

Entfernung von Essigsäure aus Wein: Ein neues Verfahren (Teil 1)

Martin Wiederkehr, Eidgenössische Forschungsanstalt Wädenswil

Vom Juli 1996 bis März 1997 stand der Forschungsanstalt Wädenswil als erstem Institut in Europa eine neues Gerät zur Entfernung von Essigsäure aus Wein mittels Umkehrosmose zur Verfügung. Dabei werden durch Umkehrosmose zunächst Wasser, Alkohol und andere niedermolekulare Substanzen wie Essigsäure von den restlichen Inhaltsstoffen des Weins getrennt. Die Essigsäure im Filtrat, dem sogenannten Permeat, wird dann an einem Anionenaustauscher adsorbiert und die Flüssigkeit wieder in den Wein zurückgeführt. Im ersten Teil des Artikels werden die genauen Wirkungsmechanismen bei der Entstehung von Essigsäure und deren Folgeprodukte sowie der chemisch-technische Beschrieb der Maschine beleuchtet.

Ausgangslage

Versuche zur Entfernung von Essigsäure aus Wein waren bisher als Fehlschläge zu betrachten, da die Nebeneffekte der betreffenden Behandlungen nicht toleriert werden können: Beim Erhitzen treten bedeutende Alkohol- und Aromaverluste auf. Die chemische Fällung bzw. Neutralisation von Essigsäure ist aus Gründen ihrer chemischen Reaktivität und der Verwandtschaft mit anderen im Wein vorhandenen Säuren, allen voran Äpfel-, Milch- und Weinsäure, nicht praktikabel. Bis heute existierte damit keine in der Praxis gangbare Lösung zur selektiven Entfernung von Essigsäure.

Essigsäure kann bei der Weinbereitung zu verschiedenen Zeitpunkten entstehen. Mindestens drei verschiedene Entstehungsmöglichkeiten sind bekannt:

1. Entstehung im Rebberg

Essigbildende Bakterien sind im Rebberg immer vorhanden. Sie bilden zusammen mit anderen Mikroorganismen die vielfältige Mikroflora der Traube. Essigsäure wird in oder auf Traubenbeeren allerdings nur in sehr kleinen, kaum messbaren Mengen gebildet. Im Rebberg gefährdet sind Beschädigung durch Hagel, Wespen, Bienen oder mechanische Einflüsse, die dann zu Essigbeeren führen können, vielfach auch in Zusammenhang mit dem Auftreten von Botrytis. Man kann dies als Grundinfektion bezeichnen.

Ein solcher Befall mit Essigsäurebakterien kann dann durch die mechanische Bearbeitung in Abbeermaschinen, Traubenmühlen und Pumpen, wie auch durch den Transport von grossen Traubenpartien in Erntewagen oder sehr grossen Standen, stark gefördert werden.

2. Bildung von Essigsäure nach Aufschluss der Beeren

Beim Aufschliessen der Beeren werden die vorhandenen Bakterien dann im Lese-gut verteilt und das Nährstoffangebot zudem vergrössert. Essigsäurebildung durch «wilde» Hefen (*Hanseniaspora uvarum*, *Kloeckera apiculata*), meist im Zeitraum zwischen Ernte und Angärung, ist ebenfalls möglich. Dies ist meist auf unsachgemässe Sönderung und Verzicht auf geeignete Gegenmassnahmen wie SO₂-Einsatz oder Maischeerhitzung bzw. Pasteurisation des Saftes zurückzuführen.

3. Bildung von Essigsäure beim Weinausbau

Bei unsachgemäßem Ausbau der Weine können wiederum Infektionen mit Essigsäurebakterien auftreten, die auf ein nicht Spundvollhalten der Gebinde, verbunden mit Sauerstoffkontakt, Vermischung mit verdorbenen Weinen oder Weinresten und andere hygienische Probleme zurückzuführen sind.

Bei der diesbezüglichen Beratung von Trauben- und Weinproduzenten steht man in der Praxis vor zwei grundsätzlichen Problemen:

- Das Nichterkennen der Frühstadien solcher negativer Veränderungen in Traube und Wein sowie
- die daraus resultierende Abwehrhaltung der Verantwortlichen nach der Identifikation des Fehlers, was oft eine Tabuisierung des Themas zur Folge hat.

