

Verminderung der Metallgehalte von Weinen durch Anwendung selektiver Harze

REINHARD EDER, ANDREAS SCHREINER, GABRIELE SCHLAGER, KAROLINE PISCHINGER und SILVIA WENDELIN

Höhere Bundeslehranstalt und Bundesamt für Wein- und Obstbau
A-3400 Klosterneuburg, Wiener Straße 74

Im Rahmen von zweijährigen Versuchen wurden anhand von Weinen mit künstlich erhöhten Gehalten an Eisen, Kupfer, Zink und Silber verschiedene Verfahren zur Verminderung von Metallen beziehungsweise zur Stabilisierung der Weine getestet. Neben einem Adsorberharz (Divergan HM[®]) auf Basis von Vinylimidazol und Vinylpyrrolidon kamen zwei Chelatharze mit Iminodiessigsäure als aktive Gruppe (Chelex 100 und Serdolit Chelate CHE) sowie ein Chelatharz mit Tetraethylenpentamin (Metalfix Chelamine) zur Anwendung. Als Vergleichsvarianten wurden Blauschönungen durchgeführt bzw. Gummi arabicum-Präparate zugesetzt. Bei den blaugeschönten und den mit Divergan HM[®] behandelten Weinen konnten die Metallgehalte rasch auf unproblematische Restgehalte abgesenkt werden (um ca. 90 %). Bei Anwendungsmengen von bis zu 60 g/hl bewirkte das Adsorberharz eine Verringerung der Gehalte an titrierbaren Säuren um bis zu 0,6 g/l, des Extraktes um bis zu 1,0 g/l und der Phenole um bis zu 50 % (insbesondere Kaffeoyl-Weinsäure) sowie einen Anstieg des pH-Wertes um ca. 0,1 Einheiten. Die Bindung der Metalle erfolgte größtenteils innerhalb von zehn Stunden, bereits nach ca. 16 Stunden konnte das Adsorberharz vom Wein durch Filtration abgetrennt werden. Die Chelatharze hingegen zeigten nur eine geringe metallreduzierende Wirkung (um ca. 10 %), die auch durch eine Aktivierung mittels Säurewaschung nicht verbessert werden konnte. Bei der sensorischen Beurteilung der Weine wurden die mit Gummi arabicum versehenen Varianten sowie die mit Chelatharzen behandelten Weine etwas besser bewertet als die mit Divergan HM[®] stabilisierten bzw. blaugeschönten Weine. Bei der deskriptiven Weinbewertung waren die mit dem Adsorberharz geschönten Weine zwar weniger füllig als der Ausgangswein, aber verglichen mit den blaugeschönten Weinen wiesen sie eine bessere Reintönigkeit und Harmonie auf. Die Applikation der Harze erfolgte sowohl diskontinuierlich (Batchverfahren) wie auch kontinuierlich (Säulenverfahren), wobei aber mit Divergan HM[®] auf Grund der Feinkörnigkeit bei Umgebungsdruck keine befriedigende Durchflussrate erzielt werden konnte.

Reduction of metal contents of wines by means of selective resins. *The metal content of wines with added iron, copper, zinc and silver was reduced or stabilised with different technologies. New technologies were the application of an adsorbing resin based on vinylimidazol and vinylpyrrolidon (Divergan HM[®]) and of two chelating resins with iminodiacetic acid (Chelex 100 und Serdolit Chelate CHE) and one chelating resin with tetraethylenpentamine (Metalfix Chelamine) as active group. As references classical bluefining and stabilisation with gummi arabicum preparation were performed. Application of Divergan HM[®] or $K_4[Fe(CN)_6]$ caused a significant and desired reduction (-90 %) of metals. Binding of metals happened very quickly, so that the resin could be removed by filtration already after 16 hours. Additionally wines treated with 60 g/hl of the adsorbing resins exhibited lower contents of titratable acidity (-0.6 g/l), soluble solids (-1.0 g/l), phenolics, especially caftaric acid (-50%), and an increase of the pH-value (+0.1). In contrary, all chelating resins showed only a very low reduction of metals (-10%), which also could not be improved by acid washing of the resins. By sensorical evaluations the wines containing gummi arabicum were preferred to bluefined and Divergan HM[®] treated wines. Using descriptive analysis it was found out, that after treatment with the adsorbing resin the wines exhibited less body but better purity and harmony than bluefined wines. Experiments were carried out with continuous and discontinuous application of the adsorbing resin. Due to the small particle size and the resulting low flow rate Divergan HM[®] was not suited for column application at atmospheric pressure.*

Réduction de la teneur en métal des vins à l' aide de résines sélectives. Dans le cadre d' essais sur une période de deux ans, différentes procédures de réduction de métaux et/ou de stabilisation des vins ont été testées avec des vins dont la teneur en fer, cuivre, zinc et argent avait été augmentée artificiellement. En dehors d' une résine adsorbante (Divergan HM[®]) sur la base de vinyl-imidazole et de vinyl-pyrrolidone, on a utilisé deux résines chélatées dont le groupe actif est l' acide iminodiacétique (Chelex 100 et Serdolit Chelite CHE) ainsi qu' une résine chélatée à base de tétraéthylène-pentamine (Metalfix Chelamine). À titre de comparaison, on a effectué des collages bleus et/ou ajouté des préparations de gomme arabique. La teneur en métaux des vins traités au collage bleu et au Divergan HM[®] a pu être rapidement réduite (de 90 % environ) pour obtenir des teneurs résiduelles insignifiantes. Pour des quantités inférieures ou égales à 60 g/hl, la résine adsorbante a provoqué une réduction de 0,6 g/l au maximum pour les teneurs en acides titrables, de 1,0 g/l au maximum pour l' extrait et de 50 % au maximum pour les phénols (notamment, l' acide cafféoyl tartrique), ainsi qu' une augmentation de 0,1 unité environ pour la valeur pH. La liaison des métaux s' est effectuée pour la plupart dans une période de dix heures, la résine adsorbante a pu être séparée du vin par filtration au bout de 16 heures déjà. En revanche, les résines chélatées n' ont présenté qu' un faible effet réducteur des métaux (de 10 % environ), qui n' a même pas pu être amélioré par une activation au moyen d' un lavage à l' acide. Lors de l' évaluation sensorielle, les vins auxquels on avait ajouté de la gomme arabique et ceux traités aux résines chélatées ont obtenu un résultat un peu meilleur que ceux stabilisés au Divergan HM[®] et/ou traités au collage bleu. Il est vrai que, lors de l' évaluation descriptive, les vins collés à la résine adsorbante étaient moins moelleux que le vin de départ, mais, comparé aux vins traités au collage bleu, ils présentaient une plus grande pureté de l' arôme et une plus grande harmonie. Les résines ont été appliquées tant de manière discontinue que continue, mais il n' a pas été possible d' obtenir un débit satisfaisant avec Divergan HM[®] sous pression ambiante en raison de la finesse des grains.

Schwermetalle waren immer schon eines der größten Probleme bei der Weinbereitung. Sie treten meist als Verursacher von Trübungen, vor allem in der Flasche, und als Metallgeschmack in Erscheinung. Dabei sind vor allem der "weiße Bruch" (auch "grauer Bruch" oder "Blauwerden des Weines"), eine Eisen-Phosphat-Trübung, der "schwarze Bruch", eine Eisen-Gerbstoff-Trübung, die Zinn-Eiweiß-Trübung und seltener der Kupferbruch sowie Metallgeschmack durch Kupfer oder Zink erwähnenswert (WÜRDIG und WOLLER, 1989). Die Trübungen entstehen entweder durch die Reaktion eines Metalls mit einem anderen Weininhaltsstoff, oder durch die Bildung von Komplexen, welche andere kolloidal im Wein gelöste Stoffe im Zusammenhang mit weiteren Einflüssen (z. B. Wärme) instabil machen können. Eisentrübungen treten vor allem dann auf, wenn der Wein beim Abziehen oder bei der Füllung mit Luft in Berührung kommt. Sie sind meist schleierförmig und weiß bis grau ("weißer Bruch") beziehungsweise bläulich bis schwarz beim "schwarzen Bruch". Durch reduktive Verhältnisse im Wein (Einsatz von SO₂ und Ascorbinsäure) kann das Auftreten dieser Trübung verzögert werden (EDER et al., 2000).

