Aus dem Anorg. Chem. Institut der Johannes Gutenberg-Universität, Mainz/Rhein

# Die Verwendung von Aluminium in der Weinwirtschaft

von

H. ESCHNAUER

#### **Einleitung**

Seit den Anfängen der Weinerzeugung werden Holzgeräte und -gefäße zum Transport und zur Lagerung von Wein, Most und Trauben verwendet. Sie sind geschmacks- und geruchsneutral und geben auch bei längerer Lagerung keine schädlichen Fremdstoffe an ihren Inhalt ab. Trotzdem hat der Werkstoff Holz zahlreiche Nachteile und Mängel, an die man sich aber infolge des jahrhundertelangen Gebrauches gewöhnt hat, wie hohes Gewicht, schwierige Erhaltung leerstehender, nicht benutzter Gefäße, begrenzte Lebensdauer, schwierige Reparaturen u.a.m.

Im Zuge von Verbesserungen und Rationalisierung im Weinfach versucht man die früher allein verwendeten Holzgefäße durch Metallgefäße zu ergänzen oder zu ersetzen. Ein brauchbarer Werkstoff für die Weinwirtschaft muß mehrere Eigenschaften erfüllen: er soll schön aussehen, leicht, billig, sauber und schnell zu reinigen sein; keinen Spundverlust zeigen; keinen Verschleiß und lange Lebensdauer haben; und Wein, Most oder Trauben nicht nachteilig beeinflussen.

Im wesentlichen wurden oder werden Aluminium-, Zink-, Eisen-, Nickel-, Zinn-, Kupferverzinnte-, Kupfer-, Stahl-, Messing- und Monelgefäße und Geräte vorgeschlagen. Die Vielzahl der genannten Metalle und Legierungen weist auf die Schwierigkeit des Problems hin. Es ist von außerordentlichem praktischen Interesse, einen geeigneten Werkstoff zu finden, der den oben gestellten Anforderungen weitgehend gerecht wird.

#### Korrosion an Metallen durch Wein

Zunächst soll in orientierenden Vorversuchen die ungefähre Größe der Korrosion an Metallen und Legierungen durch Wein festgestellt werden. Hierzu wird das Probeblech (ca. 100 cm²) in eine mit Wein gefüllte 500 ml Weithalsglasschliffflasche gestellt, die Gewichtsdifferenz vor und nach dem Versuch auf der Analysenwaage bestimmt und auf 1 m² bezogen. Die Ergebnisse der zum Teil mehrmals ausgeführten Korrosionsversuche werden einheitlich für 7 Tage angegeben. Die evtl. erhebliche Beeinflussung der Qualität, der Farbe, des Buketts und Geschmacks des Weines soll zunächst unberücksichtigt bleiben.

Tabelle 1 zeigt die Gewichtsabnahme in g/m² verschiedener Probebleche bei ruhiger Einwirkung eines 1955er Ober-Ingelheimer Weißweines (Säure 12 g/l) in 7 Tagen. Dabei ergibt sich für die Metalle die interessante Tatsache, daß die Größe der Korrosion von der Stellung des Elementes in der Spannungsreihe abhängt, wobei Aluminium eine Ausnahme macht und von allen untersuchten Probeblechen den geringsten Angriff zeigt. Diese Tatsache ist für das hier zu behandelnde Problem sehr wichtig und wird im Verlauf der weiteren Arbeiten noch ausführlich untersucht.

Zunächst sollen die Eigenschaften der verschiedenen, in der Weinwirtschaft verwendeten Metallgefäße und -geräte näher betrachtet werden:

- Zink-und Eisengefäße sind für Trauben, Most und Wein durch die außerordentlich hohen Metallmengen, die sie an das Getränk abgeben, schädlich und nur mit einem Speziallack überzogen, verwendbar. Diese Metallgeräte sollten eigentlich schon längst aus jeder Kellerei verschwunden sein.
- Nickel- und Monelgefäße haben keinerlei Vorteil und schon wegen ihres hohen Preises keine Bedeutung erlangt (1, 2).
- Eine Verwendung von Blei ist wegen der großen Giftigkeit ganz unmöglich.
- 4. Kleinere Kupferund kupferverzinkte Gefäße werden in der Kellerwirtschaft zum Umfüllen von Wein bevorzugt verwendet. Ihre Korrosion ist gering (3), aber nicht unbedenklich. Einer allgemeinen Verwendung steht aber der sehr hohe Kupferpreis entgegen. Wie aus Tabelle 1 zu entnehmen ist, bietet ein Verzinnen der Gefäße keinen Vorteil; ganz im Gegenteil wird die Korrosion dadurch größer und durch Bildung von Lokalelementen sicher noch begünstigt.

