

global
innovativ



V. KLOSTERNEUBURGER
HEFETAGUNG 2013

**Silberchlorid – Ein altbewährtes Behandlungsmittel
im erneuten Zulassungsverfahren**

Dr. Jürgen Fröhlich, Erbslöh Geisenheim AG



AGENDA

AGENDA

OIV Resolution zum AgCl

Wie kommt der Schwefel in den Wein?

Glutathion – Ein Schaf im Wolfspelz?

Welche Gene sind für die H₂S-Bildung verantwortlich?

Wie entstehen "verhockte" Böckser?

Wie wirkt Silberchlorid im Vergleich zu Kupfersalzen?

Nanosilber als SO₂ Ersatz?



OIV Resolution zum AgCl



RESOLUTION OIV/OENO 145/2009

BEHANDLUNG MIT SILBERCHLORID

DIE GENERALVERSAMMLUNG,

in Anbetracht von Artikel 2 Absatz 2 Ziffer ii des Übereinkommens vom 3. April 2001 zur Gründung der Internationalen Organisation für Rebe und Wein,

nach Kenntnisnahme der Arbeiten der Sachverständigengruppe „Internationaler Kodex der önologischen Praxis“,

in Anbetracht der in der 14. Sitzung der Gruppe „Lebensmittelsicherheit“ abgegebenen positiven Stellungnahme

BESCHLIESST: auf Vorschlag der Kommission II „Önologie“, in besagtem „internationalen Kodex der önologischen Praxis“ folgende önologische Verfahren und Behandlungen aufzunehmen:

BESCHLIESST, entsprechende Dokumente der OIV durch Angabe der maximal zulässigen Silberrückstände im Wein zu aktualisieren.

TEIL II

Kapitel 3: „Weine“

Behandlung mit Silberchlorid

Definition:

Zugabe von Silberchlorid zum Wein

Ziel:

Reduzierung von durch Schwefelwasserstoff und einigen Mercaptanen verursachten Geruchsfehlern

