

Schwefeldioxid bei der Destillation wirksam Abscheiden

Einleitung

Bei der Destillation von Maischen treten vereinzelt stechende Gerüche auf. Diese sind auf verschiedene Ursachen zurückzuführen. Der bekannteste Vertreter ist das Acrolein, welches selten auftritt, jedoch bei der Destillation einer acroleinhaltigen Maische zu starken Reizungen der Atemwege führt und als Folge der Brenner oder die Brennerin den Brennraum gerne verlassen möchte. Ein anderes Beispiel ist die Essigsäure, welche deutlich häufiger auftritt, jedoch gut behandelbar ist. In den letzten Jahren erreichten uns immer wieder Anfragen zu fehlerhaften Bränden, die ein auffälliges Stechen aufwiesen. Bei sehr vielen Mustern, die uns zur Verfügung gestellt wurden, teils sogar Destillat mit Maischeprobe, konnte in unserem Fachlabor als Ursache Schwefeldioxid

ermittelt werden. Leider sind die Konzentrationen von Schwefeldioxid in den fermentierten Maischen meist gering, sensorisch unauffällig und vor der Destillation kaum erkennbar.

Grundlagen

Schwefeldioxid kann durch deren Einsatz bei der Herstellung in eine Maische kommen. Da bekannt ist, dass eine Schwefelung einer Maische aus mikrobiologischer Sicht im Vergleich zu einer pH-Absenkung kaum Vorteile bringt, jedoch bei der Destillation sehr störend ist, werden Maischen nicht mit Schwefeldioxid oder schwefliger Säure behandelt, sondern mit Schwefelsäure oder – neu seit 2018 –Phosphorsäure zur pH-Absenkung versetzt.

Tabelle 1: Übersicht zur Chemie des Schwefels

Molekülformel	H ₂ S	H ₂ SO ₃	H ₂ SO ₄
Bezeichnung	Schwefelwasserstoff	schweflige Säure	Schwefelsäure
Geruch	faule Eier, charakteristisch	stechend, charakteristisch	stechend, charakteristisch
Salze	Sulfide	Sulfite	Sulfate

Während Schwefelwasserstoff an faule Eier erinnert und ebenso wie Bockser-Verbindungen bereits in geringen Konzentrationen in den Maischen, oft bereits während der laufenden Gärung wahrnehmbar sind, lässt sich schweflige Säure sensorisch erst in höheren Konzentrationen in betroffenen Maischen erkennen. Dies kann je nach Rohstoff und Aromaintensität der Frucht erst ab 50 mg/L der Fall sein. Schwefelsäure hingegen bewirkt in geringen Dosierungen bereits eine

deutliche Absenkung des pH-Wertes, da es sich um eine starke Säure handelt.

Schwefeldioxid liegt in wässriger Lösung als H₂SO₃, besser bekannt als schweflige Säure, vor. Je nach Lage des pH-Wertes in der Lösung liegt ein Teil als undissoziiertes Schwefeldioxid vor (SO₂), welches hoch wirksam Mikroorganismen in deren Entwicklung hemmt.

Schwefeldioxid spielt bei der Destillation von Maischen, aber auch bestimmter Rohstoffe wie

Wein aus Trauben, welcher in der Regel geschwefelt vorliegt, eine Schlüsselrolle, wenn es um die Qualität des entstehenden Destillates geht. Es ist flüchtig und geht bei der Destillation ins Destillat über. Eine selektive Abscheidung im Vorlauf gelingt in der Regel nicht ausreichend. Auch eine Bindung an Kupfer ist bei hohen Konzentrationen nicht ausreichend, große Mengen gehen ins Destillat über und führen zu hohen Gehalten und sensorischer Belastung des Destillates. In Weinbrennereien ist der Einsatz eines Katalysators oft nicht ratsam, da die großen Mengen an Schwefeldioxid über die Zeit betrachtet durch die intensive Reaktion mit Kupfer, sowie der sich anschließenden Regeneration zu einer starken Abnahme des Kupfers im Katalysator führen. Je nach Aufkommen an Abtrieben ist in wenigen Jahren das gesamte Kupfer abgetragen, der Katalysator wird im Lauf der Zeit regelrecht aufgelöst. Auch alle anderen Bauteile des Brenngerätes, die aus Kupfer gefertigt sind, unterliegen diesen hohen Belastungen.

