

Möglichkeiten der Entfernung von Schwermetallen aus Wein

GERD SCHOLTEN

Institut für Oenologie
Staatliche Lehr- und Versuchsanstalt Trier
D-54295 Trier, Egbertstraße 18-19

In mehrjährigen Versuchen wurde die Wirkung des Adsorberharzes Divergan HM[®] zur Metallverminderung in Wein im Vergleich zu den herkömmlichen Verfahren Blauschönung und Phytatzusatz bzw. zu einem Ionenaustauscherharz (Lewatit TP 207) ermittelt. Es wurden drei Monomerenverhältnisse dieses Copolymers (Vinylimidazol:Vinylpyrrolidon = 3:1, 6:1 und 9:1) getestet, wobei das Verhältnis 9:1 die beste Eignung aufwies. Bei einer Dosierung von 50 g Divergan HM[®] pro Hektoliter und relativ kurzer Behandlungszeit (eine Sedimentationsphase) wurde die Weinzusammensetzung nicht entscheidend verändert. Bei höheren Applikationsmengen erfolgte hingegen eine Verminderung der Säure- und Phenolgehalte sowie der Farbtintensität. Die metallreduzierende Wirkung von Divergan HM[®] nahm mit steigendem pH-Wert und SO₂-Gehalt zu, der Einfluss der Temperatur war nicht relevant. Somit stellt Divergan HM[®] nach Bestätigung der toxikologischen Unbedenklichkeit bei Rotweinen und säurearmen Weißweinen ein geeignetes Alternativpräparat zur Blauschönung dar. Insbesondere zur Verminderung erhöhter Kupfergehalte bei niedrigen Eisengehalten ist Divergan HM[®] deutlich besser geeignet als die Blauschönung. Lediglich bei stark säurebetonten Weinen ist die Eisenverringerng nicht zufrieden stellend, es konnten aber zumindest trubstabile Gehalte ($c_{Fe} < 5 \text{ mg/l}$) erreicht werden. Damit ist dieses Präparat nicht nur eine Alternative zur Blauschönung, sondern auch eine wichtige Ergänzung für Spezialfälle, in denen die Effektivität der Blauschönung gering ist, wie z.B. bei einer erforderlichen Kupferverminderung bei gleichzeitig niedrigem Eisengehalt oder bei hohen pH-Werten des Weines.

Possibilities for heavy metal reduction in wine. *In long-term experiments the efficiency of the adsorbing resin Divergan HM[®] for metal reduction in wine was tested and compared to that of the traditional methods blue fining and addition of phytate and that of an ion exchange resin (Lewatit TP 207) as well. Three monomeric ratios of this copolymer (vinylimidazol:vinylpyrrolidon = 3:1, 6:1 und 9:1) were tested, and the 9:1-ratio appeared to be the best suited. With a dosage of 50 g Divergan HM[®] per hectolitre and a relatively short treatment period (one sedimental phase) the wine composition was not significantly altered. A higher dosage, however, caused a decrease in acidity, in phenolic contents, and in colour intensity as well. The metal reducing effect of Divergan HM[®] improved with increasing pH-values and SO₂-contents, but was not relevantly influenced by temperature. Thus with red wines and low-acid white wines Divergan HM[®] can be regarded as a suitable alternative for blue fining. Especially for the reduction of too high copper contents in combination with low iron contents Divergan HM[®] proved to be significantly better than blue fining. Only with acid-rich wines the iron reduction was not satisfactory, but at least sediment-stable contents ($c_{Fe} < 5 \text{ mg/l}$) could be reached. Thus Divergan HM[®] is not only an alternative for blue fining, but it is also an important means for these special conditions, when blue fining is not effective enough, e.g. when copper reduction is necessary, but iron contents are low, or with high pH-values of the wine.*

Les possibilités de réduction de métaux lourds dans les vins. *Au cours d'essais pluriannuels, l'effet réducteur de métaux de la résine adsorbante Divergan HM[®] a été étudié et comparé aux méthodes traditionnelles que sont le collage bleu et l'ajout de phytate, et/ou à une résine échangeuse d'ions (Lewatit TP 207). Trois rapports de monomères de ce copolymère (vinyl-imidazole : vinyl-pyrrolidone = 3 : 1 et 9 : 1) ont été testés, le rapport 9 : 1 étant le mieux approprié. La composition du vin n'a pas significativement changé pour un dosage de 50 g de Divergan HM[®] par hectolitre et une durée de traitement relativement réduite (une phase de sédimentation). Des quantités plus élevées*

ont cependant provoqué une réduction des teneurs en acides et phénols ainsi que de l'intensité de la couleur. L'effet réducteur de métaux du Divergan HM[®] s'est intensifié au fur et à mesure que la valeur pH et la teneur en SO₂ augmentaient, l'influence de la température n'étant pas importante. Il s'est donc avéré que Divergan HM[®] est un produit approprié pour substituer le collage bleu des vins rouges et des vins blancs de faible acidité. Divergan HM[®] est notamment mieux approprié que le collage bleu pour la réduction d'une teneur élevée en cuivre d'un vin présentant une faible teneur en fer. La réduction du fer n'est pas satisfaisante pour les vins d'une acidité accentuée, mais il a été possible, au moins, d'obtenir des teneurs stables en troubles ($c_{Fe} < 5 \text{ mg/l}$). Ainsi, cette préparation n'est pas seulement une alternative au collage bleu, mais aussi un complément important dans des cas spéciaux, où le collage bleu ne présente qu'une faible efficacité, comme p. ex. lorsque il s'agit de réduire la teneur en cuivre d'un vin présentant une faible teneur en fer ou une valeur pH élevée.