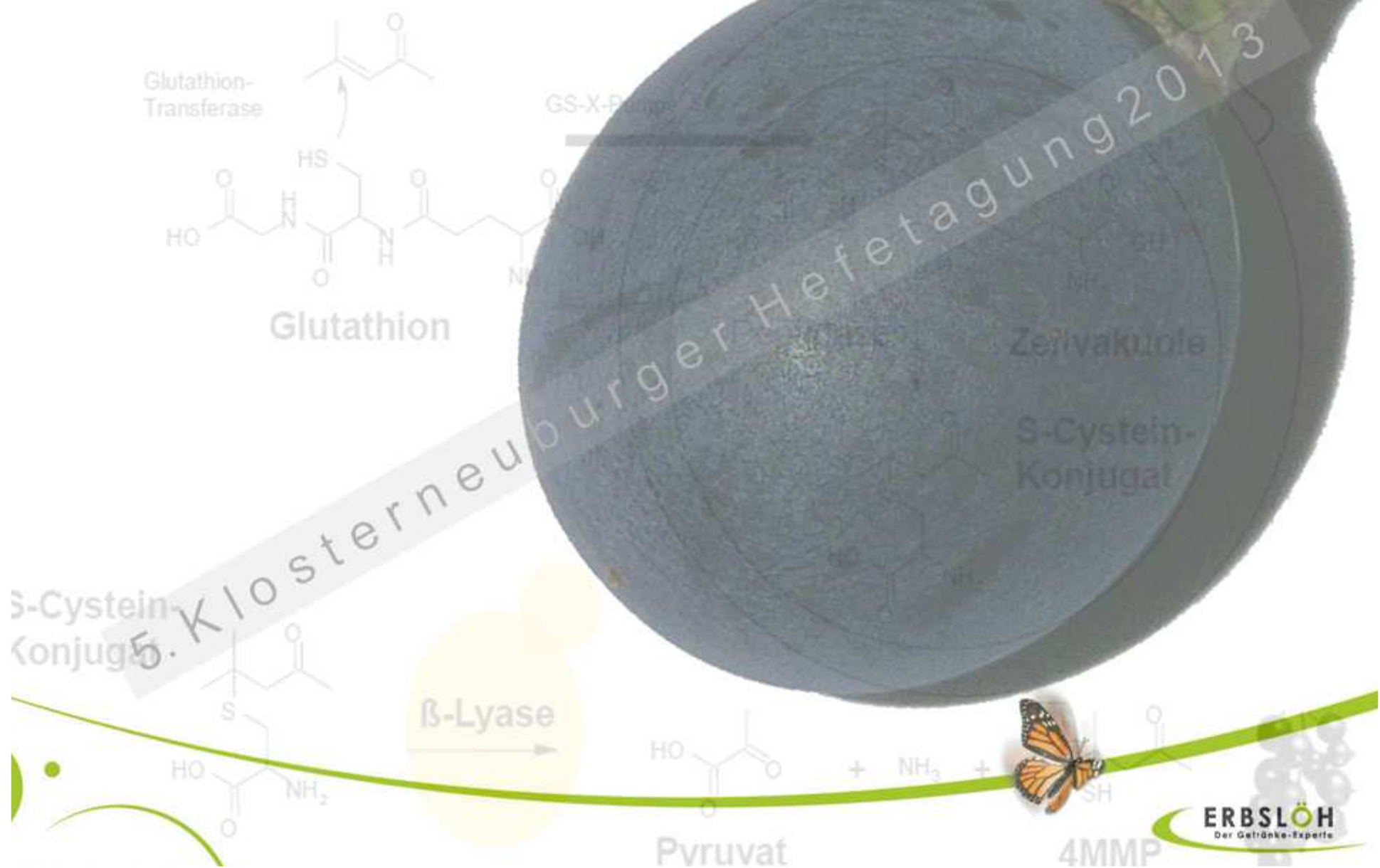
Vorschriften

- Die Anwendungsmenge darf 1g/hl nicht überschreiten.
- Silberchlorid ist zuvor mit einem inerten Träger wie Kieselgur (Diatomenerde) oder Kaolin zu verwenden.
- Vor der Behandlung ist durch Versuche die Menge des zuzuführenden Produkts zu bestimmen.
- Der Niederschlag ist durch geeignete physikalische Mittel zu entfernen.
- Die Behandlung der Rückstände muss durch den spezialisierten Sektor erfolgen.
- Der behandelte Wein ist zu analysieren, um sicherzustellen, dass Rückstände den Grenzwert von 0,1 mg/L in Silber nicht übersteigen.
- Die Behandlung muss unter der Verantwortung eines Önologen oder spezialisierten Technikers erfolgen.
- Das Silberchlorid muss den Vorschriften des internationalen önologischen Kodex entsprechen.