Bei der alkoholischen Gärung kann Schwefeldioxid als Nebenprodukt entstehen (Quelle: Maik Werner, Beeinflussung der analytischen und sensorischen Qualität von Weißwein in Abhängigkeit der Mostzusammensetzung unter besonderer Berücksichtigung schwefelhaltiger Komponenten, Dissertation, 2013). Die Ursachen sind vielfältig, meist liegen Stressbedingungen vor, welche durch Nährstoffmangel, ungeeignete Temperaturen, Rückstände an Fungiziden oder Hemmstoffen aller Art entstehen können. Möglich sind auch der Umbau von Ammoniumsulfat aus der Nährstoffversorgung der Hefen, sowie Anwendungen von Netzschwefel im Pflanzenschutz oder auch Sulfate aus anderen Quellen. Die entstehenden Konzentrationen an Schwefeldioxid in betroffenen Maischen liegen von wenigen mg/L bis 50 mg/L, vereinzelt auch höher. Bei der Destillation erfolgt eine starke Aufkonzentrierung an Schwefeldioxid, welche im hochprozentigen Destillat zu Konzentrationen von 200 mg/L und mehr führen kann. Selbst nach Herabsetzen auf Trinkstärke liegen die verbleibenden Konzentrationen viel zu hoch, die Produkte sind nicht verkehrsfähig, an Genuss ist nicht zu denken.

Sehr vorteilhaft erweist sich bei flüchtigen Verbindungen das Rau- und Feinbrennverfahren. Sowohl Acrolein, als auch ein Essigstich oder auch Schwefeldioxid sind im Rauhbrand sensorisch gut erkennbar. Im Rauhbrand kann auch gleich eine Behandlung zur Fehlerbeseitigung (nicht bei Acrolein) erfolgen, der anschließende Feinbrand führt je nach Ausprägung des Fehlers zu guten Ergebnissen.

Wird eine betroffene Maische direkt feingebrannt, so wird der Fehler erst während der laufenden Destillation erkennbar. Eine Behandlung ist je nach Situation (Abfindungsbrennerei oder Verschlussbrennerei) ggf. erst durch ein Umbrennen möglich. Dies treibt die Kosten in die Höhe, die Qualität der Destillate ist bei starker Fehlerausprägung mitunter sehr eingeschränkt, insbesondere dann, wenn mehrere Fehler zugleich vorliegen.

Bekanntes Verfahren

Die beschriebene Problematik ist bereits sehr lange bekannt. Bei Wein, welcher zur Destillation hergestellt wird, wurde historisch betrachtet nicht oder kaum geschwefelt und nach Fertigstellung mit Weindestillat überspritzt, um eine Konservierung sicherzustellen, insbesondere wenn keine Schwefelung erfolgte. Dieser sogenannte Brennwein war lagerfähig und ließ sich auch über weite Strecken gut transportieren. In der heutigen Zeit kommt meist Wein aus der Weinbereitung zum Einsatz, der erst zu einem späteren Zeitpunkt für die Destillation bestimmt wird. Dieser liegt dann zwangsläufig geschwefelt vor.

Bei Maischen, die einen erhöhten Gehalt an Schwefeldioxid aus der alkoholischen Gärung aufweisen, bestehen mehrere in der Literatur beschriebene Verfahren. Diese Verfahren

eignen sich auch für das Brennen von Wein zur Herstellung von Weinbrand. Die nachfolgende Tabelle 2 gibt eine kurze Übersicht.

