

# Die Stabilität des Kupfers

Volker Schneider, Schneider-Oenologie, Bingen

Böckser sind die Antwort der Hefe auf eine Unterversorgung des Mostes mit Stickstoff. Veränderte weinbauliche und klimatische Rahmenbedingungen sowie ein betont reduktiver Ausbau zumindest bei Weißweinen führen dazu, dass sie ungleich häufiger als in früheren Jahrzehnten auftreten. Ihre Behandlung durch Belüftung erweist sich in den meisten Fällen als ungenügend mit der Folge, dass die Schäden häufig größer als der Nutzen sind. Deshalb finden überwiegend Kupferionen Anwendung, die in Form von Kupfersulfat zugesetzt werden. Theoretisch können sie auch in Form anderer Salze oder in Verbindung mit Trägermaterialien, z. B. Bentonit, eingebracht werden. Deren wirksamer Bestandteil ist jedoch stets nur das Kupferion ( $\text{Cu}^+$  bzw.  $\text{Cu}^{++}$ ), welches in früheren Zeiten unkontrolliert aus Messingarmaturen aufgenommen wurde und heute in Form von Kupfersulfat am einfachsten zur Verfügung steht.

Mosteigenes Kupfer, welches seinen Ursprung im Weinberg oder in den Gerätschaften zur Traubenverarbeitung hat, wird während der Gärung fast vollständig ausgeschieden. Ursache ist seine Ausfällung mit Schwefelwasserstoff und die Adsorption durch die Hefe. Direkt nach der Gärung weisen die Weine selten mehr als 0,1 mg/l Kupfer auf; sie sind also praktisch frei von Kupfer. Höhere Mengen sind auf eine ungewollte Kupferaufnahme im Keller oder den Zusatz von Kupfersulfat zurückzuführen.

Kupfer hat eine beschränkte Löslichkeit im Wein und kann zu Kupfertrübungen führen. Zu seiner Minderung steht die Blauschönung zur Verfügung, aber auch die nach der Gärung noch in Schwebelage befindliche Hefe ist in der Lage, gewisse Mengen an Kupfer zu adsorbieren. Wird Kupfersulfat frühzeitig und nur in der unbedingt erforderlichen Menge eingesetzt, kann die verbliebene Hefe mitunter eine Blauschönung ersetzen. Eine spezifische Bestimmung des Restkupfers ist auf jeden Fall sinnvoll. Kupfer gibt sich nicht bei der Ermittlung des Blauschönungsbedarfs als solches zu erkennen.

Anders ist die Situation, wenn ein Böckser erst nach der Filtration erkannt und behandelt wird. Es stellt sich dann rasch die Frage, wieviel Kupfer trübungsstabil erhalten bleiben kann und ab welchem Gehalt eine Blauschönung erforderlich ist. In der Literatur wird eine Löslichkeitsgrenze von ca. 0,5 mg/l  $\text{Cu}^+$  angegeben, entsprechend 2,0 mg/l bzw. 0,2 g/hl Kupfersulfat. Es werden aber auch Weine gefunden, die mit höheren Gehalten über Jahre hinweg trübungsstabil sind. Auf jeden Fall spielt die Art des Weines, seine Behandlung und seine Lagerung eine Rolle.

Das widersprüchliche Verhalten des Kupfers gibt immer wieder Anlass zu Spekulationen über die tolerierbaren Gehalte, die Notwendigkeit einer Blauschönung und die Wirksamkeit alternativer Stabilisierungsverfahren. Schließlich haben Kupfertrübungen nichts von ihrer einstigen Häufigkeit eingebüßt, wengleich sich die Ursachen von der unkontrollierten Kupferaufnahme aus Messing hin zu dem weit verbreiteten Einsatz von Kupfersulfat verlagert haben. Es ist daher sinnvoll, die komplexen Hintergründe von Kupfertrübungen näher zu hinterfragen.