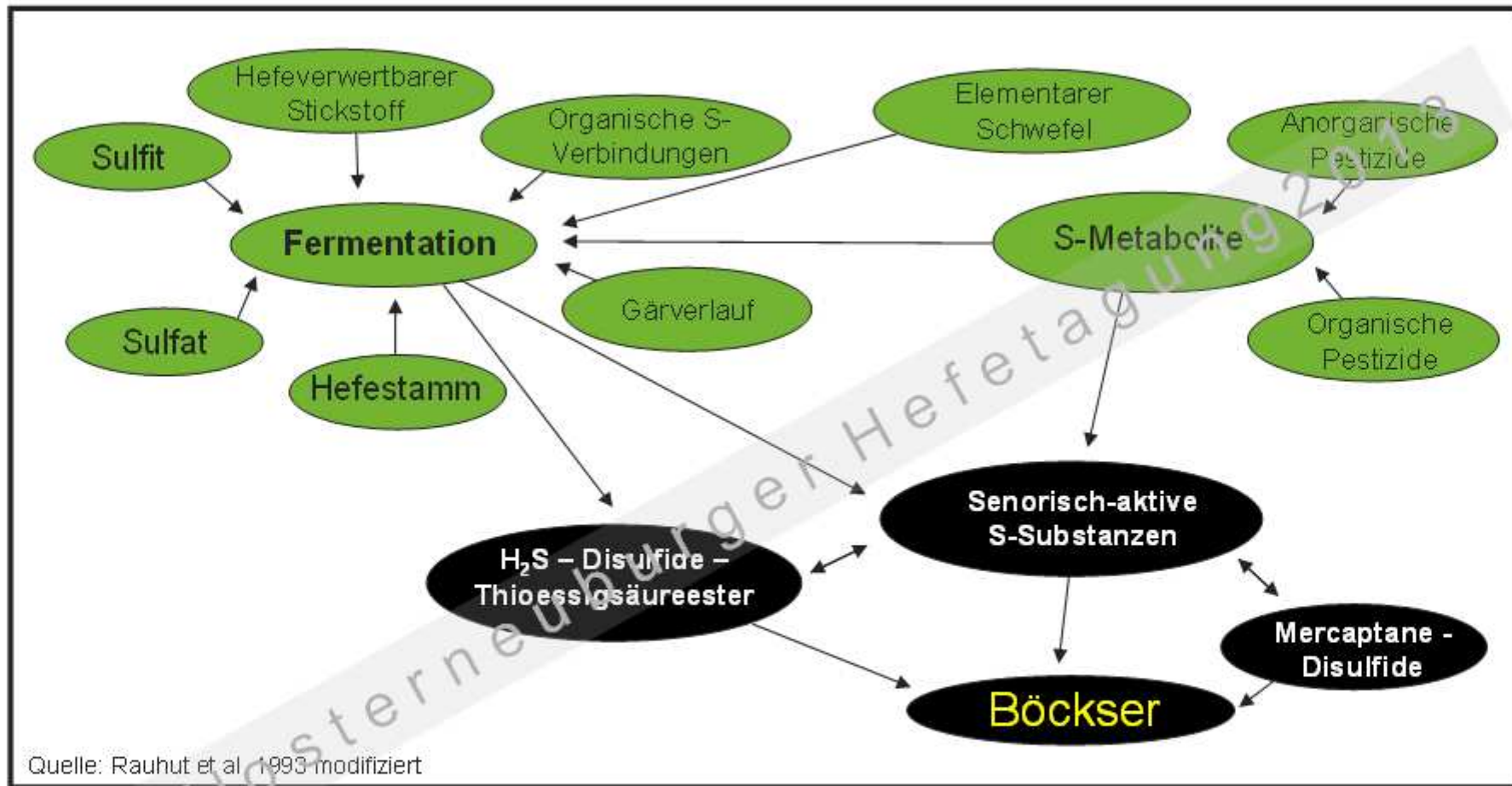
Empfehlungen der OIV:
zugelassen

Beglaubigte Ausführung
Zagreb, den 3. Juli 2009

was erwarten wir von weinhefen?
Die Bildung positiver Schwefel-Aromen!



Wie kommt der Schwefel in den Wein?



5. Klosterneuburger Hefetagung 2019



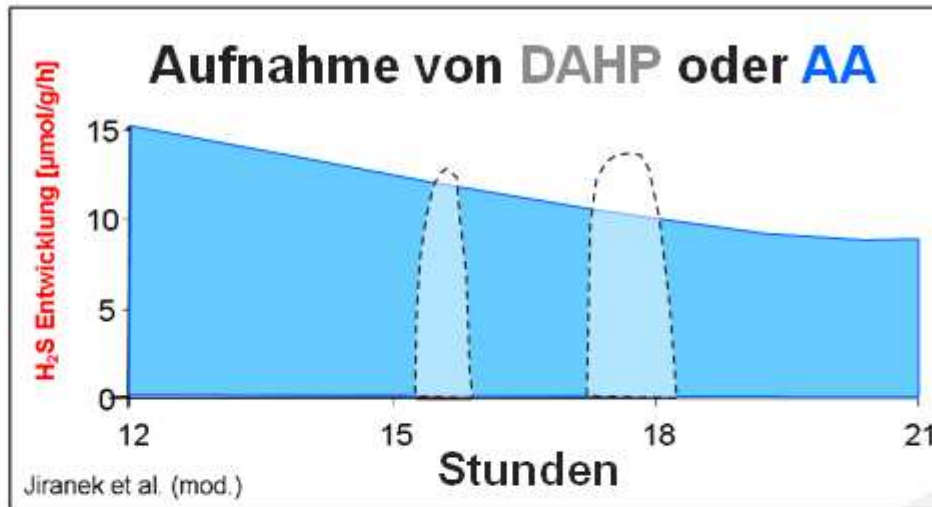
Zeitpunkte der möglichen Bockser-Bildung



5. Klosterneuburger Hefetagung 2013



Aufnahme von Ammonium oder Aminosäuren während der Fermentation – was passiert wenn der Stickstoff nicht für Ca. 50% des Glutathions verbleiben im Cytoplasma und der Rest verbleibt in der Zentral-Vakuole während des Wachstums auf ausreichend Stickstoff-versorgtem Medium. Bei N-Unterversorgung werden 90% des Glutathions in der Vakuole abgebaut (Meh Penninckx 1997).