Die Einführung der Blauschönung in die Weinbehandlung Anfang dieses Jahrhunderts muss als Revolution in der Kellerwirtschaft angesehen werden. Erstmals war es möglich, durch den Zusatz einer genau bestimmten Menge Kaliumhexacyanoferrat(II) zum Wein das vorhandene Eisen bis auf einen zu vernachlässigenden Rest als schwer lösliches Berliner Blau auszufällen. Die so behandelten Weine waren glanzhell und zeigten auch nach längerer Lagerung keine Trübung mehr. Bis zu diesem Zeitpunkt waren die klassischen Eisentrübungen ein schwieriges Problem. Durch den Ausbau und die Lagerung im Holzfass und den Kontakt von Most bzw. Wein mit ungeschützten kellerwirtschaftlichen Geräten aus Eisen wurden durch die im Wein vorhandenen Säuren relativ große Mengen an Eisen gelöst und führten im Wein zu den genannten Trübungen (WÜRDIG und WOLLER, 1989).

Bei der Anwendung der Blauschönung ist darauf zu achten, dass der behandelte Wein nicht überschönt wird und in dem behandelten Wein keine Cyan-Verbindungen gelöst bleiben. Für jeden Wein muss in einem Fachlabor der exakte Bedarf an Klärsalz (Kaliumhexacyanoferrat (II) bestimmt werden (TROOST, 1988).

Häufig führen auch Kupfergehalte von mehr als 0,4 mg/l zu opaleszierenden Trübungen des Weines und im Laufe der Zeit zu grünlich-bräunlichen Ablagerungen am Flaschenboden. Bei richtiger Anwendung der Blauschönung werden gleichzeitig die Konzentrationen an Kupfer, Zink, Mangan, Blei und Cadmium, die möglicherweise im Wein vorhanden sein können, vermindert, sodass die Stabilität des Weines gewährleistet ist. Auf Grund ihrer eindeutigen Vorteile (Reproduzierbarkeit, Wirksamkeit, klärender Effekt) gegenüber der Phytat-Schönung, bei der Nachtrübungen nie ganz auszuschließen sind, entwickelte sich die Blauschönung zu einem Routineverfahren der Oenologie. Die Phytat-Schönung ist heute nur noch für Rotwein zugelassen und wird kaum noch praktiziert (KERN und WUCHERPFENNIG, 1991).

Obwohl der Blauschönungsbedarf durch die Verdrängung von Eisen, Zink und Kupfer als Material für Geräte und Maschinen der Kellerwirtschaft rückläufig ist, stellt die enorme Menge des trotzdem noch anfallenden Blautrubes ein Problem für die Abfallentsorgung dar, da er als Sondermüll anzusehen ist (WUCHERPFENNIG und KERN, 1992). Eine Lösung des Problems wird von den Zulassungsbehörden in der Entwicklung von Alternativverfahren gesehen.

Von verschiedenen Arbeitskreisen (FUSSNEGGER et al., 1992; KERN und WUCHERPFENNIG, 1991; WUCHERPFENNIG und KERN, 1992; HESFORD und BILL, 1995) wurden unterschiedliche Alternativverfahren zur Schwermetallabreicherung in der Praxis getestet. Die meisten Präparate konnten sich nicht behaupten, da sie entweder zu wenig effektiv waren, Rückstände hinterließen, eine zu hohe ökonomische Belastung darstellten oder die Weinmatrix veränderten. Lediglich zwei Präparate erwiesen sich als aussichtsreich: ein synthetisches, chelatbildendes, unlösliches Harz mit der Ankergruppe Iminodiessigsäure (Handelsname: Lewatit) (SCHMIDT, 1999) und ein komplexbildendes Popcorn-Polymer auf der Basis von 1-Vinylimidazol und 1-Vinylpyrrolidon (Handelsname: Divergan HM[®]) (FUSSNEGGER et al., 1992). Während es sich bei Lewatit um einen Ionenaustauscher handelt, beruht die Wirkung von Divergan HM[®] auf einer klassischen Donor-Akzeptor-Bindung zwischen der stickstoffhaltigen Ankergruppe und dem Schwermetallkation.

Die Anwendung von Divergan HM[®] erfolgt wie bei klassischen Schönungsmitteln: intensive Durchmischung nach der Zugabe, Resuspendierung und, nach abgeschlossener Behandlung, Abtrennung durch Filtration. Divergan HM[®] wurde in mehreren oenologischen Forschungsinstitutionen getestet (GREEN et al., 1995; HESFORD und BILL, 1995; MATTIVI et al., 2000; EDER et al., 2001). Die toxikologischen Untersuchungen für das Präparat Divergan HM[®] in der aktuellen Modifikation stehen kurz vor dem Abschluss. Für das enthaltene Mo-

nomer Vinylpyrrolidon sowie das zugelassene Weinbehandlungsmittel Polyvinylpolypyrrolidon (PVPP) wurde die toxikologische Unbedenklichkeit durch umfangreiche wissenschaftliche Studien vom Hersteller vorgelegt.

Im Rahmen dieser Arbeit werden die am Institut für Oenologie der SLVA Trier durchgeführten Versuche mit unterschiedlichen Divergan HM[®]-Präparaten in unterschiedlichen Dosierungen und mit unterschiedlichen Applikationszeiten vorgestellt.