Begriffe

In der Weinbereitung wird zwischen flüchtiger Säure, Essigsäure, Esterton und Ethylacetat unterschieden. Da sich die diesen Erscheinungen zugrunde liegenden Substanzen in ihrem Verhalten im Umkehrosmose-Ionenaustauscher-System

zum Teil deutlich unterscheiden, sind die Begriffe nachfolgend kurz umrissen:

Essigsäure: Chemisch ist Essigsäure (HAc) eine gesättigte Fettsäure mit zwei Kohlenstoffatomen (CH₃COOH). Sie bildet eine Hauptkomponente von Speiseessig und ist hauptverantwortlicher Bestandteil der flüchtigen Säure in oxidierendem Wein. Ihre K- und Ca-Salze (Acetate) sind in wässrigen Lösungen gut löslich.

Flüchtige Säure: Sie besteht meist zu ca. 95% aus HAc, daneben sind auch Ameisensäure, Propion- und Buttersäure sowie deren Derivate vorhanden. Im Weinbereich wird zwischen flüchtiger Säure und Essigsäure nicht unterschieden.

Ethylacetat: Bei Vorhandensein von Alkohol und Säuren kommt es unter Wasserabspaltung zur chemischen Kondensation der beiden Komponenten. Solche Verbindungen nennt man Ester. Der Ester zwischen Ethanol (Alkohol) und Essigsäure heisst Ethylacetat oder eben Essigester. Er ist schon in relativ kleinen Konzentrationen geruchlich als Nagellack- oder Cementit-Ton gut wahrnehmbar. Der Schwellenwert in Weisswein: liegt bei ca. 70 mg/l, bei Rotwein um 90 mg/l.

Esterton: Esterton ist der weinwissenschaftliche Ausdruck für eine geruchsin-tensive Entwicklung im Wein, die mit nagellackartig stechend umschrieben wird. Die Substanz, welche diesen Geruch hervorruft, ist meist wieder Ethylacetat. Unter Umständen werden aber auch Weine, welche einen ausgeprägten Isoamylacetat-Ton (Banane) aufweisen, als unangenehm empfunden, ohne dass erhöhte Essigsäurewerte vorliegen.

Die hier dargestellte Korrektur von Weinen, welche entsprechende Fehlentwicklungen durchgemacht haben, beruht auf der umkehrosmotischen Abtrennung der acetathaltigen Komponenten im Wasser-Alkoholgemisch von den übrigen Inhaltsstoffen des Weins, ihrer Reduktion durch Ionenaustauscherbehandlung und schliesslich der Rückführung der gereinigten Flüssigkeit zum Getränk.

Technische Grundlagen

Der Wein durchläuft demnach bei der Behandlung drei verschiedene, voneinander unabhängige Schritte, die nachfolgend

separat abgehandelt werden:

1. Umkehrosmose
2. Anionenaustauscher
3. Rückführung des Permeats

1. Umkehrosmose

In einer ersten Phase werden bei der Umkehrosmose Wein und Essigsäure voneinander getrennt. Dabei werden Ultrafiltermembranen eingesetzt, die eine Auftrennung aufgrund von geringen Unterschieden in der Molekülgrösse ermöglichen. Die Umkehrosmose wird seit einigen Jahren zur Entalkoholisierung von Wein oder bei der Saftkonzentrierung eingesetzt. Die Trenngrenze erlaubt, neben Alkohol und Wasser auch andere Stoffe (Acetate) selektiv aus dem Wein herauszunehmen.

Der zu behandelnde Wein wird tangential (längs) über Membranen gepumpt. Um keine Verstopfungen der Oberfläche zu erhalten, muss wie bei allen tangentialen Anwendungen eine bestimmte Strömungsgeschwindigkeit erreicht werden. Dazu, und um einen vernünftigen Durchsatz zu erhalten, sind hohe Drücke (60–100 bar) nötig. Die damit verbundenen Anlagekosten lassen den Schluss zu, dass das Verfahren nur für essigsäurebelastete Weine des höheren Preissegments Anwendung finden kann. Andere Weinfehler werden nämlich auch nach der Behandlung noch vorhanden sein.

Die Kenntnis folgender Begriffe ist für das bessere Verständnis der Anlage notwendig:

Permeat: Als Permeat bezeichnet man denjenigen Teil des Weins, der durch die Membran durchtritt (permeiert) und damit vom Rest abgetrennt wird. Es besteht naturgemäss vor allem aus Wasser und Ethanol.

Retentat: Retentat nennt man die Lösung der Komponenten, welche die Membran nicht passieren können. Im Fall des Weins gehören alle grösseren Moleküle wie Äpfel-, Wein- und Gerbsäuren, Farbstoffe und Aromakomponenten dazu. Durch Umkehrosmose allein können Lösungen auch nur aufkonzentriert werden, wenn das Permeat abgeführt wird. Bei Wein wird dies allerdings mit Vorteil vor der Gärung durchgeführt, da sonst natürlich der Alkoholgehalt abnimmt.