Tabelle 2:

	Natronlauge	Kalk/Calciumcarbonat	Wasserstoffperoxid	Aktivkohle
Zeitpunkt der Anwendung	in den Rauhbrand oder den auf ca. 30 % vol verdünnten Feinbrand vor dem Umbrennen	in den Rauhbrand oder den auf ca. 30 % vol verdünnten Feinbrand vor dem Umbrennen oder auch direkt in die Maische bei bekannten Problemen	in den Rauhbrand oder den auf ca. 30 % vol verdünnten Feinbrand vor dem Umbrennen	in den Rauhbrand oder den auf ca. 30 % vol verdünnten Feinbrand vor dem Umbrennen
Wirkprinzip	pH-Shift	pH-Shift	Oxidation	Adsorption
Wirkung	Aus H_2SO_3 entsteht nicht flüchtiges Na_2SO_3 bei pH 5,6 bis 5,8.	Der pH-Wert der Maische wird auf um pH 4,4 angehoben.	H_2SO_3 wird zu H_2SO_4 oxidiert.	SO_2 wird an Aktivkohle gebunden.
Vorteile	preiswert, schnell	preiswert, einfach; als Feststoff gut dosierbar, schnell	einfach, teuer, langsam	sehr teuer, mittlere Geschwindigkeit
Nachteile	Wirkung zu Beginn der Destillation sehr gut, lässt mit Fortschritt der Destillation nach. Keine Anwendung in die Maische oder den Wein, da Aufwandmenge sehr groß. pH-Meter erforderlich.	Wirkung eingeschränkt. Nur geringe Konzentrationen können wirksam erfasst werden.	Keine Anwendung in die Maische oder den Wein, da Aufwandmenge sehr groß. Die Reaktion ist unspezifisch, auch erwünschte Stoffe werden mit oxidiert. Mehrtägige Wartezeit erforderlich.	Aktivkohle bindet unspezifisch Stoffe ab, auch erwünschte Verbindungen, insbesondere Esterverbindungen.
Nebenwirkung	Das Aromaprofil verändert sich geringfügig.	Das Aromaprofil verändert sich sehr geringfügig.	Das Aromaprofil verändert sich geringfügig.	Das Aromaprofil verändert sich geringfügig.

	Natronlauge	Kalk/Calciumcarbonat	Wasserstoffperoxid	Aktivkohle
Quellen (Auswahl)	Georg Innerhofer, Besseres Obst, 12-2005, 4-5; Hans Tanner, Hans Rudolf Brunner, Obstbrennerei heute, 1982, S.91f.; Pieper, Bruchmann, Kolb, Technologie der Obstbrennerei, 2. Auflage 1993, S.316	Georg Innerhofer, Besseres Obst, 12-2005, 4-5; Qingxuan Zhang, Jinhua Du,* Yuhong Jin, Zhiyun Zhao and Yingya Li, J. Inst. Brew. 2013, 119: 314 – 320; Hans Tanner, Hans Rudolf Brunner, Obstbrennerei heute, 1982, S.91f.; Pieper, Bruchmann, Kolb, Technologie der Obstbrennerei, 2. Auflage 1993, S.316	Georg Innerhofer, Besseres Obst, 12-2005, 4-5; Qingxuan Zhang, Jinhua Du,* Yuhong Jin, Zhiyun Zhao and Yingya Li, J. Inst. Brew. 2013, 119: 314 – 320; Pieper, Bruchmann, Kolb, Technologie der Obstbrennerei, 2. Auflage 1993, S.316	Qingxuan Zhang, Jinhua Du,* Yuhong Jin, Zhiyun Zhao and Yingya Li, J. Inst. Brew. 2013, 119: 314 – 320

Ein neues Verfahren

Bei Versuchsreihen mit Natronlauge, Kalkzusatz und Wasserstoffperoxid zur Behandlung der Schwefeldioxid-Problematik bei der Destillation von geschwefeltem Wein zeigte sich in der betrieblichen Praxis eine Reihe von Erkenntnissen. Mit Kalk allein konnte keine zufriedenstellende Abreicherung des Schwefeldioxides während der Destillation erreicht werden. Der pH-Wert des Weines lässt sich durch Kalk kaum anheben und das Bindungsvermögen reicht nicht aus um ausreichend wirksam zu sein. Wasserstoffperoxid bedarf einer mehrtägigen Reaktionszeit. Da die Reaktion unspezifisch abläuft und H_2O_2 nicht exklusiv mit SO_2 bzw. H_2SO_3 reagiert, treten Oxidationen aller Art auf. Dies betrifft später insbesondere das Aromaprofil des entstehenden Destillates. Auch bei Anwendung in Rauhbränden bleiben diese Nachteile erhalten.