## Zustandsformen des Kupfers

Wie Abbildung 1 schematisch darstellt, liegt Kupfer im Wein in drei Formen vor, nämlich als einwertiges Ion ( $\text{Cu}^+$ ), als zweiwertiges Ion ( $\text{Cu}^{++}$ ) und als elementares Metall ( $\text{Cu}$ ). Zwischen diesen Formen stellt sich ein reversibles Gleichgewicht in Abhängigkeit von pH-Wert und Redoxpotenzial (in mV) des jeweiligen Weines ein. In der Analytik zur Stabilitätskontrolle, zum Beispiel mittels Atomabsorptionsspektroskopie oder Photometrie, kann nur die Summe aller Zustandsformen ermittelt werden.

Durch den Effekt einer reduktiven Weinlagerung, verstärkt durch hohe pH-Werte, können sich die Gleichgewichte zwischen den Zustandsformen verschieben, wobei zweiwertiges Kupfer zu einwertigem oder gar elementarem Kupfer reduziert wird. Diese beiden letzten Formen sind bevorzugt für Kupfertrübungen verantwortlich. Ihr prozentualer Anteil nimmt zu, wenn durch kellertechnische Eingriffe der pH erhöht oder das Redoxpotenzial erniedrigt wird. Es wird so leicht verständlich, dass

Entsäuerungen oder eine starke Reduktion durch Zugabe von Ascorbinsäure die Stabilität des Kupfers verringern.

Andererseits können Kupferionen unter Verlust ihrer ionischen Aktivität komplexiert werden, wobei die gebildeten Komplexe löslich sind. Entsprechende Komplexbildner sind im Wein enthalten oder können zugefügt werden. In Rotweinen wurde eine unbekannte Proteinfraction als potenzieller Komplexbildner ausgemacht, während in Weißweinen niedermolekulare Säuren für die Komplexbildung von Kupfer verantwortlich sind (1). In dieser Logik wurde die Zugabe von Citronensäure als auch Gummi arabicum zur Stabilisierung von Kupfer untersucht und teilweise empfohlen (2).

### **Fällungspartner**

Kupfer kommt nie allein zur Ausfällung, sondern stets in Verbindung mit anderen Weinhaltstoffen. Organische Substanzen, besonders Eiweiße, sind mindestens zur Hälfte an Kupfertrübungen beteiligt. Deshalb stehen Eiweiß- und Kupferstabilität der Weine in einem gewissen Zusammenhang; Eiweißstabilisierung ist auch ein Beitrag zur Kupferstabilität. Außer Kupfer-Eiweiß-Verbindungen sind in Kupfertrübungen weiterhin Kupfersulfid (CuS) aus der Reaktion mit Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) sowie elementares Kupfer (Cu) zu finden. In Rotweinen lagert sich Tannin an.

Schwefelhaltige Verbindungen im weitesten Sinn gehen vielfältige Reaktionen mit dem Kupfer ein. Die Reaktion und Ausfällung von Schwefelwasserstoff mit Kupferionen, wie sie zur Behandlung von Bockern genutzt wird, ist nur die bekannteste davon. Die zusätzliche Bedeutung der Eiweiße für die Kupferstabilität liegt darin begründet, dass sie schwefelhaltige Aminosäuren mit einer Sulfid (S<sup>2-</sup>)-Gruppe enthalten. Besonders wenn die Disulfid (-S-S)-Gruppe des Cysteins zur Sulfid-Gruppe reduziert wird, kommt es in Verbindung mit Kupferionen zu einem Ausfall von Eiweiß (3). Dabei ist der Reaktionsmechanismus prinzipiell der gleiche wie der zwischen Kupferionen und dem Schwefelwasserstoff des Böckers.