Nach der Behandlung von Wein durch Umkehrosmose sind im Permeat (Filtrat) durchschnittlich die in der Tabelle 1 aufgeführten Stoffmengen zu finden.

Die effektive Ausschlussgrenze liegt demnach bei ca. 100 Dalton ($d = 1,66 \cdot 10^{-24}$ g). Die für den Wein äusserst wichtigen Substanzen Weinsäure, Äpfel-

Tab. 1: Permeatzusammensetzung nach Umkehrosmose (3).

Substanzen	Molekulargewicht (in Dalton)	Anteil im Permeat
Wasser/Ethylalkohol	18/46	75–80%
Essigsäure	60	ca. 60%
Ethylacetat	88	ca. 40%
Milchsäure	90	ca. 15%
Äpfelsäure	134	nicht nachweisbar
Weinsäure	150	nicht nachweisbar
Phenole	150	nicht nachweisbar

säure, Zitronensäure, Zucker, Anthocyane und andere Phenole diffundieren nicht durch die Membran. Sie verbleiben vollständig im Retentat. Je höher die Ausschlussgrenze der Membran nun liegt, desto höher ist auch die Gefahr, dass andere Stoffe durch die Membran «schlüpfen» können. Bei der Membranherstellung ist also der Porengrösse sowie deren Verteilung grösste Aufmerksamkeit zu schenken.

Tab. 2: Heute bekannte Anwendungsgebiete der Umkehrosmose (8).

Saftkonzentration
Schwefelentfernung
Wasserreinigung/-aufbereitung
Aromakonzentration
Entalkoholisierung von Weinen
Essigsäurereduktion bei Weinen

2. Ionenaustauscher

Ionenaustauscher werden in der Getränkeindustrie meist bei Spirituosen angewendet, um Trübungen durch ätherische Öle zu verhindern. Ihr Haupteinsatzgebiet ist aber zweifellos die Wasseraufbereitung, vornehmlich die Wasserenthärtung. Das für die Entfernung von Essigsäure aus Wein benutzte Puro-lite A103 Harz ist ein schwach basischer Ionenaus-

tauscher. Es besteht aus Polystyrol, das über Divinylbenzol quervernetzt ist und als Austauscherguppe tertiäre Amine enthält. Diese Art von Austauschern besitzt eine gute Aufnahmekapazität für Mineral- und andere Säuren mit einer tiefen Ionisierungskonstante ($pK < 5$). Sie werden oft auch als Absorptionsharze bezeichnet. Ihr Einsatzbereich liegt im Bereich pH 0 bis 6. Wegen des ionischen Charakters unterscheiden sich die Aminsalze in ihren physikalischen Eigenschaften deutlich von freien Aminen. Sie sind durchwegs nicht-flüchtige, geruchlose Körper.

2.1 Die Funktion des Ionenaustauschers bei der Essigsäureentfernung

Abbildung 2 A) zeigt das Ionenaustauscherharz im Ausgangszustand. Man beachte, dass keine freien Kalium- (K^+) oder OH^- -Ionen vorhanden sind. Wir sehen somit das inerte Harz, an welches kovalent tertiäre NH_2 -Gruppen gekoppelt sind. Der pK-Wert dieser Aminogruppe liegt zwischen 9 und 10. Da der pH-Wert im Austauscher bei etwa 11 liegt, heisst dies, dass das NH_3^+/NH_2 -Paar im Ausgangszustand zu > 90% deprotoniert ist und keine Ladung trägt.

Fliessen nun Permeat aus Wein, der Essigsäure (HAc) enthält in die Ionenaustau-

Abb. 1: Funktionsschema der Umkehrosmose kombiniert mit Anionenaustauscher.