Die besten Ergebnisse konnten mit dem Einsatz von Natronlauge in den Rauhbrand erreicht werden, sowohl hinsichtlich der Abreicherung, als auch bezüglich des Aromaprofiles des Destillates. Jedoch traten über die Laufzeit der Destillation immer weiter steigende Konzen-

trationen an Schwefeldioxid im Destillat auf, selbst wenn auf leicht höheren pH-Wert zu Beginn der Destillation eingestellt wurde, wie beispielsweise pH 5,8. Durch Probenahme und Messung im Fachlabor konnte diese Beobachtung mit Messwerten belegt werden – in doppelter Hinsicht: Steigende SO_2 -Gehalte in der Vorlage gingen einher mit fallendem pH-Wert in der Brennblase. Durch den fallenden pH-Wert kann über die Zeit des Abtriebes Schwefeldioxid wieder flüchtig werden und ins Destillat gelangen.

Doch warum fällt der pH-Wert des Rauhbrandes des Weines in der Blase über die Zeit der Destillation ab? Eine entscheidende Rolle spielen das Kupfer aus der Brennblase, sowie der Umstand, dass während der Destillation neben Ethanol auch etwas Wasser mit aus der Blase entfernt wird. Das Kupfer geht bei der Destillation in Lösung und die Bildung von Kupfersalzen. Dazu kommt eine Konzentrationserhöhung des Puffers. Beides führt zu einer Absenkung des pH-Wertes. Der Rauhbrand ist als Destillat letztlich frei von Metallionen, vor allem wenn mit Edelstahlgefäßen und Kunststoffbehältern gearbeitet wird. Diese Lösung kommt bei der Destillation mit dem

Kupfer der Brennblase in Kontakt und löst Kupferionen aus dieser in sich auf. Dieser Effekt wird durch den Säureanteil des Puffers verstärkt. Dabei spielt es keine Rolle, ob Kupfercitrat in einem Zitronensäurepuffer oder Kupferphosphat in einem Phosphorsäurepuffer entsteht. Abhilfe schafft hier nur der Wechsel auf einen anderen Werkstoff wie hochwertigen Edelstahl in der Blase. Auch Glas stellt eine Alternative dar. Oder man stellt folgende Überlegung an:

Wie kann der pH-Wert über die gesamte Zeit der Destillation stabilisiert werden, um einen Anstieg der Konzentration an SO_2 über die Zeit zu unterdrücken?

Die Lösung liefert die Chemie. Grundlage ist der Einsatz eines chemischen Puffersystems. Was ist das? Jeder Mensch trägt ein Puffersystem in sich: Das Blut. Auch wenn wir säurereiche Getränke konsumieren oder salzhaltiges Essen verzehren, so ändert sich der Blut-pH-Wert nicht. Dies wird durch die Nierentätigkeit sichergestellt, welche den Salzhaushalt und den Säuregehalt regulieren. Ohne diese Regulation und Stabilisation würde in unserem Körper nichts mehr funktionieren, ein Überleben ohne Nieren ist nicht möglich. Bei einem chemischen Puffer liegt ein Gleichgewicht aus einer Säure und ihrem zugehörigen Salz vor. In diesem Gleichgewicht führt ein Säure- oder Laugenzusatz lange Zeit nicht zu einer pH-Veränderung. Erst wenn sehr viel Säure oder Lauge zugesetzt wird, kommt es zu Veränderungen. Dies wird am Beispiel eines HAc (Essigsäure) Puffers erklärt:

$\text{HAc} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ac}^- + \text{H}_3\text{O}^+$, wobei eine Gleichgewichtsreaktion vorliegt.

Bei einer Gleichgewichtsreaktion sind Hin- und Rückreaktion möglich, wobei im Gleichgewicht alle Reaktionspartner zeitgleich vorliegen – Ausgangsstoffe und Produkte.