Tabelle 1 Korrosion an Metallen und Legierungen

Probeblech	Gewichtsabnahme in gm/² in 7 Tagen
Al zn size with the stand with the s	0,2 91,0 14-80 5,7 5,5 4,8 2,0 0,6 5,9 6,1

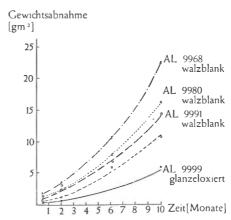


Abb. 1 Korrosion an Aluminum verschiedener Reinheit

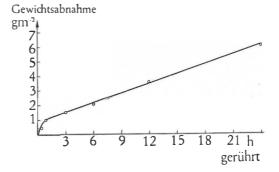


Abb. 2 Gewichtsabnahme einer stark korrodierten Weinstütze

 Messing hat sich wegen seiner Härte für Hähne und Gewinde aller Art gut eingeführt und bewährt. 6. Stahlgefäße mit Spezialkunststoffisolierung werden für Tanks in verschiedenen Größen bis zu mehreren Tausend Litern Fassungsvermögen gebaut und scheinen sich zu bewähren. Nach neueren russischen Arbeiten (4) sollen Stahllegierungen mit einem bestimmten Chrom-Nickel-Gehalt auch bei längerer Lagerung vollkommen widerstandsfähig sein und den Wein nicht schädlich beeinflussen.

Von allen untersuchten Metallen hat Aluminium die geringste Gewichtsabnahme gezeigt. Über seine Sonderstellung und seine ideale Verwendung in der Weinwirtschaft wird im nächsten Abschnitt ausführlich berichtet.

### Aluminium in der Weinwirtschaft

Es sei hier unterschieden zwischen

- Aluminiumgefäßen und -geräten, die längere Zeit (Wochen oder Monate) mit ihrem Inhalt in Berührung bleiben sollen — fast alle Metalle und Legierungen, auch das Aluminium sind hierfür ohne besonderen Schutz der Oberfläche ungeeignet — und
- 2. denen, die nur kurze Zeit (einige Stunden, evtl. wenige Tage) mit ihrem Inhalt in Berührung bleiben. Hierfür ist Aluminium infolge seiner außerordentlich guten Beständigkeit besonders geeignet, wie auch aus Tabelle 1 eindeutig hervorgeht.

Zunächst ist in systematischen Korrosionsversuchen zu klären, welche Aluminiumsorte den geringsten Angriff durch Wein und Most erfährt. In zahlreichen Versuchen werden

- a) verschiedene Aluminiumlegierungen,
- b) verschiedene Oberflächenbehandlungsarten für Aluminium und
- c) verschiedene Aluminiumqualitäten

auf den geringsten Angriff geprüft. Alle Versuche werden in derselben Art und unter denselben Bedingungen wie oben bei den Metallkorrosionen beschrieben ausgeführt. Eine völlig gleiche Versuchsanordnung ist schon wegen

Tabelle 2	Tabelle 3		
Korrosion an verschiedenen Aluminiumlegierungen	Korrosion an Reinstaluminium, Al 99, 99 R (Raffinal) von verschiedenen Oberflächen- behandlungsarten		

Bezeichnung	Din	Gewichts- abnahme in g/m <sup>2</sup> in 7 Tagen	Bezeichnung	Gewichts- abnahme in g/m <sup>2</sup> in 7 Tagen
Bondur	1725	0,35		O
Mangal	1725	0,40	glanzeloxiert	0,25
Pantal	1725	0,55	eloxiert	0,15
Seewasser	1725	0,80	walzblank	0,25
Reflectal, 0,5 Mg	1712	0,35	Erftwerkverfahren mit Wasserglas	0,50
Reflectal, 1,0 Mg	1712	0,40	Erftwerkverfahren ohne Wasserglas	0,45
Reflectal, 2,0 Mg	1712	0,35	Modifiziertes Bauer-Vogel-Verfahre	n 0,50
63 / 03	1725	0,40	Brytal, elektrolytisch geglänzt	0.50
Raffinal	1712	0,25	VAW, elektrolytisch geglänzt	0,50