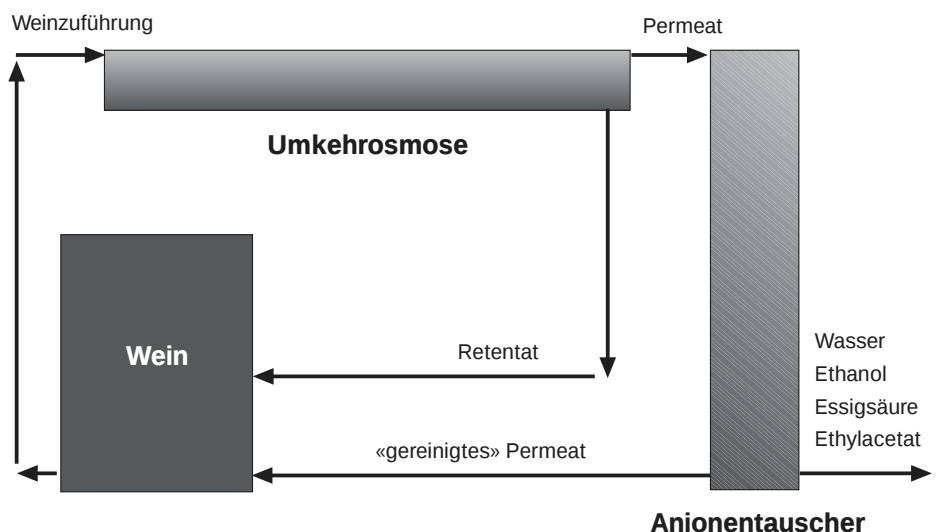
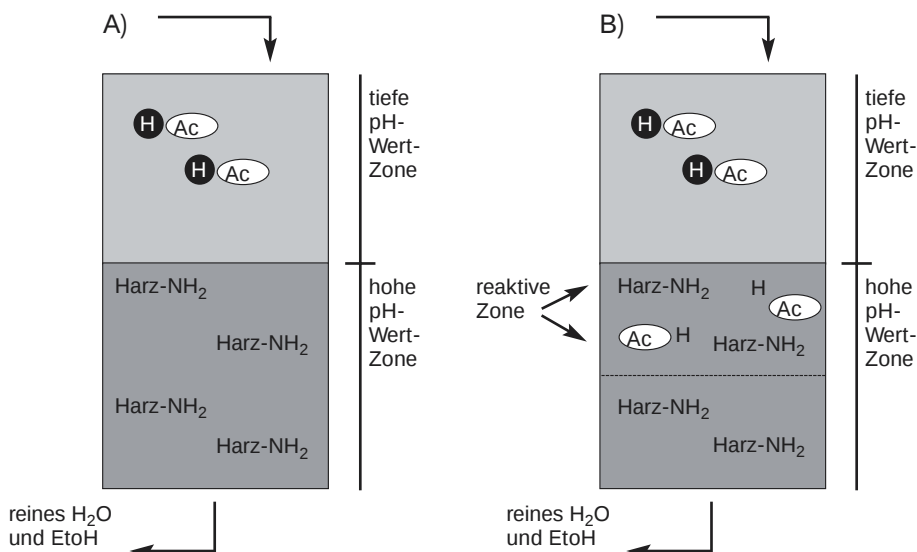
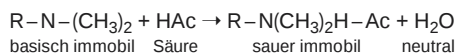


Abb. 2: Der Ionenaustauscher im Ausgangszustand (A) und nach Beschickung mit wässriger Essigsäure (HAc).

scherkolonne, wird eine Kontaktgrenze zwischen dem hohen pH (11) der Säule und dem Permeat-pH (3–4) entstehen. Während des Ionenaustauschervorgangs bewegt sich diese Front nach unten. Essigsäuremoleküle (HAc) in der alkalischen Zone geben ihr Proton (H⁺) ab. Weil der pK-Wert von Essigsäure 4,8 ist, liegt HAc oberhalb dieses Werts zu mehr als 50% in der dissoziierten (gespaltenen) Form H⁺ und Ac⁻ vor.

Am schwach basischen Anionenaustauscher läuft folgende Reaktion ab:



Unter dem Einfluss von Protonen wird die Zahl der N-Valenzen von 3 auf 5 erhöht. Das H-Atom übernimmt unter Ausbildung einer kovalenten Bindung das freie Elektronenpaar des Stickstoffs. Die Aminogruppe wird damit protoniert und liegt nun als R-N-(CH₃)₂-H⁺ vor. Unter dem Einfluss der Säure sinkt der pH unter den pK*) (4,8) von HAc und es bildet sich eine fünfte Bindung mit dem Ac⁻, die Salzcharakter hat. Es werden dem Wein (Permeat) bei der Behandlung also keine Anionen zugeführt. Dies könnte auch lebensmittelrechtlich eine wichtige Rolle spielen.

*) Der pK-Wert (Säurekonstante) gibt an, bei welchem pH Wert eine ionisierbare chemische Gruppe die Hälfte ihrer Protonen (H⁺) abgegeben hat.

Die Essigsäure (H⁺ und Ac⁻) bleibt somit in der Ionenaustauschersäule hängen. Kontrolliert wird dies im Gerät über eine online pH-Messung, mit welcher der Zustand des Permeats nach dem Ionenaustauscher erfasst wird. Wenn Säure durchbricht, bedeutet dies, dass alle Aminogruppen mit Acetat besetzt sind. Dann muss die Harzsäule abgehängt, mit Kalilauge (KOH) regeneriert, und anschliessend durch extensives Spülen wieder in den Ausgangszustand zurückversetzt werden.