Kupfertrübungen sind derzeit die am häufigsten auftretenden Metalltrübungen im Wein. Sie treten ab etwa vier Wochen nach der Füllung auf, zuerst als opaleszierender Schleier, dann als rot bis grünlich-brauner Niederschlag. Die Trubpartikel sind ca. 1 µm groß und

rund und können bei geringer Erfahrung unter dem Mikroskop mit Milchsäurebakterien verwechselt werden. Sie entstehen im Gegensatz zu Eisentrübungen besonders bei reduktiven Verhältnissen und können sich bei Luftzufuhr beziehungsweise Lichteinfluss wieder auflösen (KERN und WUCHERPENNIG, 1993).

Trübungen und Geschmacksbeeinflussungen treten nicht immer bei einem bestimmten Metallgehalt auf, sondern sind von vielen anderen Faktoren abhängig, vor allem von den restlichen Weininhaltsstoffen. Von vielen Autoren (FUSSNEGGER et al., 1992; WUCHERPENNIG und KERN, 1992; KERN et al., 1991) werden die Grenzwerte, unter denen keine Probleme mehr auftreten, bei 5 mg/l für Eisen und 0,5 mg/l für Kupfer angesetzt. Auch Geschmacksbeeinflussungen werden bei diesen Werten weitgehend ausgeschlossen. BAUER et al. (1994) empfehlen jedoch Werte von 3 mg/l für Eisen und von über 0,5 mg/l für Kupfer. Der überwiegende Teil des Schwermetallgehaltes von Weinen wird nicht auf natürlichem Weg von der Traube aufgenommen, sondern stammt von Pflanzenschutzmitteln bzw. vom Kontakt des Traubenmostes/Weines mit nicht korrosionsbeständigen Metallen und Legierungen (FUSSNEGGER et al., 1994).

Das klassische Verfahren zur Entfernung problematischer Metallgehalte aus dem Wein ist die Blauschönung oder Möslinger-Schönung mit Kaliumhexacyanoferrat (II). Dabei werden die Metalle Eisen, Kupfer, Zink,

Mangan, Nickel, Silber, Blei, Cadmium und Aluminium quantitativ aus dem Wein entfernt (WÜRDIG und WOLLER, 1989). In den letzten Jahren kamen aber auf Grund von vielerlei Problemen einige Bedenken gegenüber der Blauschönung auf. Das größte Problem aus heutiger Sicht ist, dass es mit ihr praktisch unmöglich ist, Weine, die einen erhöhten Kupfergehalt, aber keinen erhöhten Eisengehalt aufweisen, zu behandeln. Dieses Problem trat früher nur sehr selten auf, doch durch die moderne Arbeitsweise und neue Materialien ist ein erhöhter Eisengehalt viel seltener als früher. Trotzdem kann der Kupfergehalt zum Beispiel durch eine Böckerbehandlung mit Kupfersulfat erhöht sein (KERN, 1991; KERN und WUCHERPFENNIG, 1993).

In diesem Fall muss, da Kupfer im Vergleich zu Eisen bis auf viel geringere Restmengen (0,5 mg/l) aus dem Wein entfernt werden muss, die Zugabe von Kaliumhexacyanoferrat (II) fast nach stöchiometrischen Verhältnissen erfolgen. Außerdem erfolgt eine quantitative Ausfällung von Kupfer nur, wenn der Zusatz von Kaliumhexacyanoferrat (II) mindestens das Dreifache des Kupferäquivalents beträgt. Dazu kommt noch, dass die Reaktion auf Grund der geringen Konzentration der Reaktionspartner besonders gegen Ende hin sehr langsam abläuft. Das überschüssige Kaliumhexacyanoferrat (II), ist im Wein nicht stabil, zerfällt in freie Blausäure und kann zu einem Anstieg der freien Blausäure auf bis zu 50 µg/l und in der Folge zu dem für Überschönungen charakteristischen Bittermandelton führen (EDER et al., 2000). Aus diesen Gründen ist eine Blauschönung bei Weinen dieser Art nur nach einem vorherigen Verschnitt mit einem eisenhaltigen Wein möglich. Aus rein toxikologischer Sicht wäre die erhöhte Blausäurekonzentration nicht sehr bedenklich, denn die Blausäure wird vom menschlichen Körper sehr schnell abgebaut. Chronische Vergiftungen treten daher nicht auf, und um die letale Dosis von 0,5 bis 3,5 mg pro Kilogramm Körpergewicht in kurzer Zeit aufnehmen zu können, ist die Konzentration im Wein bei weitem nicht hoch genug (KERN, 1991). Wie bereits erwähnt, kommt es auch bei einer Überschönung, bei der nicht das gesamte Kaliumhexacyanoferrat (II) ausgefällt wird, zur Bildung von freier Blausäure, doch auch hier ist der Gehalt aus toxikologischer Sicht nicht gefährlich. Außerdem besteht auf Grund des deutlichen Bittermandeltons und immer wieder auftretenden blaugrünen Verfärbungen bei überschönten Weinen kaum die Gefahr, dass sie getrunken werden. Außerdem darf jeder Wein, in dem noch gelöste Hexacyanoferratverbindungen nachgewiesen werden können, nicht in Verkehr

gebracht oder weiterverarbeitet werden (TROOST, 1988). Bei der Entsorgung des Blauschönungstrubes gibt es auf Grund gesetzlicher Grundlagen größere Einschränkungen. Die Gesamtcyanidbelastung in Abwässern darf 20 mg/l nicht überschreiten, und daher ist Blautrub als Sondermüll zu entsorgen (KERN und WUCHERPFENNIG, 1993). Insgesamt fallen nach Schätzungen ca. 400 t Blautrub pro Jahr in der EU an (KERN und WUCHERPFENNIG, 1991). Ein weiterer großer Nachteil der Blauschönung ist die aufwändige Bedarfsermittlung für das Kaliumhexacyanoferrat (II), die nur von geschulten Fachleuten (Oenologen und Technikern) durchgeführt werden darf. Da die für die Ausfällung erforderliche Menge an Kaliumhexacyanoferrat (II) von der Oxidationsstufe der Metalle abhängig ist (z.B. für 1 g Fe^{2+} sind 7,5643 g und für 1 g Fe^{3+} sind 5,6720 g Kaliumhexacyanoferrat (II) erforderlich) kann der Blauschönungsbedarf nicht anhand der absoluten Gehalte der Metalle errechnet werden. Zusätzlich zu dem Vorversuch ist auch der Erfolg der Schönung durch einen Rückprobe zu überprüfen (WÜRDIG und WOLLER, 1989).

Aus den genannten Gründen wird schon seit Jahren intensiv nach Alternativen für die klassische Blauschönung gesucht, wobei bereits einige Erfolge erzielt wurden. Die erste und einzige derzeit zugelassene Alternative zur Blauschönung ist die Stabilisierung der Metalle mit Hilfe von Schutzkolloiden, die das Ausfallen von Metallen verhindern. Dazu wird heute Gummi arabicum in Kombination mit Zitronensäure verwendet, ein natürliches Baumharz verschiedener Leguminosen- und Mimosengewächse, das derzeit in unbegrenzter Menge im Wein eingesetzt werden darf (normale Mengen liegen zwischen 20 und 80 g/hl).