316 H. ESCHNAUER

eines guten Vergleichs der Ergebnisse anzustreben. Eine vollkommene Angleichung an die Verhältnisse der Praxis ist dabei schwer zu erreichen, da die Bewegung der Flüssigkeit, das Füllen und Leeren der Gefäße, das Reinigen und Trocknen schlecht in kleinem Maßstab reproduziert werden kann. Auf die Verwendung einer besonderen Versuchsapparatur wird verzichtet.

Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, ist die Gewichtsabnahme der Aluminiumlegierungen größer als die von reinstem Aluminium. Bei den untersuchten Blechen scheint der Angriff über die ganze Fläche verteilt zu sein, ohne daß makroskopisch ungleichmäßige Korrosion zu beobachten ist.

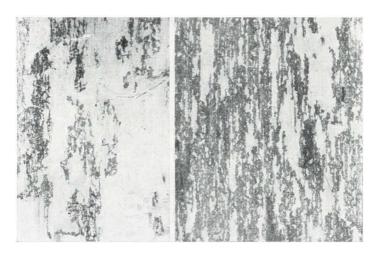


Abb. 3 Beginn einer Flächenkorrosion an 99,91 Al (1,5 fach vergrößert).

Tabelle 4 Korrosion an Aluminium verschiedener Reinheit als Funktion der Einwirkungszeit des Weines

Dogoichnung	Gewichtsabnahme in g/m² nach					
Bezeichnung	6 Stunden	14 Stunden	2 Monaten	6 Monaten	10 Monaten	
Al 99,99 glanzeloxiert Al 99,99 Al 99,91 Al 99,80 Al 99,68	0,20 0,25 0,40 0,53 0,80	0,25 0,25 0,93 1,1 1,6	0,45 0,70 3,1 2,5 3,0	1,7 6,2 6,4 7,3 10,4	6,1 11,3 14,6 15,4 23,2	

 $Spektral analytische Untersuchung \, des \, Aluminiums \, auf \, Spuren verunreinigungen$ 

Bezeichnung	•/• Cu	<sup>0</sup> / <sub>0</sub> Si	$_{0}/_{0}\mathrm{Fe}$	$^{0}/_{0}\mathrm{Zn}$
Al 99,99	0,0008	0,0035	0,004	0,022
Al 99,91	0,0022	0,06	0,034	0,022
Al 99,80	0,0062	0,07	0,08	0,022
Al 99,68	0,0064	0,11	0,16	0,026

Aus den Versuchergebnissen, die in Tabelle 3 zusammengefaßt sind, sieht man, daß glanzeloxierte und eloxierte Raffinalbleche (mittlere Schichtdicke von 10 — 15  $\mu$ ) neben walzblanken Blechen die größte Beständigkeit gegen Wein und Most haben. Bleche, deren Oberfläche nach anderen Verfahren behandelt sind, zeigen viel stärkere Korrosion und sind unbrauchbar.

Die Gewichtsabnahme von Aluminiumblechen verschiedener Reinheit wird über einen längeren Zeitraum verfolgt. Die Korrosion ist umso größer je mehr Spurenverunreinigungen das Aluminium enthält (siehe Spurenanalyse der Tabelle 4). Besonders ein hoher Eisen- und Kupfergehalt begünstigen eine

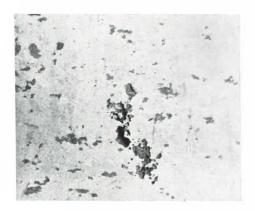


Abb. 5 Beginn von Lochfraß an 99,6 Al (1,5 vergrößert).

starke Korrosion. Einmal angefressene Bleche geben pro Zeiteinheit immer größere Mengen Aluminium an den Wein ab. Man verwende deshalb für die Weinwirtschaft nur sauber verarbeitete Gefäße aus Reinstaluminium A199, 99 R (Raffinal).