2.2 Entfernung von Ethylacetat

Neben Essigsäure ist in belastetem Wein wie erwähnt immer auch Ethylacetat als Kondensationsprodukt von Alkohol und Essigsäure vorhanden. Mit einem Molekulargewicht von 88 d kann EtAc ebenfalls die Membran passieren, wenn auch bedingt durch seine Grösse nur in begrenztem Ausmass. Ethylacetat ist als Ester nicht ionisierbar wie die Essigsäure. Die alkalischen Bedingungen des Harzes begünstigen jedoch seine Verseifung, was wieder zu den freien Ausgangspartnern Essigsäure und Alkohol führt. Essigsäure wird vom Harz zurückgehalten, während der freiwerdende Alkohol die Säule passiert und zum Wein zurückgeführt werden kann. Weil aber zuerst immer die der Esterbindung hydrolysiert werden muss, ist die Leistung des Systems in bezug auf die Entfernung von Ethylacetat geringer.

Im Normalfall kann mit einer Verminderung des EtAc um etwa 40% gerechnet werden.

Entscheidend für die Behandlungszeit eines Weines mit erhöhtem Ethylacetatgehalt ist vor allem der niedrige Geruchsschwellenwert des EtAc. Das bedeutet auch, dass wenn der Essigsäuregehalt unter der Geruchsschwelle liegt, ein Wein nicht bereits «geheilt» ist, denn es besteht immer noch die Gefahr einer zu hohen Ethylacetatbelastung. Es ist somit empfehlenswert, vor der Behandlung eines Weines auch dessen Ethylacetatwert bestimmen zu lassen.

3. Rückführung des gereinigten Permeats zum Wein?

In der Folge wird das gereinigte Permeat (Wasser/Alkoholgemisch) wieder dem Wein zugeführt. So wird gewährleistet, dass der Ausgangswein weder eine Verdünnung noch eine Konzentration erfährt.

4. Verminderung von Gärstockungen

Wie Rassmussen et al. 1995 (2) gezeigt haben, neigen Weine (in diesem Fall war es Chardonnay und Merlot) mit künstlich erhöhten Essigsäuregehalten zu Gärstockungen. Diese Resultate müssen jedoch insofern mit Vorsicht betrachtet werden, als beim Merlot bis zu 2 g/l Essigsäure keine negativen Einflüsse auftraten, während Chardonnay bereits bei 1 g/l deutliche Anzeichen von Restzucker erkennen liess (Tab. 3). Es ist nicht klar, ob erhöhte Essigsäuregehalte, die während oder vor der Gärung entstanden sind, zu Gärstockungen beitragen. Zumindest konnte bei Weinen, die ursprünglich erhöhte Essigsäuregehalte und etwas Restzucker aufwiesen, nach der Entfernung der Essigsäure bei ca. 75% der Proben ein nochmaliges Angären beobachtet werden (3).

In der nächsten Ausgabe werden wir Ihnen die Resultate der Versuche 1996 bis 1997 präsentieren.

Literatur

Das Literaturverzeichnis wird in der Fortsetzung dieses Artikel in der SZOW Nr. 8 aufgeführt.

Tab. 3: Restzucker bei Chardonnay, 30 Tage nach Beimpfung, Resultate mit 99% Signifikanz gesichert (2; Rassmussen et al.).

Zugeführte Menge an Essigsäure	Kontrolle	1 g/l	2 g/l	4 g/l
Durchschnittsmessungen von Restzucker in g/l	0	2	3,6	16,8

Vous trouverez le résumé français dans le deuxième part de cet article au numéro 8 de la SZOW.

Entfernung von Essigsäure aus Wein: Ein neues Verfahren (Teil 2)

Martin Wiederkehr, Eidgenössische Forschungsanstalt Wädenswil

In der letzten Ausgabe der SZOW wurde ausführlich über die Entstehungswege von Essigsäure und deren Sekundärprodukten gesprochen sowie die Funktionsweise der Umkehrosmose, gekoppelt mit einem Ionentauscher, erklärt. Im zweiten Teil gehen wir auf die Resultate unserer Versuche ein, welche die Forschungsanstalt Wädenswil als erstes Institut in Europa erhob.

Resultate

In der Tabelle 4 ersehen Sie erste Resultate von Versuchen, die an der Forschungsanstalt Wädenswil durchgeführt wurden.