Eine weitere Ersatzmöglichkeit für die Blauschönung könnte die Verwendung von chelatbildenden Harzen darstellen. Diese Kunstharze, deren unlösliche Grundstruktur sie mit "normalen" Ionenaustauschern verbindet, haben spezielle funktionelle Gruppen, die selektiv auf Schwermetalle wirken und mit ihnen Chelate bilden (KERN und WUCHERPFENNIG, 1992). Als Chelat wird im Allgemeinen ein durch ein Metallkation über eine ein- oder mehrzahnige Komplexbindung geschlossene ringförmige Verbindung bezeichnet. Die Grundstruktur besteht meist aus einem Polystyrol-Divinylbenzolharz, das eine sehr poröse Struktur aufweist, um eine größere Reaktionsoberfläche zur Verfügung stellen zu können. Typische funktionelle Gruppen sind Imidoessigsäure, Aminophosphonsäure und Amidoxime (KERN und WUCHERPFENNIG, 1993). Ein großer Vorteil dieser Harze ist die extrem hohe Selektivität oft nur für wenige Schwer-

metalle. So ist es möglich, bestimmte Metalle aus sehr inhomogenen Lösungen abzutrennen, ohne die anderen Inhaltsstoffe zu beeinträchtigen, was zum Beispiel bei verschiedenen Nährlösungen oder bei der Reinigung von stark schwermetallbelasteten Abwässern wichtig sein könnte (KERN et al., 1992).

Eine dritte Alternative stellt das von der Firma BASF in Deutschland entwickelte Präparat Divergan HM[®] dar. Dieses Präparat, das auch Popcorn-Polymer genannt wird, ist ein Polyvinylpyrrolidon (PVPP)-ähnliches Copolymer aus Vinylimidazol (PVI) und Vinylpyrrolidon (PVP) im Verhältnis 9:1 (GREEN et al., 1995). Es ist ein in Wasser und in allen bekannten Lösungsmitteln unlösliches Adsorbens und entsteht, wenn man bei der Herstellung von PVPP die Pyrrolidonbausteine partiell durch Imidazolgruppen ersetzt. Divergan HM[®] adsorbiert laut Hersteller (BASF, 1996) selektiv Schwermetalle, wie Eisen, Kupfer und Aluminium, sowie 3,4-Zimtsäurederivate - phenolische Verbindungen, die über enzymatisch und nichtenzymatisch gebildete Reaktionsprodukte für unerwünschte Bräunungsreaktionen in Weiß- und Roséweinen verantwortlich sind. Die Funktionsweise der Reaktion ist kein Ionenaustauschmechanismus, sondern eine Donor-Akzeptor-Bindung zwischen dem stickstoffhaltigen Heterocyclus und einem Schwermetallkation. Die Komplexbildung erfolgt dabei über die elektronenreichste Stelle des Imidazolkerns (FUSSNEGGER et al., 1992). Bei verschiedenen Versuchen (HESFORD und BILL, 1995) wurde festgestellt, dass es bei der Verwendung von Divergan HM[®] zu einer Abnahme der titrierbaren Säure um bis zu 0,7 g/l (berechnet als Weinsäure) kommen kann und auch der Aschegehalt vermindert wird. Das könnte der Verwendung von Divergan HM[®] gewisse Grenzen setzen (Hesford und Bill, 1995). Andererseits stellt die bei einer Anwendungsmenge von 30 g/hl beschriebene Verringerung monomerer Phenole, insbesondere der Kaffeylweinsäure (-50 %) und anderer Hydroxyzimtsäurederivate (-20 bis -40 %), eine interessante Variante zur Vermeidung von oxidativen Bräunungen bei Weißweinen dar (MATTIVI et al., 2000). Bei Rotweinen war bei gleicher Aufwandmenge die Phenolabnahme deutlich geringer (3 bis 8 %), sodass sich die Farbverluste in Grenzen hielten.

Eine wesentliche Grundvoraussetzung für die Zulassung eines neuen Weinbehandlungsmittels ist dessen toxikologische Unbedenklichkeit. Hinsichtlich des Adsorberharzes Divergan HM[®] bestehen vereinzelt Bedenken hinsichtlich einer möglichen Abgabe freier Imidazolgruppen an den Wein. Diese Bedenken konnten

aber augenscheinlich im Rahmen einer toxikologischen Überprüfung durch die Food and Drug Administration, Department of Health and Human Services nicht bestätigt werden, sodass nun mit Schreiben vom 10. Juli 2001 in den USA Polyvinylimidazol als Filterhilfsstoff zugelassen ist (MACON, 2001).

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Wirkung verschiedener metallselektiver Harze (Adsorber- und Chelatharze) in österreichischen Weinen zu überprüfen und Erfahrungen hinsichtlich der Anwendbarkeit und Qualitätsbeeinflussung zu gewinnen. Weiters wurde eine Metallstabilisierung durch den Zusatz von Gummi arabicum und Zitronensäure vorgenommen, um auch diese Möglichkeit zu untersuchen. Parallel zu diesen Versuchen wurde die Blauschönung als Referenzmethode durchgeführt.

Material

Grundweine

Erste Versuchsserie

Es wurde Wein der Sorte 'Grüner Veltliner' des Jahrganges 1996 aus Niederösterreich verwendet. Die gesamte Weinmenge wurde in zweimal drei aliquote Teile (je Variante zwei Ansätze) geteilt und in jeder Teilmenge der Schwermetallgehalt wie folgt erhöht:

Teilmenge "A".....	Erhöhung des Eisengehalts auf ca. 15 mg/l (Fe-Wein)
Teilmenge "B".....	Erhöhung des Kupfergehalts auf ca. 2 mg/l (Cu-Wein)
Teilmenge "C".....	Erhöhung des Eisengehalts auf ca. 15 mg/l sowie des Kupfergehalts auf ca. 2 mg/l (Fe/Cu-Wein)

Die Anreicherung der Metallgehalte wurde mit Eisensulfat-Heptahydrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) (p. A., Fa. E. Merck, D-6100 Darmstadt, Artikelnummer 3965) und Kupfersulfat-Pentahydrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) (p. A., Fa. Riedel-deHaën, D-30926 Seelze, Artikelnummer 31293) nach vorhergehenden Berechnungen durchgeführt. Pro Variante wurden zwei grüne Flaschen (0,7 l) abgefüllt.

Zweite Versuchsserie

Als Grundwein wurde ein weißes Sortengemisch (Jahrgang 1997) aus Niederösterreich verwendet. Die Schwermetallgehalte wurden auf folgende Werte erhöht:

Eisen: auf ca. 15 mg/l
 Kupfer: auf ca. 2 mg/l
 Zink: auf ca. 2 mg/l
 Silber: auf ca. 1 mg/l

Teilmenge "A" (Fe-Wein): 40 g/hl
 Teilmenge "B" (Cu-Wein): 20 g/hl
 Teilmenge "C" (Fe/Cu-Wein): 60 g/hl
 zweite Versuchsserie : 60 g/hl

Dazu wurden Eisen(III)sulfat ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), Kupfer(II)-sulfat-5-hydrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$), Silbernitrat (AgNO_3) (alle Fa. Riedel-de Haën, D-30926 Seelze, Artikelnummern 31235, 31293 und 31630) und Zinksulfat-7-hydrat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) (Fa. E. Merck, D-6100 Darmstadt, Artikelnummer 8883) verwendet. Der daraus resultierende Wein wurde pro Variante in zwei braune 2,5 l-Flaschen mit Schraubverschluss abgefüllt.