Schwefelhaltige Verbindungen reagieren sensibel auf Licht. So wird schweflige Säure unter Lichteinfluß zu Sulfid reduziert. Diese Reaktion ist auch dafür verantwortlich, dass in weißem Glas abgefüllte Weine leichter zu Lagerböckern tendieren. Bei dunkler Lagerung hingegen entsteht Sulfid durch die Reduktion von Disulfid-Gruppen schwefelhaltiger Aminosäuren. Beide Reaktionen überlagern sich, aber offensichtlich ist die Bildung von Sulfiden unter Licht stärker als im Dunkeln. Dies erklärt, warum Kupfertrübungen im Licht schneller als im Dunkeln auftreten: Überschüssiges Kupfer fällt das gebildete Sulfid als unlösliches Kupfersulfid (CuS) aus. Schweflige Säure als solches ist zur Bildung einer Kupfertrübung nicht unbedingt erforderlich, fördert aber die Eintrübung am Licht.

Zur Bildung einer Kupfertrübung ist es also erforderlich, dass reduktive Verhältnisse sowohl auf Kupfer als auch auf schwefelhaltige Verbindungen wie SO<sub>2</sub> und Eiweiße einwirken, um reduzierte Reaktionspartner in ausreichender Menge zur Verfügung zu stellen. Die Intensität dieser Reaktionen wird durch das Redoxpotenzial kontrolliert, welches sich in den ersten Monaten nach der Abfüllung in die reduktive Richtung hin entwickelt. Entsprechend mehr unlösliches Kupfer wird gebildet. Gleichzeitig werden Schwefelverbindungen sensibilisiert durch ihre Reduktion zu Sulfiden, die letztendlich mit dem Kupfer zur Ausfällung kommen. Die Entwicklung des Redoxpotenzials, Licht und sogar die Temperatur führen zu einer allmählichen Sensibilisierung eines metalabilen Systems. Dieser Zeitfaktor bewirkt, dass Kupfertrübungen selten spontan, sondern meist erst Wochen und Monate nach der Abfüllung auftreten.

Kupfer-Eiweiß-Trübungen sind reversibel und lösen sich im oxidativen Milieu auf, während reinen Eiweißtrübungen diese Eigenschaft abgeht. Darauf beruht die einfachste Möglichkeit zur Identifizierung eigentlicher Kupfertrübungen: Nach Zusatz von Wasserstoffperoxid verschwindet der Trub innerhalb weniger Sekunden. Dabei wird das darin enthaltene Cu<sup>+</sup> zu löslichem Cu<sup>++</sup> oxidiert. Visuell sind Kupfertrübungen kaum eindeutig zu identifizieren.

### **Alternativen zur Blauschönung?**

Verschiedene weinspezifische Parameter, Behandlungen und Zusatzstoffe beeinflussen die Stabilität des Kupfers, indem sie auf seine Zustandsform oder die Verfügbarkeit schwefelhaltiger Reaktionspartner einwirken. Um deren praktische Relevanz zu beurteilen, wurden unterschiedliche

Weine von 45-50 mg/l freier  $\text{SO}_2$  mit einem Überschuß an Kupfer versetzt und durch verschiedene kellertechnische Maßnahmen zusätzlich behandelt. Nach einer Lagerzeit von 6 Monaten unter Luftabschluß wurde vom Trub abfiltriert, das in Lösung verbliebene Kupfer ermittelt und mit dem des unbehandelten Standards (100 %) verglichen. Abb. 2 zeigt die Ergebnisse.

Zugabe von Metaweinsäure, Citronensäure und zusätzlicher schwefliger Säure in praktisch realisierbaren Mengen blieben ohne signifikanten Einfluß auf die Löslichkeit des Kupfers. Die Citronensäure ist zwar bekannt für ihre Fähigkeit, Eisen zu komplexieren und so dessen Löslichkeit zu verbessern. Gegenüber Kupfer fehlt ihr offensichtlich diese Fähigkeit oder sie tritt in Gegenwart der anderen, im Wein reichhaltig enthaltenen Säuren nicht in Erscheinung. Schließlich vermag auch Weinsäure mit Kupferionen zahlreiche lösliche Komplexe zu bilden (1).