Wie wichtig die sachgemäße Anwendung geeigneter Aluminiumqualitäten für die Weinwirtschaft ist, wird am Beispiel einer Weinstütze gezeigt, die fünf Jahre in einer Weinkellerei Verwendung gefunden hat und dann wegen eines außerordentlich starken Lochfraßes (siehe auch Abbildung 6 und 7) nicht mehr brauchbar gewesen ist. Wie häufig beobachtet, wird versucht, solche Stellen mit Schmirgelpapier glattzureiben — mit dem Erfolg, daß dann die Korrosion nur noch leichter und schneller einsetzen kann.

Tabelle 5 Aluminiumabgabe einer unbrauchbaren Weinstütze

Zeit (Stunden)	$0,2 \\ 0,45$	0,5	1	3	6	12	24
Gewichtsabnahme (g/m²)		0,75	1,2	1,6	2,1	3,8	6,1
Spurenanalyse (0/0)	0,045 Cu,	0,71 Si,	0,6	9 Fe,	0,16 Zn,	0	,015 Ti

318 H. ESCHNAUER

Obige Tabelle zeigt, welche Aluminiummengen von derart schlechten Gefäßen an den Wein abgegeben werden können. Aus dem mitgeteilten Analysenwert geht hervor, daß ein völlig ungeeignetes Aluminiumblech verwendet worden ist. Zur Durchführung der Versuche wird ein Blech von 100 cm² aus dem Boden dieser Weinstütze geschnitten und in 1 Liter Wein laufend umgerührt.

Die hier mitgeteilte graphische Darstellung verdeutlicht diese erstaunlich hohe Aluminiumabgabe an den Wein; sie ist natürlich für das Getränk schädlich und kann unter Umständen sogar zu Fehlern und Trübungen, besonders bei Weißweinen führen. Hierüber wird im nächsten Abschnitt noch ausführlich zu sprechen sein.

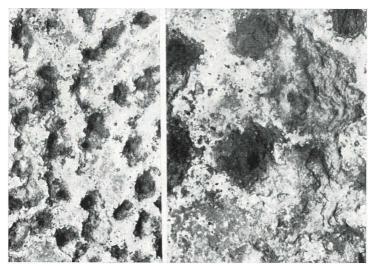


Abb. 6 (2 fach vergr.)

Sehr stark punktförmiger Lochfraß an einer
alten Weinstütze.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß in systematischen Korrosionsversuchen an verschiedenen Aluminiumsorten gefunden wird, daß walzblankes oder eloxiertes Reinstaluminium Al 99, 99 R (Raffinal) zur Herstellung von Geräten und Gefäßen für die Weinwirtschaft am besten geeignet ist. Die daraus hergestellten Weinstützen und Herbstbehälter haben sich in der Praxis bei dreijähriger intensiver Nutzung gut bewährt.

## Die Beeinflussung des Weines durch Aluminium

Wie wirkt sich das im Wein aufgelöste Aluminium aus?

Versuche zeigen, daß Aluminium von den Säuren des Weines aufgelöst wird. Neutralisiert man die Säuren mit Calciumkarbonat, so ist die Korrosion praktisch bedeutungslos. Das im Wein vorhandene Aluminium dürfte als Aluminiumtartrat oder an Eiweiß gebunden im Wein aufgelöst sein.

Kleinste Mengen Aluminium, die von Natur aus oder durch kurzfristige Berührung mit Aluminiumgefäßen in den Wein gelangt sind, bleiben ohne den geringsten Einfluß auf Geschmack, Bukett, Farbe und Qualität des Weines. Es ist deshalb vollkommen gefahrlos, Wein, Most oder Trauben für kurze Zeit in Aluminiumgefäßen zu transportieren.

Besonders für Herbstgefäße aller Art (wie Bottiche, Bütten und Eimer u. a.) ist Aluminium ideal: leicht, sauber, haltbar und von schönem Aussehen. Trauben und Maische, die in Aluminiumbottichen transportiert werden, enthalten im Durchschnitt nur  $2-5\,\%$  Aluminium mehr als Most, der nicht mit Aluminiumgeräten in Berührung kommt.

Aluminiummengen, die im Trubmost vorhanden sind, werden während der Gärung und des nachfolgenden Ausbaus der Weine abgebaut, so daß — wie auch H. Thaler und F. H. Mühlberger (6) zeigen können — im fertigen Wein nur noch geringe Bruchteile der ursprünglich vorhandenen Aluminiummengen zu finden sind. Nach eigenen Versuchen werden schon bis zum ersten Abstich bis zu 90% des ursprünglich zugesetzten Aluminiums ausgeschieden. Die Versuche werden so ausgeführt, daß Aluminiumsulfat einer bekannten Menge Most zugesetzt und nach dem ersten Abstich das im Wein noch vorhandene Aluminium bestimmt wird.