Behandlungsmittel

Kaliumhexacyanoferrat (II)

Verwendet wurde Gelbes Blutlaugensalz $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in Pulverform (Fa. Riedel-de-Haën, D-30926 Seelze, Artikelnummer 31254). Der Schönungsbedarf wurde mit Vorversuchen nach HENNIG und JAKOB (1973) vorgenommen. Der Schönungsbedarf der einzelnen Weine war nach Abzug des notwendigen Sicherheitsfaktors bei der ersten Versuchsserie:

Teilmenge "A": 10,5 g/hl
 Teilmenge "B": 4,5 g/hl
 Teilmenge "C": 10,5 g/hl
 zweite Versuchsserie: alle Weine 11,5 g/hl

Das Kaliumhexacyanoferrat (II) wurde in die 0,7 l- bzw. 2,5 l- Flaschen zugesetzt und nach drei Wochen (erste Versuchsserie) bzw. vier Tagen (zweite Versuchsserie) Lagerung bei +14 °C abgetrennt. Die Abtrennung erfolgte in der ersten Versuchsserie mittels Filtration durch Zellulosefilterpapier (602 H, Fa. Schleicher & Schuell GmbH, D-37582 Dassel) und in der zweiten Versuchsserie mit Hilfe eines kleinen Schichtenfilters (Typ 142 Filter Holder, Fa. Millipore Corp., Bedford Massachusetts 1730) und K 250-Schichten (Fa. Seitz, D-6550 Bad Kreuznach).

Divergan HM[®]

(Fa. BASF, D-67056 Friedrichshafen, Artikelnummer 076247)

Die Einsatzmengen richteten sich nach Herstellerangaben (BASF, 1996). Sie betragen bei der ersten Versuchsserie:

In der ersten Versuchsserie wurde das Präparat den 0,7 l-Flaschen zugesetzt und nach drei Wochen wie auch das Kaliumhexacyanoferrat (II) abgetrennt. In der zweiten Versuchsserie wurde es in die 2,5 l-Flaschen gegeben, und diese wurden auf einem Magnetprüher 24 Stunden lang gerührt. Um eine ständige Kontrolle der Metallgehalte während der Behandlung zu ermöglichen, wurden nach 1 h, 3 h, 5 h, 8 h und 24 h Proben gezogen und diese in mit Schraubverschluss verschließbaren Eproutetten im Kühlschrank aufbewahrt. Die Abtrennung des Präparats von der Restmenge erfolgte auch hier wie bei der Blauschönung.

Chelex 100

(Chelatharz der Fa. Sigma, Wien, Artikelnummer C 7901)

Die Matrix dieses Chelatharzes sind kreuzvernetzte Polystyrolperlen mit Iminodiessigsäure (in der Natriumform) als Ligand. Es dient der Konzentrierung oder Entfernung von polyvalenten Kationen aus Lösungen, zur Wasserenthärtung, Metallentfernung und Abwasserbehandlung. Die Verbindung der wirksamen Gruppe erfolgt durch Methylgruppen zu aromatischen Ringen. Die Bindungskapazität beträgt 4 meq/ml bzw. 0,6 meq/g. Der effektive pH-Bereich liegt bei pH-Wert 4 bis 14.

Nach den Bedarfsangaben des Herstellers wurden die erforderlichen Dosagen errechnet.

Sie betragen für die erste Versuchsserie

Teilmenge "A".....22,6 g/hl
 Teilmenge "B".....2,4 g/hl
 Teilmenge "C".....16,0 g/hl
 zweite Versuchsserie (Batch und Säule): 57,5 g/hl

Serdolit Chelite CHE

(Fa. Serva, Heidelberg/Deutschland, Artikelnummer 40581.01)

Serdolit Chelite CHE ist ein makroporöses Polystyrolharz mit Iminodiessigsäuregruppen, welche eine hohe Affinität zu Schwermetallkationen haben. Der Feuchtigkeitsgehalt liegt bei 65 bis 75 %. Die Aufnahmekapazität beträgt laut Hersteller 1,0 val/l.

Daraus ergaben sich folgende Einwaagen für die drei Varianten (erste Versuchsserie)

Teilmenge "A" 10 g/hl

Teilmenge "B" 2 g/hl

Teilmenge "C" 12 g/hl

zweite Versuchsserie (Batch und Säule): 34,5 g/hl

Metalfix Chelamine

(Fa. Fluka, Buchs/Schweiz, Artikelnummer 63977)

Metalfix Chelamine ist ein Chelatharz mit immobilisiertem Tetraethylenpentamin für die selektive Extraktion von Schwermetallen, speziell für Metalle der Platingruppe.

Der Wassergehalt dieses Ionenaustauscherharzes beträgt etwa 70 %, die Teilchengröße liegt bei 150 bis 300 µm. Die statische Kapazität (bei Zink) ist größer als 1,0 mmol/g (auf die Trockensubstanz berechnet). Die Dichte ist etwa 0,7. Der Anwendungsbereich liegt bei pH-Wert 1 bis 12. Tetraethylenpentamin ist eine farblose bis gelbliche, viskose, hygroskopische, alkalisch reagierende Flüssigkeit mit einem Schmelzpunkt von ca. -30 °C und einem Siedepunkt bei 340 °C. Es ist mischbar mit Wasser, Alkoholen und Benzol.

Für die Versuche mit Metalfix Chelamine wurden folgende Mengen eingesetzt:

Erste Versuchsserie:

Teilmenge "A" 13,6 g/hl

Teilmenge "B" 2,4 g/hl

Teilmenge "C" 16,0 g/hl

zweite Versuchsserie (Batch und Säule): 34,5 g/hl

Gummi arabicum

Der Versuch zur Stabilisierung der Schwermetalle wurde nur in der ersten Versuchsserie durchgeführt. Es gelangte das Präparat "Citrogum super attivo" (Fa. Essoco, Italien, bezogen über Fa. Thonhauser, A-2380 Perchtoldsdorf) zum Einsatz, dessen Zusammensetzung vom Hersteller folgendermaßen beschrieben wird:

Gummi arabicum (E 414) 20,5 %

Zitronensäure (E 330) 3,5 %

SO₂ 0,5 %

Demineralisiertes Wasser

Den Proben wurde die höchste vom Hersteller empfohlene Dosis zugesetzt, nämlich jeweils 80 g/hl. Nach

dem Zusetzen wurden die Proben über den gesamten Versuchszeitraum bei +14 °C gelagert.

Methoden

Chemische Analysen

Die Grundanalysen wurden nach dem ALVA-Analysebuch (SCHNEYDER, 1979) innerhalb einer Woche nach der Weinbehandlung durchgeführt. Die Analyse der Mineralstoffe und der Metallgehalte erfolgte flammenphotometrisch mittels eines Atomabsorptionsspektrophotometers (Fa. Phillips, Cambridge/England, Artikelnummer PU 9400). Die Phosphorgehalte wurden mittels der Molybdänblau-Methode bestimmt (BARNHA und GRILL, 1980a). Die Aschegehalte wurden rechnerisch aus den einzelnen Mineralstoffgehalten ermittelt (BARNHA und GRILL, 1980b).

Bestimmung der Hydroxyzimtsäuren und Flavonoide mittels HPLC

Die quantitative Bestimmung der einzelnen Phenole erfolgte durch Einspritzung von 10 µl membranfiltrierter Probe (0,45 µm) mittels RP-HPLC mit der von uns bereits früher beschriebenen Methode (VRHOVSEK et al., 1997). Als Trennsäule wurden zwei hintereinander geschaltete Narrow-Bore-Säulen HP-ODS Hypersil RP-18, 5 µm (200 x 2,1) und (100 x 2,1 mm) verwendet. Als Laufmittel wurde ein Gradient aus 0,5 % Ameisensäure (pH-Wert = 2,3) und Methanol mit einer Flussrate von 0,2 ml/min gefahren. Die Säulenofentemperatur betrug 40 °C, und die Detektion erfolgte bei 320 nm.

