: der Keimbildung.

Die hinzugefügten Keime können bei Kellertemperatur wachsen und echte Kristalle bilden, ohne dass der Wein gekühlt werden muss und ohne dass die Anwesenheit von Schwebeteilchen sie daran hindert. Diese Eigenschaften vereinfachen die Anwendung erheblich, die auch gleichzeitig mit einer Schönung erfolgen kann. Die Kontaktzeit beträgt je nach den Erfordernissen der Kellerei 7 bis 15 Tage, gefolgt von einem Abzug und/oder einer Filtration.

Die Behandlung mit mikronisiertem Kalziumtartrat hat nur einen geringen Einfluss auf den Säuregehalt des Weins und verändert seine sensorischen Eigenschaften nicht.

Wirkung der Behandlung mit mikronisiertem CaT



Grafik 4. Reduzierung der Ca^{2+} Ionenkonzentration in einem Merlot, der mit 50 g/hL mikronisiertem Ca-Tartrat behandelt wurde. ^[11]

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die derzeitigen Produktionsbedingungen zwingen die Hersteller zu einer detaillierten Bewertung der Instabilität der Weinsäuresalze, wobei sowohl das Kaliumhydrogentartrat als auch das Kalziumtartrat berücksichtigt werden müssen.

Es gibt inzwischen zuverlässige Analysemethoden, die zunehmend zur Routine werden müssen. Die Abschätzung der Instabilität des Kalziumtartrats kann heute sogar in "Echtzeit" erfolgen und ist für Önologen, die schnell handeln müssen, eine große Hilfe.

Unter den möglichen Lösungen ist der Zusatz von mikronisiertem Kalziumtartrat diejenige, die eine Ergebnisgarantie in Verbindung mit einer einfachen Anwendung und der maximalen Wahrung der sensorischen Eigenschaften des Weins bietet.

LITERATUR

- [1] Relationships between pH values of organic soils and availabilities of 12 plant nutrients. *Soil Sci.* 92, 177-182, illustration by M. Keller, after Lucas, R. E., Davis, S.F. (1961)
- [2] The water permeability of Arabidopsis plasma membrane is regulated by divalent cations and pH, P. Gerbeau, G. Amodeo, T. Henzler, V. Santoni, P. Ripoche, C. Maurel (2002)
- [3] Trattato di enologia II – Chimica del vino Stabilizzazione Trattamenti, P. Ribereau-Gayon, Y. Glories, A. Maujean, D. Dubourdieu (2004)
- [4] Assessment of Cold Stabilization for tartaric acid in wine. *Penn State Food Science Undergraduate* Smith, V. (2012)
- [5] Meccanismi di assorbimento e accumulo di calcio nelle uve, Presentazione Enoforum Prof. C. Lovisolo, Università degli Studi di Torino (2021)
- [6] Cultura e Tecnica Enologica Vol.III Stabilizzazione Imbottigliamento Vini Speciali– N. Trapani (2009)
- [7] Inhibitors of calcium tartrate in wines, Marques et al. (2014)
- [8] Kinetics of calcium tartrate crystal growth from supersaturated solutions. F. Grases, G. Melero and J.G. March (1992)
- [9] The mechanisms of precipitation of calcium L (+)-tartrate in a model wine solution, Anthony J. McKinnon, Geoffrey R. Scollary, David H. Solomon, Patrick J. Williams (1994)
- [10] Tartrate stabilization by the contact process, O. Rhein, F. Neradt (1979)
- [11] Daten erstellt von der Abteilung, Enartis, Esseco srl
- [12] The Influence of Wine Components on the Spontaneous Precipitation of Calcium L(+)-tartrate in a Model Wine Solution, *Am. J. Enol. Vitic.*, A.J. McKinnon, G.R. Scollary, D.H. Solomon, P.J. Williams (1995)
- [13] Influence of Uronic Acids on the Spontaneous Precipitation of Calcium L(+)-tartrate in a Model Wine Solution, *J. Agric. Food. Chem.*, A.J. McKinnon, P.J. Williams, G.R. Scollary, (1996)