Zugabe von Ascorbinsäure verringerte die Löslichkeit um knapp 20 %. Eine Minderung des pH-Wertes um ca. 0,5 erhöhte die Löslichkeit um 36 %. Innerhalb seiner realen Schwankungsbreite hat der pH-Wert einen erheblichen Einfluß auf die Stabilität des Kupfers, wobei säurearme Weine tendenziell benachteiligt sind.

Ähnlich verbesserte Gummi arabicum, ein Polysaccharid botanischen Ursprungs, bei einer Dosage von 100 ml/hl die Kupferstabilität um durchschnittlich 38 %. Es handelt sich um ein Schutzkolloid, das die Ausflockung kolloidaler Kupferverbindungen hemmt. Schon sehr früh zur Stabilisierung gegen Kupfertrübungen empfohlen (2) und zugelassen, wirkt es bei hohen pH-Werten besser als bei niedrigen. Problematisch gestaltet sich seine Abreicherung bei der Filtration, was die Sicherheit seiner Wirkung mindert. Es ist nur ein Notbehelf, auf dessen Wirkung wenig Verlaß ist. Die einzige sicher wirkende Maßnahme zur Vermeidung der Kupfertrübung ist die Ausfällung von Kupfer durch Blauschönung.

Der Einfluß des Lichtes wurde an sieben Weiß- und sieben Rotweinen untersucht. Die mit Kupfer angereicherten Weine wurden sechs Monate unter Luftabschluß sowohl bei Licht als auch im Dunkeln gelagert. Wie aus Abbildung 3 hervorgeht, enthielten die hell gelagerten Weißweine nach Ablauf dieser Frist durchschnittlich 22,6 % weniger gelöstes Kupfer als ihre dunkel gelagerten Varianten. Bei den Rotweinen war der Unterschied mit durchschnittlich 5 % nicht signifikant. Eine wahrscheinliche Ursache ist die Lichtabsorption durch die Weinfarbe. Ein Vorteil für die Kupferstabilität in Rotweinen ist daraus nicht abzuleiten, da ihr tendenziell höherer pH-Wert gegenläufig wirkt.

### **Zusammenfassung**

Kupfertrübungen resultieren heute meist aus der Böckserbehandlung mit Kupfersulfat. Sie sind komplexer Zusammensetzung und enthalten außer Kupfer auch Schwefelverbindungen und Eiweiß. Zu ihrer Entstehung ist es erforderlich, dass ausreichend Kupfer zu unlöslichen Formen reduziert wird, und dass genügend Sulfide durch Reduktion von schwefliger Säure und aus Eiweißen gebildet werden. Deshalb ist die Stabilität des Kupfers stark vom Redoxpotenzial abhängig. Durch Licht, hohe pH-Werte und Zusatz von Ascorbinsäure wird sie verringert. Aufgrund der vielfältigen Einflüsse sollte eine Stabilitätsgrenze von nicht mehr als 0,5 mg/l Kupfer angenommen werden, wenngleich einige Weine auch bei höheren Gehalten stabil sein können.

### **Literatur**

1. Blum, U. und Schwedt, G. (1998): Einsatz einer kupferselektiven Kristallmembranelektrode zur Bestimmung der Hauptbindungspartner von Kupfer in Weinen. Die Weinwissenschaft 53, 1, 22-26.
2. Ribéreau-Gayon, J. et al.: Sciences et techniques du vin, tome 3, Chap. 12. Dunod, Paris 1976.
3. Würdig, G. und Woller, R. (Hrsg.): Chemie des Weines. Ulmer, Stuttgart 1989.