Sensorische Analysen

In der ersten Versuchsserie erfolgte die Verkostung durch 13 fachkundige Prüfer. Es wurden die Varianten "Grundwein mit und ohne Metallzusatz", "Blauschönung", "Divergan HM" und "Gummi arabicum" mittels der "unstrukturierten Skala" (WEISS, 1981; WEISS und ZENZ, 1989) bewertet (Merkmale: Reintönigkeit, Geruchs-/Geschmacksintensität, Fülle und Mundgefühl (= Harmonie)).

In der zweiten Versuchsserie erfolgte die Verkostung durch neun fachkundige Prüfer. Alle Varianten wurden

Tabelle 1:

Ergebnisse der ersten Versuchsserie. Varianten: Ausgangsweine, Blauschönung und Adsorberharz (Divergan HM[®])

	Ausgangswein	Teilmenge A	Teilmenge A Blauschönung	Teilmenge A Divergan HM [®]	Teilmenge B	Teilmenge B Blauschönung	Teilmenge B Divergan HM [®]	Teilmenge C	Teilmenge C Blauschönung	Teilmenge C Divergan HM [®]
titrierbare Säuren (g/l b.a. Weinsäure)	6,6	6,4	6,4	6,0	6,4	6,5	6,3	6,4	5,9	5,8
reduzierende Zucker (g/l)	1,4	1,4	1,4	0,9	1,4	1,0	1,2	1,4	1,2	1,0
relative Dichte	0,9917	0,9917	0,9917	0,9916	0,9917	0,9916	0,9917	0,9917	0,9919	0,9915
Alkohol (%vol)	12,4	12,4	12,5	12,2	12,4	12,5	12,1	12,4	12,1	12,2
Extrakt (g/l)	20,6	20,6	21,1	19,8	20,6	20,6	19,8	20,6	20,1	19,6
Asche (g/l)	1,83	1,85	1,55	1,48	1,84	1,53	1,46	1,87	1,54	1,50
Eisen (mg/l)	5,4	13,1	1,7	3,2	5,6	1,5	0,7	13,2	3,0	1,4
Kupfer (mg/l)	0,2	0,2	0,1	0,1	1,7	0,1	0,3	1,7	0,1	0,1

mittels der "unstrukturierten Skala" hinsichtlich ihres Gesamteindruckes bewertet.

In beiden Fällen erfolgte die Verkostung ca. zwei Monate nach der durchgeführten Behandlung. Es wurde jeweils mit einer Wiederholung gekostet.

Ergebnisse und Diskussion

Analysenergebnisse

Die Mittelwerte der Einzelanalysen der ersten Versuchsserie sind in den Tabellen 1 bzw. 2, und die der zweiten Versuchsserie in Tabelle 3 zusammengefasst.

Erste Versuchsserie

Die als Referenzmethode vorgenommenen Blauschönungsversuche ergaben - wie nicht anders zu erwarten war -, dass Kaliumhexacyanoferrat (II) sehr gut zur Verminderung von Eisen- und Kupfergehalten im Wein geeignet ist. Es zeigte sich, dass insbesondere bei niedrigeren Eisenkonzentrationen bevorzugt die Kupferionen des Weines ausgefällt werden. Das steht in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen

(KERN und WUCHERPFENNIG, 1991; WÜRDIG und WOLLER, 1989).

Auch das Adsorberharz Divergan HM[®] zeigte bei allen drei Varianten eine bei weitem ausreichende Reduktionswirkung gegenüber Eisen und Kupfer. Es können daher frühere Aussagen (FUSSNEGGER et al., 1992; GREEN et al., 1995) bestätigt werden. Auch die in diesen Arbeiten erwähnten Reduktionen einiger wertbestimmender Weininhaltsstoffe konnten beobachtet werden (HESFORD und BILL, 1995). Hauptsächlich betraf dies den Säuregehalt, den Extrakt und den Gehalt an reduzierenden Zuckern. Trotzdem zeigten diese Versuche, dass die Anwendung von Adsorberharzen eine brauchbare Alternative zur Blauschönung darstellen kann. Die gleichzeitig mit diesen Versuchen durchgeführte Metallstabilisierung mittels Gummi arabicum und Zitronensäure führte im zur Verfügung stehenden Beobachtungszeitraum ebenfalls zu einem positiven Ergebnis, wengleich durch die kurze Zeitspanne keine ausreichend gesicherten Aussagen getroffen werden können. Für kurzfristige Verhinderung von schwermetallverursachten Trübungen kann diese Methode aber durchaus empfohlen werden. In Tabelle 2 sind die Untersuchungsergebnisse der mit Chelatharzen geschön-

Tabelle 2:

Ergebnisse der ersten Versuchsserie. Varianten: Ausgangsweine, Chelatharze

	Ausgangswein	Teilmenge A	Chelex 100	Metal-fix Chelamin	Serdolite Chelate CHE	Teilmenge B	Chelex 100	Metal-fix Chelamin	Serdolite Chelate CHE	Teilmenge C	Chelex 100	Metal-fix Chelamin	Serdolite Chelate CHE
titrierbare Säuren (g/l b.a. Weinsäure)	6,6	6,4	6,2	6,3	6,4	6,4	6,3	6,4	6,4	6,4	6,3	6,4	6,3
reduzierende Zucker (g/l)	1,4	1,4	0,9	1,2	1,1	1,4	1,2	1,1	1,3	1,4	1,1	1,1	1,1
relative Dichte	0,9917	0,9917	0,9919	0,9918	0,9917	0,9917	0,9919	0,9918	0,9918	0,9917	0,9918	0,9918	0,9918
Alkohol (%vol)	12,4	12,4	12,1	12,2	12,4	12,4	12,1	12,1	12,1	12,4	12,2	12,2	12,1
Extrakt (g/l)	20,6	20,6	20,3	20,3	20,6	20,6	20,3	20,1	20,1	20,6	20,3	20,6	20,1
Asche (g/l)	1,83	1,85	1,50	1,49	1,49	1,84	1,48	1,49	1,47	1,87	1,50	1,51	1,68
Eisen (mg/l)	5,4	13,1	12,3	11,7	12,8	5,6	5,2	5,2	5,2	13,2	12,3	11,6	12,6
Kupfer (mg/l)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	1,7	1,4	1,6	1,5	1,7	1,0	1,7	1,4

Tabelle 3:

Chemische Zusammensetzung der Weine der zweiten Versuchsserie

	Grundwein	Blauschönung 1	Blauschönung 2	Divergan HM 1	Divergan HM 2
titrierbare Säuren (g/l b. a. Weinsäure)	7,2	7,2	7,3	6,8	6,8
pH-Wert	3,1	3,1	3,2	3,2	3,2
reduzierende Zucker (g/l)	2,4	2,3	2,3	2,3	2,3
relative Dichte	0,9941	0,9942	0,9942	0,9938	0,9938
Alkohol (%vol)	11,5	11,3	11,4	11,3	11,3
Extrakt (g/l)	24,1	23,4	23,4	23,0	23,0
Asche (g/l)	1,95	2,02	1,97	1,92	1,92
Kalium (mg/l)	739	784	769	739	736
Natrium (mg/l)	13	16	14	15	14
Calcium (mg/l)	105	107	104	104	104
Magnesium (mg/l)	99	92	91	91	91
Eisen (mg/l)	14,3	2,2	2,2	0,4	0,6
Kupfer (mg/l)	1,60	0,02	0,04	0,12	0,14
Zink (mg/l)	3,18	0,92	0,40	1,88	1,80
Silber (mg/l)	1,15	0,13	0,12	0,40	0,35