Material und Methoden

Seit 1991 wurden Versuche im Labormaßstab (0,5 bis 3 l), im Technikumsmaßstab (25 bis 100 l) und auch unter Praxisbedingungen im 1000 l-Tank durchgeführt. Hierbei wurden die unterschiedlichen Modifikationen von Divergan HM[®] (Fa. BASF, Ludwigshafen/Deutschland) meist nach Aufschlännen in einer geringen Menge Wasser unter Rühren dem Wein zugesetzt. Nach der in Abhängigkeit von der verwendeten Modifikation unterschiedlichen Sedimentationszeit wurde das Präparat zum Teil durch Rühren, zum Teil durch Umpumpen teilweise mehrfach resuspendiert. Nach unterschiedlichen Behandlungszeiten wurde der Wein praxisüblich filtriert. Zu Vergleichszwecken wurden die Schönungswirkung bei der Anwendung von Kaliumhexacyanoferrat (II), Lewatit TP 207 (Fa. Bayer, Ludwigshafen/Deutschland) und Phytat (Fa. H. Kunzmann, Gossau-Zürich) getestet. Wurde vor der Schönungsmaßnahme der Eisengehalt der Weine aufgestockt, so erfolgte die Behandlung erst nach ausreichender Wartezeit zur Einstellung des Eisen (II):Eisen (III)-

Gleichgewichtes. Die Analysen erfolgten nach den üblichen Vorschriften (Europäische Union, 1990).

Ergebnisse und Diskussion

Untersuchung der Wirksamkeit von Divergan HM[®]-Präparaten unterschiedlicher Zusammensetzung

Präparate mit einem unterschiedlichen Monomerenverhältnis (Vinylimidazol:Vinylpyrrolidon im Verhältnis 3:1, 5:1 und 9:1) wurden verschiedenen Weinen in unterschiedlichen Mengen zudosiert. Die Kinetik der Eisenverminderung und der Einfluss auf andere Weinhaltstoffe wurde über die gesamte Behandlungszeit untersucht.

Aus den Tabellen 1 bis 3 ist ersichtlich, dass die größte Verminderung des Eisengehaltes durch das Monomerenverhältnis Vinylimidazol:Vinylpyrrolidon von 9:1 erzielt werden kann.

Tabelle 2 zeigt, dass eine geringere Applikationsmenge (30 g/hl) des Präparates mit dem Monomerenverhältnis 9:1 im gleichen Wein zu deutlich geringeren Eisengehalten führt als eine größere Menge des Präparates 3:1 (50 g/hl).

Auf Grund dieser Ergebnisse wurden alle weiteren Untersuchungen mit Präparaten des Monomerenverhältnisses Vinylimidazol:Vinylpyrrolidon 9:1 durchgeführt.

Tabelle 1:

Metallreduzierende Wirkung von Divergan HM[®]-Präparaten mit unterschiedlichen Monomerenverhältnissen

	Dosierung: 50 g/hl Applikationszeit: 60 min			
Riesling, Mosel	Originalwein	VI / VP 3:1	VI / VP 5:1	VI / VP 9:1
Fe mg/l	6,3	3,7	4,1	3,1
Cu mg/l	0,9	0,4	0,4	0,2

	Dosierung: 50 g/hl Applikationszeit: 240 min			
Spätburgunder, Ahr	Originalwein	VI / VP 3:1	VI / VP 5:1	VI / VP 9:1
Fe mg/l	12,8	9,5	9	5,7
Cu mg/l	0,7	0,1	0,2	0,1

Tabelle 2:

Zeitabhängige Auswirkungen einer Behandlung mit Divergan HM[®] mit Monomerenverhältnis (VI/VP) 3:1 bzw. 9:1 im Vergleich zur Blauschönung (Weißwein)

Präparat: VI / VP 3:1 Dosierung: 30 g/hl						
Riesling, Mosel	Ausgangs- wein	nach 30 min	nach 60 min	nach 120 min	nach 240 min	Blauschönung
Fe mg/l	17,9	13,7	11,9	12,1	11	5
Cu mg/l	0,7	0,5	0,3	0,4	0,3	0,1
pH	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1
Gesamtsäure g/l	7,9	7,8	7,7	7,9	7,8	7,8
Gesamtphenole mg/l	152	149	146	154	153	144
Nichtflavonoide mg/l	87	65	76	65	65	65
Flavonoide mg/l	65	84	70	89	88	79
E 420 nm 1 cm	0,105	0,090	0,105	0,091	0,084	0,087
E 280 nm 0,1 cm	0,740	0,738	0,717	0,711	0,694	0,720

Präparat: VI / VP 9:1 Dosierung: 30 g/hl						
Riesling, Mosel	Ausgangs- wein	nach 30 min	nach 60 min	nach 120 min	nach 240 min	Blauschönung
Fe mg/l	17,9	10,9	10,5	10,5	9	5
Cu mg/l	0,7	0,4	0,3	0,2	0,2	0,1
pH	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1
Gesamtsäure g/l	7,9	8	7,8	7,9	7,8	7,8
Gesamtphenole mg/l	152	140	140	122	140	144
Nichtflavonoide mg/l	87	50	57	63	53	65
Flavonoide mg/l	65	90	85	59	87	79
E 420 nm 1 cm	0,105	0,084	0,087	0,078	0,074	0,087
E 280 nm 0,1 cm	0,740	0,718	0,709	0,703	0,680	0,720

Einfluss der Behandlung mit Divergan HM[®] auf die Weinmatrix im Vergleich zu alternativen Schwermetall-Schönungen

Die Tabellen 2 bis 7 zeigen den Einfluss der Behandlung mit Divergan HM[®] auf den Gehalt an Eisen, Kupfer und andere bedeutende Inhaltsstoffe bei verschiedenen Weiß- und Rotweinen im Vergleich zu anderen Schwermetall-Schönungen.

Während bei den säurearmen Rotweinen (Tab. 3, 6, 7) vergleichbare bzw. zum Teil deutlich bessere Verminde-

rungen des Eisengehaltes erreicht werden, gelingt die Eisenanreicherung in den säurebetonten Mosel-Weißweinen (Tab. 2, 4, 5) mit den in diesem Versuchsstadium verwendeten Divergan HM[®]-Präparaten nur unzureichend. Dies gilt ebenso für die Behandlung der Weißweine mit Lewatit (Tab. 4, 5).