**Abb. 1:** Zustandsformen des Kupfers in Abhängigkeit von Redoxpotenzial (mV) und pH-Wert.

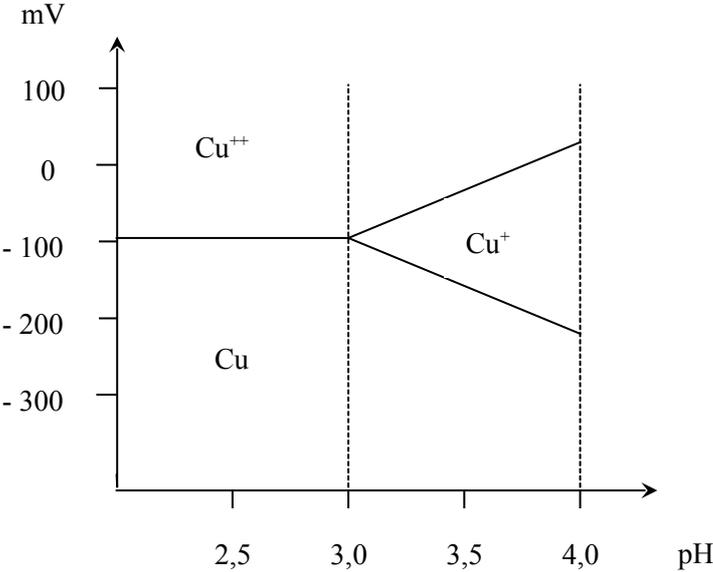


Abb. 2: Einfluß von Zusatzstoffen auf die Löslichkeit von Kupfer. Standard = 100 %.  
Mittelwerte aus 2 Weißweinen und 2 Rotweinen.

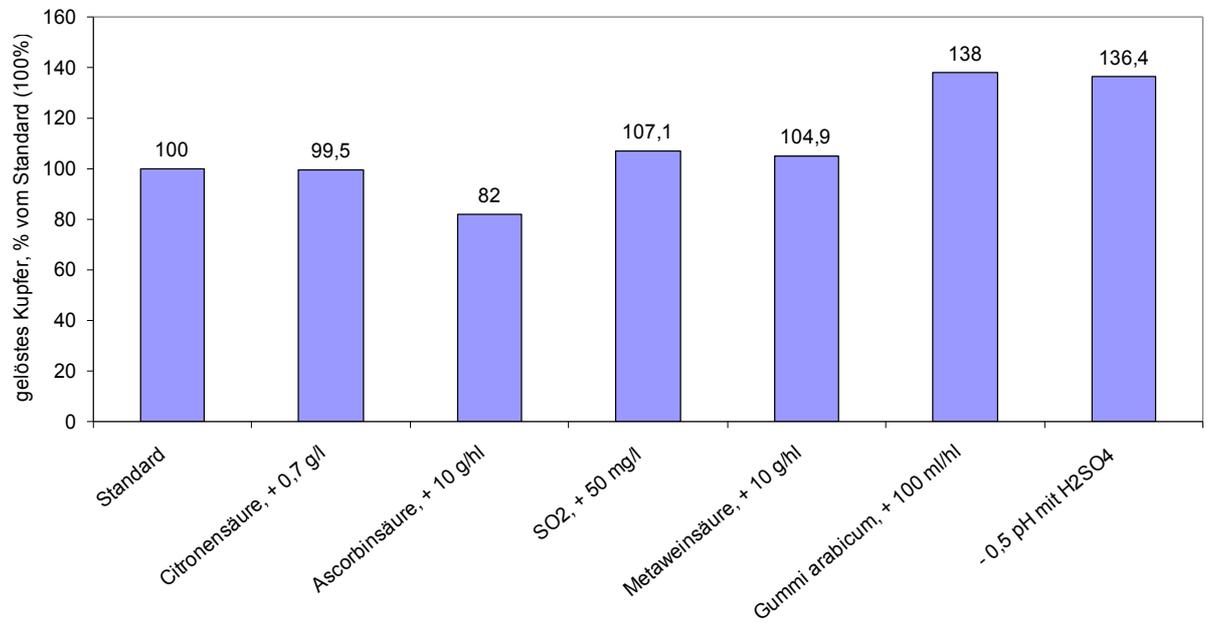


Abb. 3: Prozentuale Abnahme der Löslichkeit von Kupfer in verschiedenen Weiß- und Rotweinen bei der Lagerung an Licht.