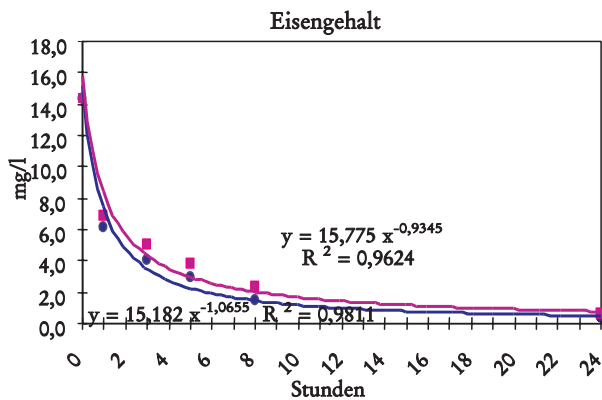


Abb. 1: Abnahme der Eisengehalte (Anfang 14,3 mg/l) mit der Zeit bei der diskontinuierlichen Anwendung von Divergan HM[®]

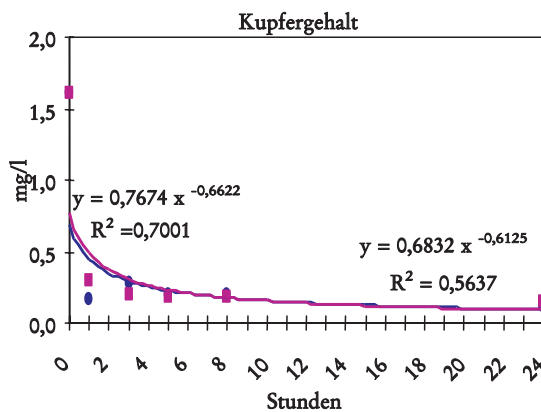


Abb. 2: Veränderung des Kupfergehaltes (Anfang 1,6 mg/l) mit der Zeit bei der diskontinuierlichen Anwendung von Divergan HM[®]

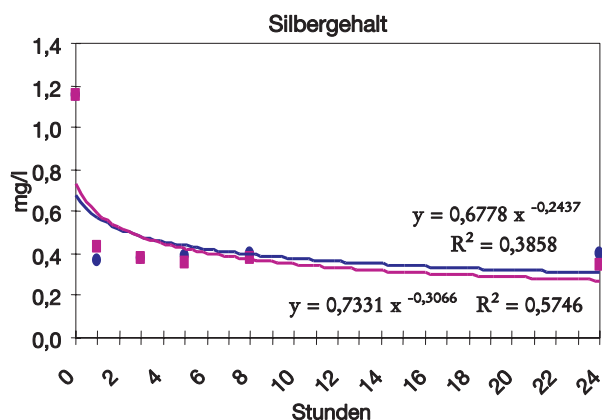


Abb. 3: Veränderung des Silbergehaltes (Anfang 1,1 mg/l) mit der Zeit bei der diskontinuierlichen Anwendung von Divergan HM[®]

ten Weine dargestellt. Auffällig ist, dass mit keinem der Präparate eine zufrieden stellende Verminderung der Gehalte an Eisen und Kupfer erzielt werden konnte. Im Schnitt betrug die erreichte Metallverminderung nur 10 % des Ausgangsgehaltes, sodass die Anwendung dieser Harze derzeit nicht zielführend ist. Zusätzlich wurden unerwünschte Abnahmen des Alkohol- und Extraktgehaltes festgestellt.

Zweite Versuchsserie

Wie auch bei der ersten Versuchsserie zeigte sich die gute Eignung der Blauschönung als universelle Möglichkeit, schwermetallverursachten Problemen vorzubeugen. Es wurden alle zugesetzten Metalle bis weit unter die problematischen Grenzwerte entfernt. Die Anwendung des Adsorberharzes Divergan HM[®] führte auch hier zu einer deutlichen Verringerung der Metallgehalte bei einer gleichzeitigen Abnahme der titerbaren Säuren und in der Folge des Extraktgehaltes und der Dichte sowie zu einem Anstieg des pH-Wertes (Tab. 3). Bedeutend ist auch die Tatsache, dass die Gehalte der wesentlichen Mineralstoffe durch die Anwendung des Adsorberharzes nicht verändert werden, sodass von einer sehr selektiven Wirkung zu sprechen ist. Auf Grund dieser metallselektiven Wirkung kann nicht von einem Anionenaustauscher im klassischen Sinn gesprochen werden. Die im Rahmen dieser Versuchsserie nachgewiesene silberreduzierende Wirkung ist auf Grund der inzwischen erfolgten Streichung von Silberchlorid als Böckserbehandlungsmittel nicht mehr relevant. Auch die im Vorjahr beobachtete Reduktion des Gehaltes an reduzierenden Zuckern konnte nicht bestätigt werden und erscheint daher als nicht bedeutungsvoll.

In den Abbildungen 1 bis 3 ist die Entwicklung der Gehalte von Eisen, Kupfer und Silber im Laufe der Anwendung von Divergan HM[®] dargestellt. Für Zink konnte keine derartige Abbildung erstellt werden, da die Zinkwerte in den zwischendurch gezogenen Proben in nicht mehr messbaren Bereichen lagen. Wie zu erkennen ist, geschieht die Adsorption der Metalle relativ rasch und ist nach etwa fünf Stunden weit genug fortgeschritten, um die Metalle unter die Problemgrenzen abzusenken. Aufgrund der raschen Metallbindung kann bereits nach ca. 16 Stunden das Adsorberharz durch Filtration vom Wein abgetrennt werden. Weiters ist es eventuell möglich, durch kürzere Kontaktzeiten den negativen Effekt der Säureverringering zu minimieren. Zur Bestätigung dieser Aussage scheinen weitere Versuche zweckdienlich.

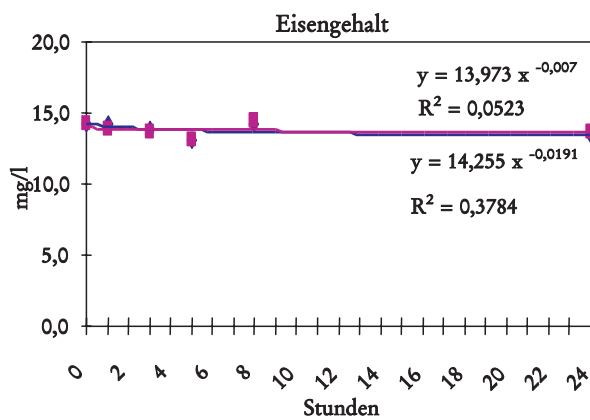


Abb. 4: Abnahme der Eisengehalte mit der Zeit bei der diskontinuierlichen Anwendung von Serdolit®

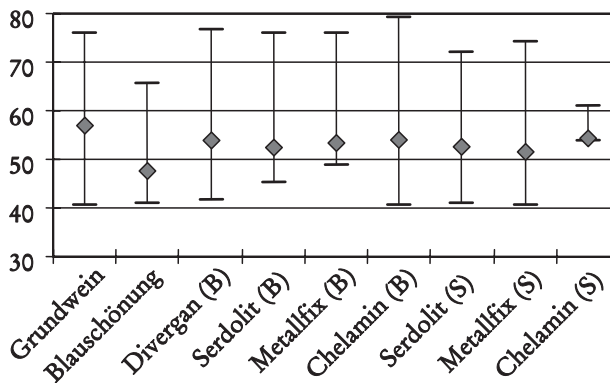


Abb. 5: Sensorische Beurteilung der Weine der zweiten Versuchsserie 1997 (B = Batch, S = Säule)

Auch in dieser Versuchsserie zeigt sich, dass Adsorberharze durchaus eine Alternative zur Blauschönung darstellen können. Die Vorteile dieses Präparats liegen vor allem in der einfachen, unproblematischen Anwendung und in der schnellen Wirkung, wobei jedoch auch die genannten Nachteile beachtet werden müssen.