Bei dem besonders säurearmen Wein der Sorte 'Spätburgunder' aus dem Anbaugebiet Ahr werden die bekannten Probleme der Blauschönung bei hohen pH-Werten deutlich, die hier nur zu einer geringen Eisenverminderung führt (von 12,5 auf 10,4 mg/l), während

Tabelle 3:

Zeitabhängige Auswirkungen einer Behandlung mit Divergan HM[®] mit Monomerenverhältnis (VI/VP) 3:1 bzw. 9:1 im Vergleich zur Blauschönung und Phytatschönung (Rotwein)

Präparat: VI / VP 3:1 Dosierung: 50 g/hl								
Spätburgunder, Ahr	Ausgangswein	nach 60 min	nach 120 min	nach 240 min	nach 360 min	nach 480 min	Blauschönung	Phytatschönung
Fe mg/l	12,5	9,5	9,5	8	6,1	5,4	10,4	7,4
Cu mg/l	0,7	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,6
pH	3,6	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,6	3,6
Gesamtsäure g/l	5,3	5,1	5,1	5	5,1	5	5,4	5,3
Gesamtphenole mg/l	606	532	536	552	532	514	588	520
Nichtflavonoide mg/l	200	173	174	150	154	160	156	176
Flavonoide mg/l	406	359	362	402	378	354	432	344
E 420 nm 1 cm	0,104	0,092	0,091	0,088	0,096	0,093	0,115	0,083
E 280 nm 0,1 cm	0,086	0,078	0,075	0,073	0,080	0,078	0,093	0,071

Präparat: VI / VP 9:1 Dosierung: 30 g/hl								
Spätburgunder, Ahr	Ausgangswein	nach 60 min	nach 120 min	nach 240 min	nach 360 min	nach 480 min	Blauschönung	Phytatschönung
Fe mg/l	12,5	7,8	6,1	4,9	3,7	2,8	10,4	7,4
Cu mg/l	0,7	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,6
pH	3,6	3,7	3,7	3,7	3,7	3,6	3,6	3,6
Gesamtsäure g/l	5,3	5,0	5,0	5,1	5,0	5,1	5,4	5,3
Gesamtphenole mg/l	606	526	526	512	520	532	588	520
Nichtflavonoide mg/l	200	174	160	169	162	156	156	176
Flavonoide mg/l	406	352	366	343	358	376	432	344
E 420 nm 1 cm	0,104	0,108	0,093	0,088	0,083	0,085	0,115	0,083
E 280 nm 0,1 cm	0,086	0,089	0,079	0,076	0,070	0,073	0,093	0,071

mit Divergan HM[®] gerade bei hohen pH-Werten große Eisenmengen entfernt werden können (von 12,5 auf 2,8 mg/l).

Der Kupfergehalt wird bei allen Weinen mit allen Verfahren vergleichbar gut gesenkt (Ausnahme: Phytatschönung bei Rotwein).

Die übrigen Parameter erfahren durch die Behandlung mit den in diesem Versuchsstadium verwendeten Divergan HM[®]-Präparaten mit Ausnahme des Säuregehaltes, der Farbintensität und des Phenolgehaltes keine signifi-

kante Änderung. Die Gesamtsäure wird um 0,3 bis max. 1 g/l ('Riesling', Tab. 4) vermindert.

Der Mineralstoffgehalt der Weine wird nicht beeinflusst.

Höhere Applikationsmengen als 50 g Divergan HM[®] pro Hektoliter führen zu einer stärkeren Verminderung des Säure- und Phenolgehaltes sowie zu einer Abnahme der Farbintensität (insbesondere bei Rotwein).

Tabelle 4:

Auswirkung einer Behandlung mit Divergan HM[®] : VI / VP 9:1 Dosierung: 50 g/hl auf Weininhaltsstoffe im Vergleich zur Blauschönung und Ionentauschern ('Riesling')

Riesling, 50 l	Originalwein	Divergan HM [®] 2 h	Divergan HM [®] 13 h	Blauschönung	Lewatit
Dichte	0,9952	0,9950	0,9948	0,9952	0,9952
vorh. Alk. g/l	80,5	80,8	81,4	80,0	80,4
vorh. Alk. Vol %	10,2	10,2	10,3	10,1	10,2
Gesamtalkohol g/l	81,9	82,2	82,6	81,2	81,7
Gesamtalkohol Vol %	10,4	10,4	10,5	10,3	10,3
Zucker v. Inv. g/l	3,8	3,9	3,8	3,7	3,9
Zucker n. Inv. g/l	3,8	3,8	3,7	3,8	3,8
Extrakt g/l	22,8	22,5	22,3	22,7	22,9
zufr. Extrakt g/l	19,8	19,7	19,7	19,6	20,1
pH-Wert	3,0	3,1	3,0	3,0	3,0
Säure g/l	7,7	7,2	6,7	7,5	7,5
Asche g/l	1,57	1,48	1,5	1,6	1,6
Leitfähigkeit µS/cm	1690	1635	1595	1720	1716
freie SO ₂ mg/l	41	41	44	50	43
ges. SO ₂ mg/l	105	103	109	125	122
Klärsalzbed. g/1000 l	76	~~~	~~~	~~~	~~~
Farbe 280 nm 0,1cm	0,584	0,505	0,466	0,542	0,574
Farbe 420 nm 1cm	0,084	0,070	0,041	0,063	0,074
Gesamtphenole mg/l	133	126	105	138	120
Nichtflavonoide mg/l	~~~	~~~	~~~	~~~	~~~
Flavonoide mg/l	15	15	15	15	15
Fe mg/l	12,6	11,2	9,1	3,2	9,9
Cu mg/l	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
Na mg/l	14	14	14	14	14
K mg/l	590	580	590	610	600
Mg mg/l	102	108	102	104	98
Ca mg/l	124	124	126	126	126