Wenn in der wässrigen Lösung nun $c(\text{Ac}^-)/c(\text{HAc})$ entspricht, dann ist $\text{pH} = \text{pK}_s$. Bei

einem Acetatpuffer ist dies bei $\text{pH} = 4,74$ der Fall. Hier liegen exakt so viele Essigsäure-Anionen vor, wie undissoziierte Essigsäure.

Jetzt ist nur noch eine Herausforderung zu lösen: Ein Puffersystem finden, welches im gewünschten Bereich geeignete Bedingungen aufweist, in so gut wie jeder Brennerei verfügbar ist und keine Entsorgungsprobleme bereitet. Dieser ist schnell gefunden: Natrium-Citrat puffert bei pK_{s2} im Bereich um $\text{pH} = 4,76$ sowie bei pK_{s3} im Bereich um $\text{pH} = 6,4$.

Durch Einsatz eines Natrium-Citrat-Puffers statt reiner Natronlauge lässt sich der eingestellte und unbedingt erforderliche pH-Wert von 5,6 dauerhaft halten, auch wenn sich der Salzgehalt und insbesondere die Zusammensetzung dessen in der Lösung verändert. Citronensäure wird in der Lebensmittelherstellung oder auch in Kosmetika häufig als Säureregulator, respektive zur pH-Einstellung verwendet.

Und wie Versuche zeigten konnte die pH-Einstellung mit dem Puffersystem über mehrere Stunden stabil gehalten werden. Das Ziel, die Zeit bis Erreichen des Endes des Mittellaufes abzudecken, konnte rasch realisiert werden. Hierzu musste noch die erforderliche Menge an Pufferbedarf ermittelt werden.

Bei Einsatz von 140 L r.A. je Batch in einer 400 L Blase mit einer Einfüllmenge Rauhbrand von 350 L sind 1,2 kg Citronensäure mit 1,2 L Natronlauge 32 %ig erforderlich. Die genaue Einstellung des pH-Wertes muss in der Brennblase kontrolliert und ggf. erneut mit Natronlauge oder Citronensäure angepasst werden. In technischen Anwendungen wird eine Pufferkonzentration von meist um 2,5 % angegeben, die in der Praxis der Brennerei unterschritten werden kann, sofern der Nachlauf verworfen wird.

Umgerechnet entspricht das für 50 L r.A. je Batch in einem Brenngerät mit 150 L Blase mit

einer Einfüllmenge Rohbrand von 125 L dementsprechend 0,43 kg Citronensäure mit 0,43 L Natronlauge 32 %ig – vereinfacht können auch 0,5 kg Citronensäure und 0,5 L Natronlauge eingesetzt werden.

Beide Bausteine können in beliebiger Reihenfolge in einem Behälter mit Wasser vorab vermengt und gut durchmischt werden und in den Rohbrand bzw. in die Brennblase mit dem eingefüllten Rohbrand hinzugegeben werden.

Die in den Beispielen angeführten Alkoholmengen um 40 % vol in der Blase sind recht hoch, jedoch in der Anwendung möglich. Ein Wasserzusatz nach Einstellung des pH-Wertes ist problemlos möglich und verändert den pH-Wert nicht mehr. Ratsam ist die Einstellung auf Werte um 30 % vol in der Blase.

Ein Einsatz des Puffersystems in Maische führt nicht zum gewünschten Ziel, da jede Maische ein eigenes Puffersystem aus verschiedenen Salzen und Säuren aufweist. Diese müssten durch einen sehr großen Einsatz an Natrium-Citrat ausgeblendet werden, doch dies ist bereits allein aus ökonomischen Gründen nicht sinnvoll. Die Wirkung des genannten Puffers in Rohbrand oder verdünntem Feinbrand zum Umbrennen hingegen ist sichergestellt.