Degustativ wurden die Weine nach der Behandlung nicht negativ beurteilt. Wei-

ne, die jedoch ursprünglich über 2 g/l Essigsäure aufwiesen, wurden nach der Behandlung sensorisch als matt und fad beschrieben. Kein Wunder, wird ja durch die Entfernung von Essigsäure auch die Gesamtsäure deutlich verändert (Tab. 6). Solche Weine sollten aus önologischer Sicht – wenn überhaupt – dann nur als

Verschnitt auf den Markt gebracht werden. Aus lebensmittelrechtlicher Sicht muss zudem ausdrücklich und unmissverständlich darauf hingewiesen werden, dass Weine, welche den gesetzlich festgelegten Essigsäurewerte einmal überschritten haben, auch nach einer erfolgreichen Reduktion nicht mehr in Verkehr gebracht werden dürfen. Eine unabhängige Kontrolle der Osmosebehandlungen durch den Staat (Forschungsanstalten und/oder Kantonschemiker) ist zum Schutze aller – Produzenten und Konsumenten – unabdingbar. Ein Missbrauch könnte verheerende Folgen für den Qualitätsanspruch unserer Weinwirtschaft nach sich ziehen.

Tab. 4: Behandelte Weine (Juli 96 bis April 97).

Jahrgang	Menge (hl)	Code	HAc vorher	HAc nachher
Weisswein Ostschweiz	95 1	CH-2	0,7 g/l	0,45 g/l
Rotwein Ostschweiz	96 10	CH-9	1,9 g/l	0,46 g/l
Rotwein Ostschweiz	95 15	CH-5A/B	4,3 g/l	0,65 g/l
Rotwein Ostschweiz	94 10	CH-11A/B/C	0,8 g/l	0,30 g/l
Rotwein Frankreich	95 7	F-12	0,9 g/l	0,47 g/l
Rotwein Frankreich	95 7	F-11	0,9 g/l	0,52 g/l
Rotwein Ostschweiz	95 10	CH-1A/B	1,3 g/l	0,68 g/l
Rotwein Ostschweiz	94 2,5	CH-3	1,42 g/l	0,51 g/l
Rotwein Ostschweiz	95 7,5	CH-4	1,41 g/l	0,72 g/l
Rotwein Ostschweiz	94 10	CH-6	2,1 g/l	0,91 g/l
Rotwein Ostschweiz	93 15	CH-10A/B	1,9 g/l	0,78 g/l
Rotwein Ostschweiz	96 2	CH-14	0,65 g/l	0,37 g/l
Rotwein Ostschweiz	96 60	CH-17A/B/C	1,2 g/l	0,65 g/l
Rotwein Westschweiz	96 4	CH-18	2,2 g/l	0,80 g/l
Rotwein Westschweiz	96 4	CH-15	0,55 g/l	0,37 g/l
Süsswein Westschweiz	96 7	CH-16	3,9 g/l	1,11 g/l
Total	172			

Tab. 5: Verminderung von Ethylacetat und flüchtiger Säure (Muster Pinot noir CH-11A/B/C 1996, Messungen Mai 1997).

	vor Behandlung	nach Behandlung	Reduktion
flüchtige Säure g/l	0,8	0,3	62%
Ethylacetat g/l	0,16	0,104	35%

Tab. 6: Gesamtanalyse verschiedener behandelter Weine.

	Pinot noir 1 vorher	nachher	Pinot noir 2 vorher	nachher
Titr. Gesamtsäure g/l	6,8	5,9	6,7	5,1
Flüchtige Säure g/l	1,42	0,51	1,41	0,72
Weinsäure g/l	2,2	2,4	2,3	2,2
Äpfelsäure g/l	0,2	0,2	0,2	0,2
pH Wert	3,67	3,7	3,67	3,74
Alkohol Vol.-%	11,8	11,5	11,8	11,7
Zucker g/l	2,5	2,7	2,5	2,5
Dichte g/ccm	0,9945	0,9955	0,9945	0,9945
Gesamtextrakt g/l	30,8	32,4	30,8	30
Eisen mg/l	0,6	0,6	0,5	0,5
Kupfer mg/l	0,1	0,1	0,1	0,1
Kalium g/l	1,3	1,3	1,1	1,2
Natrium mg/l	5,7	6,7	6,1	8,3

Alkoholverluste

Im Verlauf der Versuche wurde festgestellt, dass bei kleineren Weinmengen deutliche Alkoholverluste eintraten. Wie aus Abbildung 3 hervorgeht, stehen diese Verluste in direkter Abhängigkeit zur behandelten Menge Wein. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, dass in der Pilotanlage drei Ionenaustauscherkolonnen mit einem Inhalt von je ca. 35 l eingebaut waren. Bei der Inbetriebnahme wie auch der Entleerung der Anlage wird mit Wasser gearbeitet. Die Wasser/Wein-Vermischungszone ist in diesem Falle für kleinere Mengen (< 500 l) offenbar zu gross, da ein Absinken des Alkoholgehalts bis zu 0,4 Vol.-% beobachtet wurde. Bei grosszügigerer Abtrennung von «Vor- und Nachlauf» ist anzunehmen, dass der Weinverlust für ein praxisgerechtes Arbeiten zu gross wäre.