Abhängigkeit der Eisenverminderung von der Modifikation des Behandlungsmittels und der Weinmatrix

Da Divergan HM[®] nur wirksam sein kann, solange es im Wein verteilt ist, wurde das Präparat vom Hersteller im Hinblick auf längere Sedimentationszeiten optimiert. Hierzu wurden zunächst unterschiedliche Korn-

größen untersucht (Tab. 8). Es bestätigt sich, dass geringere Korngrößen auf Grund ihres langsameren Sedimentationsverhaltens zu besseren Ergebnissen bei der Verminderung des Eisengehaltes führen. Die Behandlung verschiedener Weine hat gezeigt, dass bei säurearmen Weinen bessere Behandlungserfolge erzielt werden als bei säurebetonten Weinen. Einflussfaktoren auf das Eisengleichgewicht im Wein

Tabelle 5:

Auswirkung einer Behandlung mit Divergan HM[®] : VI / VP 9:1 Dosierung: 50 g/hl auf Weininhaltsstoffe im Vergleich zur Blauschönung und Ionentauschern ('Kerner')

Kerner, 50 l	Originalwein	Divergan HM [®] 2 h	Divergan HM [®] 13 h	Blauschönung	Lewatit
Dichte	0,99267	0,99252	0,99243	0,99278	0,99274
vorh. Alk. g/l	89,5	89,2	89,5	89,0	89,1
vorh. Alk. Vol %	11,4	11,3	11,4	11,3	11,3
Gesamtalkohol g/l	89,5	89,4	89,6	89,4	89,3
Gesamtalkohol Vol %	11,4	11,3	11,4	11,3	11,3
Zucker v. Inv. g/l	1,5	1,4	1,5	1,5	1,4
Zucker n. Inv. g/l	1,5	1,4	1,4	1,5	1,4
Extrakt g/l	19,7	19,3	19,2	19,9	19,8
zufr. Extrakt g/l	19,0	18,9	18,7	19,4	19,4
pH-Wert	3,0	3,1	3,0	3,0	3,0
Säure g/l	7,1	6,7	6,3	7,1	7,1
Asche g/l	1,39	1,29	1,3	1,4	1,4
Leitfähigkeit µS/cm	1473	1406	1388	1513	1491
freie SO ₂ mg/l	39	35	42	80	46
ges. SO ₂ mg/l	79	74	81	138	97
Klärsalzbed. g/1000 l	64	~~~	~~~	~~~	~~~
Farbe 280 nm 0,1cm	0,557	0,474	0,428	0,568	0,542
Farbe 420 nm 1cm	0,052	0,031	0,034	0,041	0,062
Gesamtphenole mg/l	133	120	102	135	117
Nichtflavonoide mg/l	~~~	~~~	~~~	~~~	~~~
Flavonoide mg/l	15	15	15	15	15
Fe mg/l	12,7	11,0	7,6	4,2	11,3
Cu mg/l	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Na mg/l	4	4	4	5	4
K mg/l	510	490	500	520	510
Mg mg/l	98	94	94	96	98
Ca mg/l	92	92	90	92	92

sind der pH-Wert und der SO₂-Gehalt. Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Behandlungseffizienz vom pH-Wert und dem SO₂-Gehalt eines Weines wurde der gleiche Wein auf jeweils unterschiedliche pH-Werte bzw. SO₂-Gehalte eingestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 aufgeführt. Sie zeigen, dass eine deutliche Abhängigkeit der Eisenverminderung vom pH-Wert gegeben ist, die mit zu-

nehmender Korngröße des Präparates abnimmt. Ebenso führen höhere SO₂-Gehalte zu größeren Eisenverminderungen (Ausnahme: Korngröße 200 µm, pH-Wert 2,8). Die Temperatur, bei der die Behandlung eines Weines mit Divergan HM[®] erfolgt, hat keinen Einfluss auf den Behandlungserfolg.

Tabelle 6:

Auswirkung einer Behandlung mit Divergan HM[®] : VI / VP 9:1 Dosierung: 50 g/hl Applikationszeit: 4 h auf Weinhaltstoffe im Vergleich zur Blauschönung und Ionentauschern ('Dornfelder')

Dornfelder, 50 l	Originalwein	Divergan HM [®]	Blauschönung	Pytat-Schönung
Dichte	0,99467	0,99448	0,99470	0,99482
vorh. Alk. g/l	92,8	92,5	92,3	91,8
vorh. Alk. Vol %	11,8	11,7	11,7	11,6
Gesamtalkohol g/l	94,5	94,4	94,2	93,6
Gesamtalkohol Vol %	12,0	12,0	11,9	11,9
Zucker v. Inv. g/l	5,0	5,0	5,0	4,8
Zucker n. Inv. g/l	5,1	5,0	5,0	4,9
Extrakt g/l	26,2	25,6	26,1	26,2
zufr. Extrakt g/l	22,6	21,6	22,1	22,3
pH-Wert	3,3	3,3	3,2	3,2
Säure g/l	6,4	5,8	6,1	6,1
Asche g/l	1,62	1,60	1,7	1,7
Leitfähigkeit µS/cm	1563	1547	1580	1600
freie SO ₂ mg/l	45	37	42	43
ges. SO ₂ mg/l	100	77	93	93
Klärsalzbed. g/1000 l	37	~~~	~~~	~~~
Farbe 420 nm 0,1cm	0,200	0,186	0,188	0,192
Farbe 520 nm 0,1cm	0,267	0,246	0,244	0,248
Gesamtphenole mg/l	1155	1105	1165	1120
Nichtflavonoide mg/l	281	266	263	249
Flavonoide mg/l	874	839	902	871
Fe mg/l	8,3	5,5	4,3	3,5
Cu mg/l	0,3	0,1	n.n.	0,3
Na mg/l	6	7	6	6
K mg/l	730	740	740	730
Mg mg/l	88	92	84	100
Ca mg/l	76	74	76	96

Kinetik der Verminderung von Eisen und Kupfer

Die Verminderung des Eisengehaltes mittels Divergan HM[®] war bei den ersten untersuchten Präparaten eine direkte Funktion der Behandlungszeit. Je länger die Behandlung erfolgte, desto größer war die erreichte Eisenreduzierung (Tab. 2 bis 7).