Beim Erhitzen des Rohbrandes mit zugesetztem Puffersystem tritt eine korrosive Reaktion mit dem Kupfer des Brenngerätes auf. Dabei werden Kupferionen aus der Blase in Lösung gebracht und bilden dort Kupfersalze, wie Kupfercitrat im Fall von Zitronensäure oder Kupferphosphat im Fall von Phosphorsäure. Diese Salze erscheinen in wässriger Lösung türkisblau. So erscheint auch der Rohbrand während der Destillation mit hellblauer Färbung. Untersuchungen konnten zeigen, dass dabei Konzentrationen an Kupfer in der Regel gesättigt vorliegen und Werte um 340 mg/L im wässrigen Anteil (ohne Alkohol) bei Einsatz eines Citratpuffers erreichen. Daraus

ergeben sich bis zu 88 g Kupfer je Batch bei 260 L Wasseranteil in einer 400 L Brennblase oder anteilig bis zu 34 g Kupfer je Batch bei 100 L Wasseranteil in einer 150 L Brennblase. Je nach Einsatz der Puffermenge können diese Werte höher liegen. Auch in dieser Konstellation geht es letztendlich um die aufkommenden Mengen. Hochgerechnet wird so bereits mit dem zwölften Abtrieb eine Menge von rund 1 kg Kupfer aus einer Brennblase ausgetragen – dieser Wert bezieht sich auf Einsatz einer 400 L Blase mit den vorab genannten Belegvolumina. Daher ist das genannte Verfahren nicht für Daueranwendungen geeignet, sondern im Idealfall nur bei sehr vereinzelt auftretenden Maischen mit erhöhten Gehalten an schwefeliger Säure einzusetzen. Weinbrennereien sollten möglichst auf andere Werkstoffe zurückgreifen, größere Materialstärken bei den Brennblasen wählen oder alternative Verfahren in Betracht ziehen.

Neben der Säure des Puffers wirkt auch die schwefelige Säure korrosiv. Weinbrennereien sollten daher abwägen, ob der Einsatz eines Kupferkatalysators überhaupt in Betracht gezogen werden sollte. Natronlauge und Puffersysteme fordern ihren Tribut an Kupfer, alternative Ansätze mit Oxidation der schwefeligen Säure zur Schwefelsäure wiederum generieren ebenfalls korrosive Effekte im Bereich der Brennblase. Hierbei entsteht Kupfersulfat als Salz von Kupfer und Schwefelsäure, welches nach dem Feinbrennen mit dem Blasenrückstand ausgetrieben wird.

Auch beim Einsatz von Natronlauge kommt es zu Belastungen der Oberfläche des Kupfers im Blasenbereich. Typisch ist die dabei auftretende schwarze Färbung und Aufrauung der Oberfläche. Bereits mit der nächsten Destillation einer sauren Maische (z.B. Obstmaische) oder Reinigung mit einem marktüblichen Brenngerätereiniger wird das an der Oberfläche angegriffene Kupfer ausgetragen,

die Blase erscheint in neuem Glanz – das Abwasser der Reinigung ist meist bläulich gefärbt. Daten zur Menge an ausgetragenen Kupfer liegen nicht vor, die Effekte dürften über einen ausreichend langen Betrachtungszeitraum jedoch vergleichbar sein.

Zusammenfassung

Der Einsatz eines chemischen Puffers bei der Destillation von schwefeldioxidhaltigen Rohbränden oder verdünnten Feinbränden beseitigt bei richtiger Anwendung Schwefeldioxid

zuverlässig durch Bildung nicht flüchtiger Salze der schwefligen Säure über die gesamte Zeit der Destillation des Mittellaufes, bei guten Bedingungen auch darüber hinaus. Die Anwendung setzt den sachgerechten Umgang mit Chemikalien unter Verwendung persönlicher Schutzausrüstung voraus. Eine Daueranwendung kann nicht empfohlen werden bei Brenngeräten deren Blase aus Kupfer gefertigt ist. Mein Dank gilt Jürgen Belz und Jürgen Friz aus dem eigenen Referat für die praktischen Arbeiten, sowie den Kolleginnen und Kollegen dem Referat Analytik für die chemisch analytischen Untersuchungen.

Ein Fachartikel zum neuen Verfahren wurde in Kleinbrennerei 06/2021 veröffentlicht.