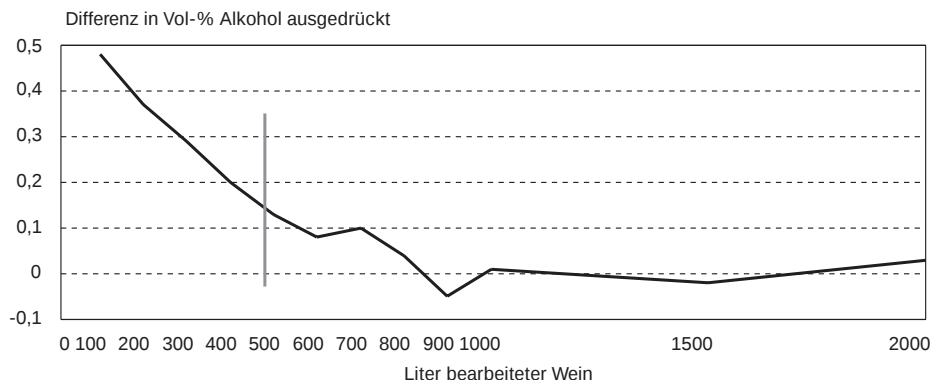
Natrium und Kalium

Als Indiz für die in der EU nicht erlaubte Behandlung von Weinen mit Ionenaustauschern schlagen Würdig/Woller (1989) vor, die Natrium/Kaliumverhältnisse sowie die absoluten Werte zu prüfen. Fällt die Relation unter 20 und steigt gleichzeitig der Natriumwert über 50 mg/l, so ist anzunehmen, dass der Wein mit einem Ionenaustauscher behandelt wurde. Wir konnten diese Verschiebung

Tab. 7: Natrium/Kalium Verhältnisse.

	K mg/l	Na mg/l	K/Na
Pinot 1 vorher	1300	5,7	228
Pinot 1 nachher	1300	6,7	195
Pinot 2 vorher	1100	6,1	180
Pinot 2 nachher	1200	8,3	145

Abb. 3: Alkoholgehaltsdifferenzen in Vol.-% ausgedrückt in Relation zur behandelten Menge Wein in Liter.



in keinem der mit A-103 behandelten Weine feststellen.

Diskussion

Bei der Anwendung von Umkehrosmose in Verbindung mit einer Anionenaustauscherkolonne konnte festgestellt werden, dass sich Essigsäure aus dem Wein entfernen lässt, ohne dass sich das Produkt in unvorhergesehener Art chemisch, physikalisch oder sensorisch nachteilig verändert hätte.

Folgende analytischen Parameter werden hingegen markant verändert: Flüchtige Säure, gesamte titrierbare Säure und mengenabhängig der Alkoholgehalt nehmen ab, der pH-Wert steigt erwartungsgemäss an. Die Abnahme des Alkoholgehaltes ist mit grösster Wahrscheinlichkeit auf die Auslegung des Geräts zurückzuführen. Auf der Permeatseite wird mit drei Anionenaustauscherkolonnen à 35 l Nenninhalt gefahren. Die Permeat-Wasser-Mischzone ist insbesondere bei kleinen Partien damit hoch. Mengen unter 500 l eignen sich nur bedingt zur Verarbeitung, da die Verluste zu hoch sind. Die übrigen Werte blieben im Rahmen der analytischen Streuung. Sensorisch wurden die behandelten Proben als signifikant besser beurteilt.

In der Literatur wird angeführt, dass eine nach EG Richtlinien nicht erlaubte Behandlung von Wein mit Ionenaustauschern aufgrund des Kalium/Natriumverhältnisses nachgewiesen werden könne (7). Die von uns untersuchten Weine waren in ihren Natriumwerten nach Ionenaustauscherbehandlung weder höher, noch verringerten sich die Verhältniszahlen (K/Na) massgeblich. Daraus geht hervor, dass dem Permeat keine fremden Austausch-Ionen zugeführt wurden, da das Harz lediglich als Säure-Adsorber funktioniert.