Bei den inzwischen im Hinblick auf ein optimiertes Se-

dimentationsverhalten modifizierten Präparaten zeigt sich, dass eine zur Trübungsstabilisierung ausreichende Eisenverminderung bereits während der ersten Sedimentationsphase nach dem Einrühren in den Wein erreicht wird. Erneutes Resuspendieren mit längeren Behandlungszeiten bringt keine nennenswerte weitere Verminderung (Tab. 9). Die Entfernung von Kupfer ist im Gegensatz hierzu deutlich weniger von der Behandlungszeit abhängig. Bei allen untersuchten Divergan

Tabelle 7:

Auswirkung einer Behandlung mit Divergan HM[®] : VI / VP 9:1 Dosierung: 50 g/hl Applikationszeit: 4 h auf Weinhaltstoffe im Vergleich zur Blauschönung und Ionentauschern (Bordeaux)

Bordeaux, 50 l	Originalwein	Divergan HM [®]	Blauschönung	Pytat-Schönung
Dichte	0,99388	0,99370	0,99388	0,99399
vorh. Alk. g/l	95,8	95,4	95,3	95,4
vorh. Alk. Vol %	12,2	12,1	12,1	12,1
Gesamtalkohol g/l	97,2	96,8	96,8	96,8
Gesamtalkohol Vol %	12,3	12,3	12,3	12,3
Zucker v. Inv. g/l	3,9	3,9	4,1	4,0
Zucker n. Inv. g/l	4,0	4,0	4,1	4,1
Extrakt g/l	25,2	24,7	25,1	25,5
zufr. Extrakt g/l	22,3	21,7	22,0	22,5
pH-Wert	3,5	3,5	3,5	3,5
Säure g/l	4,9	4,6	4,9	4,9
Asche g/l	2,44	2,40	2,47	2,47
Leitfähigkeit µS/cm	2130	2110	2160	2160
freie SO ₂ mg/l	37	42	41	40
ges. SO ₂ mg/l	116	122	134	134
Klärsalzbed. g/1000 l	71	~~~	~~~	~~~
Farbe 420 nm 0,1cm	0,199	0,191	0,183	0,198
Farbe 520 nm 0,1cm	0,230	0,195	0,204	0,214
Gesamtphenole mg/l	1730	1800	1780	1840
Nichtflavonoide mg/l	222	232	211	225
Flavonoide mg/l	1508	1568	1569	1615
Fe mg/l	14,0	5,5	3,8	2,3
Cu mg/l	0,2	0,1	0,1	0,2
Na mg/l	13	13	13	13
K mg/l	1100	1100	1200	1100
Mg mg/l	92	84	94	104
Ca mg/l	74	66	66	82

HM[®]-Präparaten erfolgte eine rasche und zur Trübungsstabilisierung ausreichende Kupferverminderung bereits in der ersten Sedimentationsphase (Tab. 10).

In der guten Kupferverminderung liegt ein großer Vorteil von Divergan HM[®] gegenüber der Blauschönung. Bisher musste zur Entfernung erhöhter Kupfergehalte (kontaminierter Most, Spritzmittelrückstände, Böckserbehandlung) der Eisengehalt des betreffenden Weines durch Verschnitt mit eisenhaltigerem Wein erhöht werden,

damit die Blauschönung wirksam werden konnte. Eine alleinige Verminderung von Kupfer war nicht möglich.

Mit Divergan HM[®] können erhöhte Kupfergehalte auch bei Abwesenheit von Eisen auf trübungsstabile Gehalte vermindert werden.

Umgekehrt gelingt die Verminderung von Eisen besser in Anwesenheit geringer Mengen Kupfer. Ein Beispiel hierfür sind die Versuche Nr. 4 und 5 in Tabelle 9.

Tabelle 8:

Einfluß der Korngröße

Wein: 'Riesling', Mosel; Eisengehalt: 10,6 mg/l Divergan HM[®]: VI / VP 9:1 Applikation: 50 g/hl; 3-Liter-Maßstab; 6 Tage, 3x tgl. resuspendiert

Modifikation Divergan HM	pH-Wert	freie SO ₂ mg/l	Eisengehalt nach Behandlung mg/l
Korngröße < 100 µm	2,8	10	10,1
	3,2	10	8,8
	3,5	10	4,4
	2,8	37	3,5
	3,2	39	1,5
	3,5	37	0,8
Korngröße < 200 µm	2,8	10	6,6
	3,2	10	5,4
	3,5	10	4,5
	2,8	42	2,6
	3,2	44	3,8
	3,5	42	4
	2,8	104	3,6
	3,2	94	2,8
	3,5	101	0,8
Korngröße < 500 µm	2,8	55	3,4
	3,2	55	2,2
	3,5	43	3,8

Hier wird durch die Anwesenheit von 0,9 mg Kupfer pro Liter bzw. eine nachträgliche Zugabe von Kupfersalz mit anschließender erneuter Sedimentationsphase eine deutlich bessere Eisenverminderung erzielt.