Beispielhaft für die Wirkung aller Chelatharze wird in Abbildung 4 die Abnahme der Eisengehalte bei der diskontinuierlichen Anwendung von Serdolit® dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass auch nach längerer Einwirkzeit nur eine marginale Verminderung der Eisengehalte erfolgt, analog unbefriedigend war die Wirkung bei den anderen Metallen Kupfer, Silber und Zink. Im Gegensatz zu Divergan HM® bereiteten die Chelatharze auf Grund der großen Teilchen keine Probleme bei der kontinuierlichen Anwendung im Säulenverfahren.

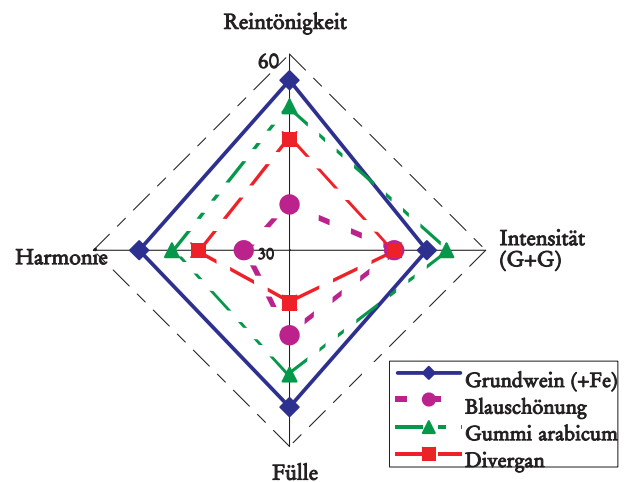


Abb.6: Deskriptive Sensorik der Weine der ersten Versuchsserie, Teilmenge "A" (eisenangereicherter Wein, 1997)

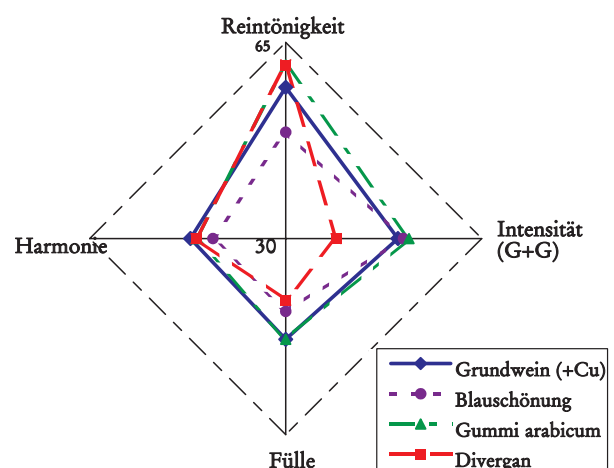


Abb.7: Deskriptive Sensorik der Weine der ersten Versuchsserie, Teilmenge "B" (kupferangereicherter Wein, 1997)

HPLC-Analyse der Hydroxyzimtsäuren und Flavonoide

Von den Weinen der zweiten Versuchsserie wurden die Gehalte ausgewählter Phenole analysiert. Die Mittelwerte der Untersuchungsergebnisse sind in den Abbildungen 9 und 10 dargestellt. Die bereits von MATTIVI et al. (2000) beschriebene deutliche Verminderung (um ca. 50 %) der Hydroxyzimtsäuren, insbesondere der Kaffeoylweinsäure (caftaric acid), durch die Anwendung von Divergan HM® konnte von uns bestätigt werden. Auch die Gehalte an Epicatechin wurden um

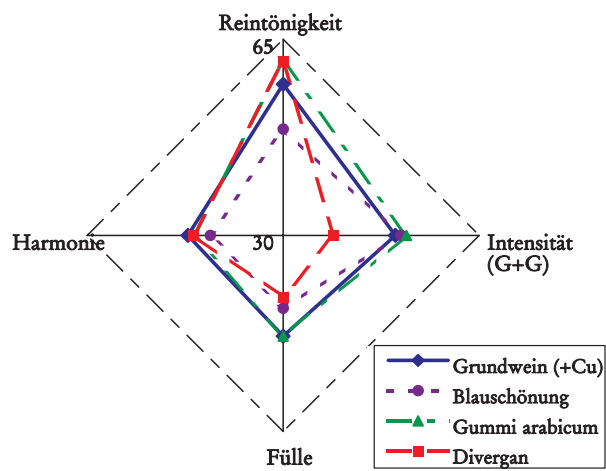


Abb.8: Deskriptive Sensorik der Weine der ersten Versuchsserie, Teilmenge "C" (eisen- und kupferangereicherter Wein, 1997)

ca. 30 % verringert, während hingegen die Gehalte der freien Hydroxyzimtsäuren ziemlich unverändert blieben. Diese Gerbstoffverringering stellt eine sehr interessante Nebenaktivität dar, welche sich positiv auf die Weinqualität auswirken kann. Insbesondere die bei der Verkostung festgestellte gute Harmonie der mit Divergan HM[®] behandelten Weine dürfte darauf zurückzuführen sein. Weiters ist anzunehmen, dass diese Weine auf Grund der verringerten Metall- und Phenolgehalte eine geringere Oxidations- und Alterungsneigung aufweisen (MATTIVI et al., 2000).

Sensorische Ergebnisse

Erste Versuchsserie

Die Weine, bei denen die Metallstabilisierung erfolgreich war, wurden mittels deskriptiver Sensorik bewertet, und die Ergebnisse sind in Abbildung 6 (Teilmenge "A"), Abbildung 7 (Teilmenge "B") und Abbildung 8 (Teilmenge "C") dargestellt. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die ungeschönte Variante hinsichtlich Intensität und Körper am besten bewertet wurde, diese Weine waren aber nicht metallstabil und auf Grund der erhöhten Kupfergehalte (1 mg/l) auch nicht verkehrsfähig. Auch die mit Gummi arabicum behandelten Weine wurden hinsichtlich der sensorischen Kriterien "Körper" und "Intensität" sehr gut bewertet, ob diese Weine auch langfristig stabil sind, konnte nicht geklärt werden, aber auch bei diesen Produkten wurden die Kupfergrenzwerte überschritten. Verglichen mit

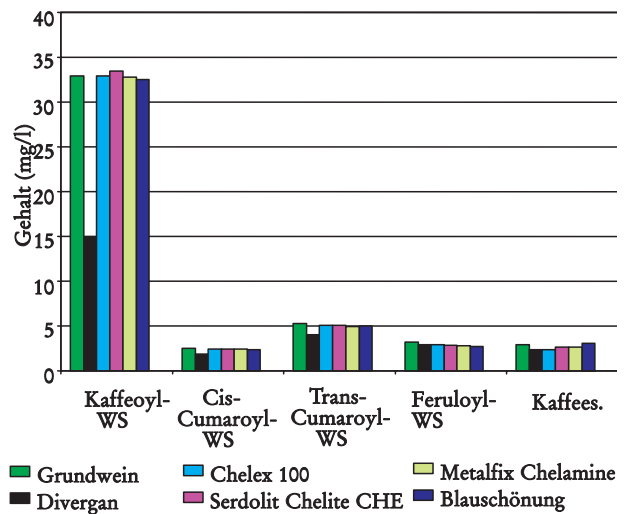


Abb.9: Gehalte an Hydroxyzimtsäuren in Weinen der zweiten Versuchsserie (1997) (WS=Weinsäure)

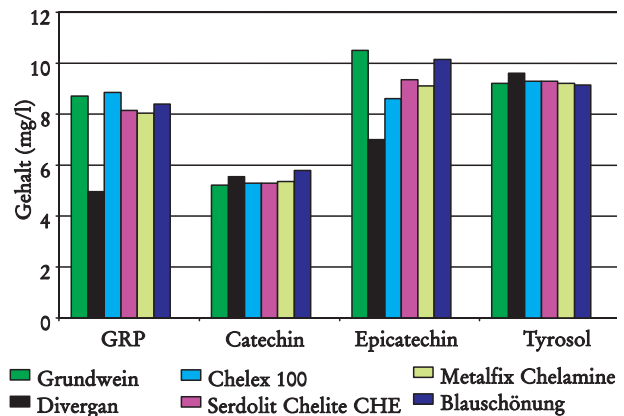


Abb.10: Gehalte an Flavan-3-olen, Grape Reaction Product (GRP) und Tyrosol in Weinen der zweiten Versuchsserie (1997)

den blaugeschönten Proben erhielten die mit Divergan HM[®] geschönten Proben bessere Bewertungen bei den Kriterien "Reinheit", "Intensität" und "Harmonie". Diese Beurteilung zeigt, dass dieses Adsorberharz nicht nur technologische und ökologische, sondern auch qualitative Vorteile gegenüber der Blauschönung aufweist. Dies stellt einen zusätzlichen Vorteil dar und kann für eine Zulassung dieses Adsorberharzes von großer Bedeutung sein.