Tabelle 6
Ausscheidung des
Aluminiums
während der Gärung
Al Alim Wein

Al	Al im Wein
zugesetzt	nach 1. Abstic
(mg Al/l)	(mg Al/1)
141	24
35	3
455	35

Größere Mengen Aluminium, die durch ungeeignete Gefäße oder unsachgemäße Behandlung in den Wein gelangen, sind von nachteiligem Einfluß: neben einem eigenartigen Geruch und typischen Metallgeschmack kann nach einigen Tagen — bei offenem Stehen an der Luft wesentlich schneller — eine Trübung auftreten, wahrscheinlich durch Ausscheiden von Aluminiumhydroxyd oder einer Aluminiumeiweißverbindung, die sich dann in Folge von Alterungserscheinungen nicht mehr auflösen kön-

nen. Wie die Untersuchung der beiden Weißweine 1 und 2 ergibt, (siehe Tabelle 7) ist Aluminium im ausgeschiedenen Bodentrub deutlich angereichert. Das unerwartete Auftreten einer Trübung kann durch keine andere Ursache erklärt werden. Bei genauer Prüfung der Kellereieinrichtung sind die oben beschrie-

Tabelle 7 Aluminiumausscheidung von Weißweinen

Dogoichnung	Klarer Wein	Bodentrub
bezeichnung	Klarer Wein (mg Al/l)	(mg Al/l)
Weißwein 1		12,1
Weißwein 2	2,4	6,5

benen, stark korrodierten Aluminiumstützen festgestellt worden, mit denen die Weine 1 und 2 beim Füllen länger in Berührung gekommen sind. Es zeigt sich also, daß hin und wieder auftretende unerwartete Trübungen bei Weißweinen ihre Ursache im Ausscheiden einer Aluminiumverbindung haben können, ein

sicher sehr seltener, aber bei unsachgemäßer Verwendung ungeeigneten Aluminiummaterials immerhin möglicher Fall.

Gerade hier zeigt sich, wie wichtig es ist, daß in der Weinwirtschaft nur Aluminium bester Qualität verwendet wird.

#### Zusammenfassung

Es werden eine Reihe von Metallen und Legierungen auf ihre Brauchbarkeit in der Weinwirtschaft untersucht. Dabei zeigt Aluminium die größte Widerstandsfähigkeit gegen Wein, Most und Trauben. Von allen untersuchten Aluminiumsorten sind walzblankes und eloxiertes Reinstaluminium Al 99, 99 R (Raffinal) zur Herstellung von Geräten und Gefäßen für die Weinwirtschaft

H. ESCHNAUER 320

am besten geeignet; sie haben sich auch in der Praxis gut bewährt.

Die Beeinflussung des Weines durch Aluminium wird untersucht. Dabei kann gezeigt werden, daß bei unsachgemäßer Verwendung ungeeigneter Aluminiumsorten Schädigungen der Weine auftreten können.

Herrn Prof Dr. Strassmann danke ich für die Unterstützung der Arbeit und den Vereinigten-Aluminium-Werken, Bonn, für die bereitwillige Überlassung von Probematerial.

#### Literaturverzeichnis

- 1. Salve R.: Metallurgia, 10, 103 (1934).
- SEARLE H. E., F. L. QUE and R. H. DOHROW: Ind. Eng. Chem. 26, 617 (1934).
   KIELHÖFER A. E. und H. AUMANN: Mittlg. Klosterneuburg 5, 127 (1955).
- 4. Awdejewa A. W. und W. D. Orlowa: Weinbau und Weinbereitung UdSSR, 16, Nr. 5, 7 und 8, (1956).
- 5. Gentillini L. et G. Missier: Ann. Sperimentaz. agrar. N.S. 6, 391 (1952), [ref. Chem. Z. 124, 5753 (1953).
- 6. Thaler H. und F.H. Mühlberger: Z. Lebensmittelunters. u. Forschung, 103, 97 (1956).

eingegangen am: 29. 4. 1958