Tabelle 11:

Behandlung von 'Riesling'-Weinen (Mosel) mit Divergan HM[®] - Präparaten unterschiedlicher Modifikation im 100-Liter-Maßstab; Applikation: im 100-Liter-Glas-"Tank" mit Rührwerk

Dosierung: 50 g/hl

Behandlungsdauer: 24 h, Resuspendierung durch Rühren

Nr.	Wein	Eisengehalt vor Behandlung mg/l	Eisengehalt nach Abschluss der Behandlung mg/l
1	Riesling pH: 3,1 Gesamtsäure: 9,4 g/l Ges. SO ₂ : 54 mg/l	8,2	6,3
2	Riesling pH: 3,1 Gesamtsäure: 9,4 g/l Ges. SO ₂ : 54 mg/l	9,4	4,9
3	Riesling pH: 3,1 Gesamtsäure: 9,4 g/l Ges. SO ₂ : 54 mg/l	10,0	8,0
4	Riesling pH: 3,1 Gesamtsäure: 6,4 g/l Ges. SO ₂ : 73 mg/l	12,0	6,2
5	Elbling pH: 3,2 Gesamtsäure: 7,0 g/l Ges. SO ₂ : 91 mg/l	6,6	3,2

Optimierung des Behandlungsmittels

Die zum Teil nicht ausreichende Eisenverminderung durch die Behandlung säurebetonter Weine mit Divergan HM[®] sollte durch weitere Optimierung des Sedimentationsverhaltens des Präparates verbessert werden. Mit verschiedenen Präparaten wurden Versuche im 100-l-Maßstab unter simulierten Praxisbedingungen (aufrecht stehender Glas-Tank mit Rührwerk) durchgeführt und das jeweilige Sedimentationsverhalten beobachtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 aufgeführt. Mit den neuen Präparaten Nr. 2 und Nr. 5 konnten die Eisengehalte in Weißweinen auf ein trübungsstabiles Niveau gesenkt werden.

Darüber hinaus wurden 40 verschiedene Weine des Anbaugebietes Mosel-Saar-Ruwer im Eisengehalt aufgestockt und mit Divergan HM[®] behandelt. Die Ergeb-

Tabelle 9:

Einfluß von Korngröße und Schüttdichte bei Divergan HM[®] VI/VP = 9:1; Behandlung eines Weines im 25-Liter-Maßstab; 'Riesling', Mosel, pH: 3,2, Sre.: 7,6 g/l, erhöhter Eisengehalte mg/l

Vers.-Nr.	Schüttdichte g/cm ³	Kornverteilung d 0,5	Probe 0 vor Behandlung	Probe 1 nach 1. Sedimentation (3h)	Probe 2 nach 2. Sedimentation (3h)	Probe 3 nach 3. Sedimentation (3h)	Probe 4 nach Cu-Zugabe, Aufrühren und 4. Sedimentation (3h)
1	0,25	64,2 µm	10,4	3,6	3,6	3,6	entfällt
2	0,35	14,5 µm	10,6	4,4	4,3	4,4	entfällt
3	0,16	58,2 µm	10,3	4,6	4,6	4,4	entfällt
4	0,22	21,7 µm	10,4	5,4	5,0	5,0	2,6
5	0,25	64,2 µm	10,4	4,3	3,6	3,3	entfällt

Bei Versuchsansatz Nr. 5 wurden 20 mg Cu in Form von CuSO₄ · 5 H₂O zusammen mit Divergan HM[®] zu Beginn der Behandlung zugesetzt.

Tabelle 10:

Einfluß von Korngröße und Schüttdichte bei Divergan HM[®] VI/VP = 9:1; Behandlung eines Weines im 25-Liter-Maßstab; Riesling, Mosel, pH: 3,2, Sre.: 7,6 g/l, erhöhter Kupfergehalte mg/l

Vers.-nr.	Schüttdichte g/cm ³	Kornverteilung d 0,5	Probe 0 vor Behandlung	Probe 1 nach 1. Sedimentation (3h)	Probe 2 nach 2. Sedimentation (3h)	Probe 3 nach 3. Sedimentation (3h)	Probe 4 nach Cu-Zugabe, Aufrühren und 4. Sedimentation (3h)
1	0,25	64,2 µm	0,3	0,1	0,1	0,1	entfällt
2	0,35	14,5 µm	0,3	0,1	0,1	0,1	entfällt
3	0,16	58,2 µm	0,3	0,1	0,1	0,1	entfällt
4	0,22	21,7 µm	0,3	0,1	0,1	0,1	0,3
5	0,25	64,2 µm	0,9	0,3	0,3	0,2	entfällt

Bei Versuchsansatz Nr. 5 wurden 20 mg Cu in Form von CuSO₄ · 5 H₂O zusammen mit Divergan HM[®] zu Beginn der Behandlung zugesetzt.

Tabelle 12:

Eisenreduzierende Wirkung von Divergan HM[®] bei eisendotierten Weißweinen (VI/VP = 9:1)

Probenbezeichnung	Gesamt-SO ₂	Zucker	pH	Gesamt-säure	Fe vor Behandlung	Fe nach Behandlung
	mg / l	g / l		g / l	mg / l	mg / l
1994er Elbling QbA Mosel	43	0,2	3,1	9,2	16	5
1994er Riesling QbA Mosel	53	0,3	3,0	8,9	16	3
1994er Riesling QbA Saar	106	12,2	2,9	11	12	6
1994er Riesling Hochgewächs Saar	89	17,4	2,9	10,9	12	5
1994er Riesling Spätlese Saar	173	54,4	2,9	8,5	10	3
1993er Riesling QbA Pfalz	88	2	3,1	7,6	7	3
1994er Elbling QbA Mosel	44	0,2	3,1	9,2	14	3
1994er Riesling QbA Mosel	47	0,3	3,0	9,0	9	4
1993er Riesling QbA Mosel	79	9,5	3,0	8,7	9	3
1993er Riesling Spätlese Mosel	98	1,2	3,1	9,0	14	5
1993er Riesling Spätlese Mosel	95	1,1	3,1	9,0	9	4
1993er Riesling QbA Mosel	79	9,7	3,0	8,9	11	3
1983er Riesling QbA Mosel	111	20,3	3,3	6,8	13	3
1987er Riesling QbA Mosel	52	19,9	3,6	6,7	13	3
1982er Riesling QbA Mosel	117	19,8	3,5	6,9	15	4
1991er Riesling Kabinett Mosel	129	34,8	3,0	8,9	13	4
1989er Riesling Kabinett Mosel	123	42,1	3,0	8,6	14	6
1985er Riesling Kabinett Mosel	110	34	3,2	7,9	13	4