Zweite Versuchsserie

Das Ergebnis der Verkostung ist in Abbildung 5 dargestellt. Bei der varianzanalytischen Auswertung ergaben sich bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % keine signifikanten Unterschiede. Wie zu sehen ist, lagen die Minimal- und die Maximalwerte relativ weit auseinander, was auf unterschiedliche Präferenzen der Prüfer zurückzuführen ist, da die einzelnen Ergebnisse der Prüfer bei den Wiederholungen relativ nahe beieinander lagen. Weiters erscheint auch hier das tendenziell schlechtere Abschneiden der Variante "Blauschönung" interessant, die ja allgemein mit positiven Auswirkungen auf die organoleptischen Merkmale eines Weines in Verbindung gebracht wird (WÜRDIG und WOLLER, 1989). Auch bei der zweiten Versuchsserie wurden die mit dem Adsorberharz geschönten Weine besser beurteilt als die blauschönten Weine.

Es kann daher zusammengefasst werden, dass die Anwendung von Divergan HM[®] zur Schwermetallstabilisierung gegenüber der Blauschönung folgende Vorteile aufweist:

1. leichte Bedarfsermittlung - keine Vorversuche nötig
2. rasch wirksam; keine gesundheitsschädliche Überdosierung möglich, daher auch keine Rückprobe nötig
3. kein eventuell toxischer Schönungsstrub, Harz kann regeneriert werden
4. keine Verschlechterung der Weinqualität

Eine Zulassung dieses Präparates für die Weinbereitung erscheint daher aus technologischen, ökonomischen, ökologischen und qualitativen Gründen als sehr sinnvoll. Die gesundheitliche Unbedenklichkeit dieses Präparates kann angenommen werden, da die eine Komponente, das PVP, bereits seit längerem im Lebensmittelbereich zugelassen ist, und für die andere Komponente, das PVI, im Juli 2001 von der FDA der USA eine Genehmigung erlassen wurde (MACON, 2001).

Literatur

- BARNA, J. und GRILL, F. 1980a. Ergebnisse von Untersuchungen über die Eignung einer modifizierten Molybdänblau-Methode zur Bestimmung des Phosphatgehaltes von Säften und Weinen. Mitt. Klosterneuburg 30: 117-119
- BARNA, J. und GRILL, F. 1980b: Die Bestimmung der Aschegehalte von Weinen und Fruchtsäften aus deren Kalium-, Magnesium-, Natrium-, Calcium- und Phosphatgehalten. Mitt. Klosterneuburg 30: 247-249
- BASF, 1996: Vorläufige technische Information der Firma BASF über Divergan HM. - Ludwigshafen, 1996
- BAUER, K.-H., HINKEL, S., NEEB, R., EICHLER, P. und ESCHNAUER, H.R. 1994: Gehalte von Fe, Cu, Zn, Mn, und Al in deutschen Weinen : Simultan-Bestimmung mit ICP-OES. Wein-Wiss. 49: 209-214
- EDER, R. et al. 2000: Weinfehler : Vermeiden, Erkennen, Beseitigen. - Stuttgart: Ulmer, 2000
- FUSSNEGGER, B., MAURER, R. und DETERING, J. 1992: Unlösliche komplexbildende Polymere als potentielle Substitutionsprodukte für Kaliumhexacyanoferrat (II) zur Schwermetallverminderung in Wein. Wein-Wiss. 47: 8-23
- GREEN, A., MCKINNON, A. and SCOLLARY, G. 1995: An evaluation of Divergan HM for the removal of copper and iron in Australian wines. Australian Wine Industry Technical Conference. - Adelaide, 1995
- HENNIG, K. und JAKOB, L. 1973: Untersuchungsmethoden für Wein und ähnliche Getränke. - Stuttgart: Ulmer, 1973
- HESFORD, F. und BILL, R. 1995: "Popcorn-Polymer" - eine Alternative zur Blauschönung. Schweiz. Z. Obst- und Weinbau 131: 588-589
- KERN, M.J. 1991: Anwendung selektiver Komplexbildner zur Schwermetallentfernung aus Getränken : Alternativen zur Blauschönung. - Gießen: Diss. Justus-Liebig-Universität, 1991
- KERN, M.J. und WUCHERPFENNIG, K. 1991: Entfernung von Eisen, Kupfer und Zink aus Weinen mit einem Chelatharz - eine Alternative zur Blauschönung. Wein-Wiss. 46: 69-77
- KERN, M.J. und WUCHERPFENNIG, K. 1993: Anwendung selektiver Komplexbildner zur Schwermetallentfernung aus Wein. Wein-Wiss. 48: 20-26
- KERN, M.J., WUCHERPFENNIG, H., DIETRICH, H. und SCHMIDT, O. 1992: Chelatbildner zur Schwermetallentfernung. Weinwirtschaft-Technik (5): 45-54
- MATTIVI, F., VERSINI, G. and NICOLINI, G. 2000: Interesting side-effects of the use of a PVI-PVP copolymer for removing heavy metals in white and red wines on polyphenols and colour characteristics. Wein-Wiss. 55(2): 73-79
- MACON, H.S. 2001: Food contact substance notification FCN 000141. Department of health and human services. Public health services. Food and Drug Administration. - Washington, DC, 2001
- SCHNEYDER, J. 1979: Methodenbuch für Weinanalysen in Österreich. Fachgruppe Wein der Arbeitsgemeinschaft landwirtschaftlicher Versuchsanstalten in Österreich. - Wien, 1979
- TROOST, G. 1988: Technologie des Weines. 6. Aufl. - Stuttgart: Ulmer, 1988 (Handbuch der Lebensmitteltechnologie)
- VRHOVSEK, U., WENDELIN, S. und EDER, R. 1997: Quantitative Bestimmung von Hydroxyzimtsäuren und Hydroxyzimtsäurederivaten (Hydroxycinnamaten) in Weißweinen mittels HPLC. Mitt. Klosterneuburg 47: 164-172
- WEISS, J. 1981: Rating scales in the sensory analysis of foodstuffs. Acta Alimentaria 10(4): 389-405
- WEISS, J. und ZENZ H. 1989: Reduction of panel variances by a simple two-step normalization procedure for graphical line scale. Acta Alimentaria 18(3): 313-323
- WUCHERPFENNIG, K. und KERN, M. 1992: Entfernung von Eisen- und Kupferionen aus Getränken durch selektive Komplexbildner. 3. Int. Symp. Intervitis „Innovationen in der Kellerwirtschaft - neue Erkenntnisse zur Optimierung der Weinbehandlung“. - Stuttgart, 1992
- WÜRDIG, G. und WOLLER, R. 1989: Chemie des Weines. - Stuttgart: Ulmer, 1989 (Handbuch der Lebensmitteltechnologie)

Manuskript eingelangt am 24. Jänner 2001