Es konnte festgestellt werden, dass neben dem Essigsäuregehalt auch eine Reduktion von Ethylacetat eintritt. Smith

und Jones (3) haben gezeigt, dass sich Ethylacetat bei einer Halbierung des Essigsäurewertes um ca. 40% verringert. Wir können diese Beobachtungen bestätigen. Beim Einsatz des Umkehrosmose/Ionenaustauscher-Geräts sollte jedoch vor der Behandlung neben der Essigsäure unbedingt auch eine Ethylacetatbestimmung durchgeführt werden, da eine nichtlineare Beziehung zwischen Essigsäure und Ethylacetat besteht.

Sensorisch wurden die behandelten Weine als besser taxiert. Die Ausnahme bildeten Weine, welche einen Ausgangsgehalt von mehr als 1,8 g/l Essigsäure aufwiesen. Derart angeschlagene Weine wurden nach der Behandlung als matt und fade bezeichnet.

Wie Rassmussen et al. (2) zeigen konnten, neigen Weine mit künstlich erhöhtem Essigsäuregehalt vermehrt zu Gärstörungen. Weissweine scheinen diesbezüglich gegenüber Rotweinen anfälliger zu reagieren.

Neben der rein analytischen Seite sind lebensmittelrechtliche und sicherlich auch ethische Überlegungen zum Thema angebracht. In der Fremd- und Inhaltsstoffverordnung vom 26.6.95 wird in der Schweiz für flüchtige Säure (berechnet als Essigsäure) ein Toleranzwert von 1200 mg/kg angegeben. Weine, die diesen Wert überschreiten, sind nicht mehr marktkonform. Korrekturen sind nicht vorgesehen und auch griffige Ausführungsbestimmungen liegen nicht vor. Um Missbrauch vorzubeugen, muss die Umkehrosmose/Anionenaustauscher-Anwendung durch eine unabhängige Kontrollinstanz begleitet werden. Eine sensorische und analytische Prüfung der behandelten Weine ist in jedem Fall nötig.

Zusammenfassung

Zwischen Juli 1996 und April 1997 wurde an der Forschungsanstalt Wädenswil ein neues Verfahren zur weitgehend selektiven Entfernung von Essigsäure aus

Wein geprüft. Es wurden insgesamt 17'400 l Wein bearbeitet, welche degustativ zu hohe Essigsäure- bzw. Ethylacetatgehalte aufwiesen. Die Kombination von Umkehrosmose und Anionenaustauscher-Behandlung des Permeats ist in der Lage, Acetatkomponenten selektiv und wirkungsvoll zu reduzieren, jedoch sind die geltenden Einschränkungen lebensmittelrechtlicher und weinanalytischer Natur unbedingt zu berücksichtigen!

Dank

Dank gebührt all jenen, die mitgeholfen haben, diese Arbeit zu verfassen, insbesondere Domingo Rodriguez (Applikation), Roland Bill und Jürg Gafner mit ihren Teams (Analytik), Werner Koblet und Hans Peter Ruffner für die Durchsicht und Korrekturen.

Literatur

- (1) BATF (Bureau of Alcohol, Tobacco and Firearms), Federal Register, Vol. 61, No. 91, May 9, 1996, Rules and Regulation.
- (2) Rassmussen J.E. et al.: Acetic Acid as a Causative Agent in Producing Stuck Fermentations, Am. J. Enology Vitic., Vol. 45, No. 2, 1995.
- (3) Smith C., Jones R., Vinovation Inc.: Interne Papiere, 1997.
- (4) Robinson J.: The Oxford Companion of Wine, Oxford University Press, 1994.
- (5) Dictionnaire du Vin, Edition Sezame, Boulogne sur Seine, 1988.
- (6) Wollan D., Baldwin G. und Smith C.: New Technology for volatile acidity reduction provides remedy for many stuck fermentations.
- (7) Würdig/Woller, Chemie des Weines, Verlag Ulmer, Stuttgart, 1989.
- (8) Staude E.: Membranen und Membranprozesse, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992.

Elimination de l'acide acétique dans le vin: un nouveau procédé

Entre juillet 1996 et avril 1997, un nouveau procédé pour l'élimination largement sélective de l'acide acétique dans le vin a été testé à la Station fédérale de recherches à Wädenswil. 17'400 l de vin au total présentant une teneur trop élevée d'acide acétique ou d'ester acétique du point de vue dégustatif ont été traités par ce procédé. Le traitement combiné du permeat par osmose inverse et échangeur anionique permet de réduire les composants d'acétate de manière sélective et efficace. Mais attention: les restrictions imposées par la législation sur les denrées alimentaires et l'analyse du vin sont à respecter absolument!