nisse sind aus Tabelle 12 und 13 ersichtlich. Zum Teil sollte durch eine nachträgliche Zugabe von Kupfer der Behandlungserfolg weiter verbessert werden. Dies war allerdings in keinem der Fälle erforderlich, da bereits durch die Divergan HM[®]-Behandlung ohne Kupferzusatz eine Trübungsstabilität erreicht wurde.

Sensorische Bewertung

Die sensorischen Vergleiche der unbehandelten und der behandelten Weine haben gezeigt, dass die Unterschiede sehr gering sind. In vielen Fällen wurden die mit Divergan HM[®] behandelten Weine etwas besser bewertet als der Grundwein.

Literatur

- BASF, (1996): Vorläufige technische Information der Firma BASF über Divergan HM. - Ludwigshafen, 1996
- EDER, R., SCHLAGER, G., SCHREINER, A., PISCHINGER, K. und WENDELIN, S. (2001): Anwendung von metallselektiven Harzen zur Weinstabilisierung. Int. Symp. Intervitis-Interfructa „Neue oenologische Verfahren und Weinqualität“. 6. Tagungsband, p. 293-307. - Stuttgart, 2001
- Europäische Union, (1990). Verordnung (EWG) Nr. 2676/90 der Kommission vom 17. September 1990 zur Festlegung gemeinsamer Analysemethoden für den Weinsektor. Amtsblatt der Europäischen Union L 272, 1990
- FUSSNEGGER, B., MAURER, R. und DETERING, J. 1992. Unlösliche komplexbildende Polymere als potenzielle 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
- HESFORD, F. und BILL, R. 1995: „Popcorn-Polymer“ - eine Alternative zur Blauschönung. Schweiz. Z. Obst- und Weinbau 131: 588-589

Tabelle 13:

Metallreduzierende Wirkung von Divergan HM[®] bei kupferdotierten Weißweinen (VI/VP = 9:1)

Probenbezeichnung	Gesamt-SO ₂ mg / l	Zucker g / l	pH	Gesamt-säure g / l	Fe vor Behandlung ohne Kupfer-dotierung mg / l	Fe nach Behandlung ohne Kupfer-dotierung mg / l	Fe nach Zugabe von 0,8 mg/l Cu und Behandlung mg / l	Cu nach Behandlung mg / l
1993er Riesling QbA Mosel	89	10,6	3	8,6	11	1	0,1	0,1
1990er Riesling Kabinett Mosel	111	8,5	2,8	9	13	1	0,1	0,1
1991er Riesling Kabinett Mosel	102	14,8	2,8	8,7	12	1	0,1	0,1
1993er Riesling QbA Mosel	97	2	2,9	8,9	13	3	0,1	0,1
1993er Riesling Spätlese Mosel	95	3,6	3	8,9	14	1	0,1	0,1
1993er Riesling Spätlese Mosel	97	2	3	9,1	13	1	0,1	0,1
1994er Riesling QbA Mosel	101	34,2	2,8	9,5	10	1	0,1	0,1
1990er Riesling Spätlese Mosel	206	49,2	2,8	9,7	11	2	0,1	0,2
1991er Riesling QbA Mosel	92	23,4	2,9	6,4	13	1	0,1	0,1
1992er Riesling Kabinett Mosel	104	16,9	2,7	8,2	11	1	0,1	0,1
1989er Riesling Spätlese Mosel	110	5,3	2,9	7,3	11	2	0,1	0,1
1993er Riesling QbA Mosel	85	10,6	2,9	8,8	12	2	0,1	0,1
1993er Riesling QbA Mosel	108	17,6	2,9	8,7	14	2	0,1	0,1
1993er Riesling Spätlese Mosel	90	10,5	2,9	8,7	13	3	0,1	0,1
1988er Riesling Spätlese Mosel	119	1,7	3	7,6	12	1	0,1	0,1
1991er Riesling Hochgewächs	85	7	2,9	7,8	12	1	0,1	0,1
1990er Riesling Kabinett Mosel	85	2,6	3,1	8,1	14	0,1	0,1	0,1
1989er Riesling Auslese Mosel	234	69,2	3,1	7,8	14	3	0,1	0,1
1991er Riesling Kabinett Mosel	91	18,8	2,9	8,3	13	1	0,1	0,1
1991er Riesling Spätlese Mosel	157	46,1	2,8	8,3	13	1	0,1	0,1
1992er Riesling Kabinett Mosel	61	4,3	3	7,9	12	1	0,1	0,1
1989er Riesling Spätlese Mosel	127	44,7	2,8	8,2	13	4	1	0,1

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., 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

SCHMIDT, O. (1999): Entwicklung eines praxisrelevanten Verfahrens zur Entfernung von verschiedenen Schwermetal-

len aus Weinen - Ersatz der Blauschönung. - Gießen: Diss. Justus-Liebig-Universität, 1999

TROOST, G. (1988): Technologie des Weines. 6. Aufl. - Stuttgart: Ulmer, 1988 (Handbuch der Lebensmitteltechnologie)

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 12. September 2001