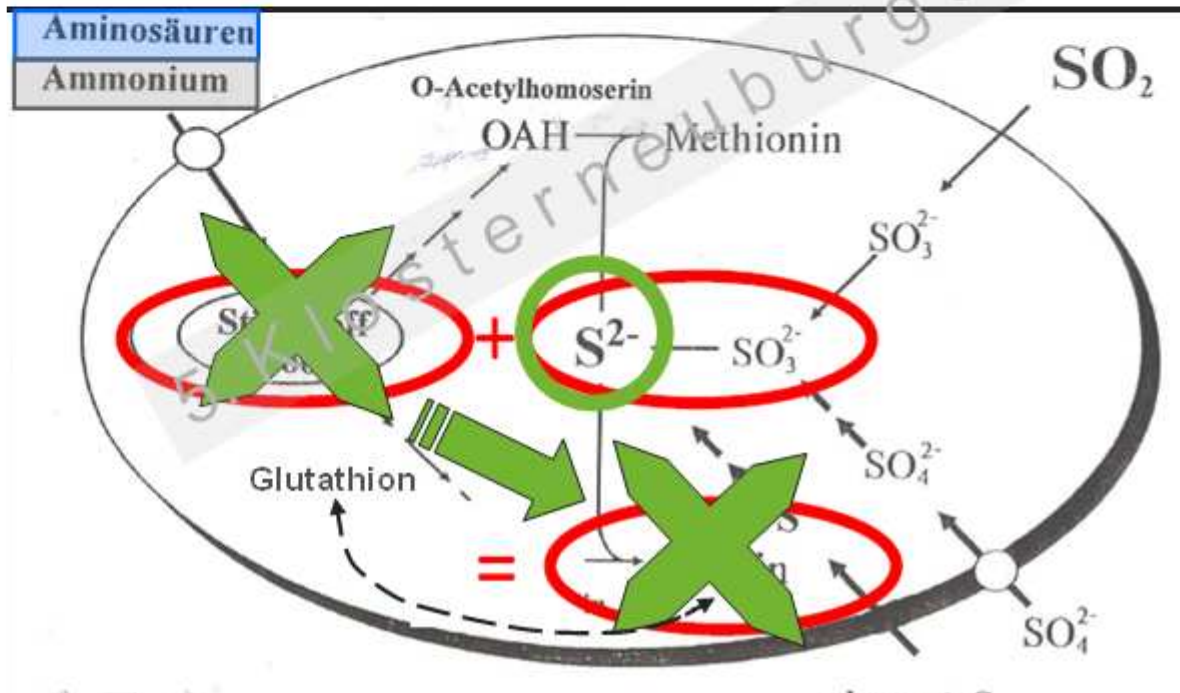


Ammonium reprimiert die Sulfitreductase!

Aufnahmewerte (Beliebtheit der N-Quelle):

Aminosäuren vs. Ammoniumphosphat (= 100)

Ammoniumphosphat	100
Asparagin	142
Asparaginsäure	128
Glutaminsäure	104
Leucin	87
Arginin	87
Valin	78



Wechselwirkung mit
Cu-Ionen!

Mangel Vitamin B5/B6

Wirkung von elementarem Schwefel auf die Bildung schwefeliger Verbindungen während der Gärung

µg/L	H ₂ S	MeSAc	EtSAc	MeSSEt	DEDS	DMDS	EtSH	Böckser
Kontrolle	33	6,9	3,4	SP	-	0,5	-	-
SO ₂	5	14,6	4,1	0,02	-	SP	-	+
0.5 S ₈	16	29	41,1	0,06	0,01	SP	-	+
S ₈	184	63,7	151,1	0,06	0,04	SP	0,3	++
0.5 S ₈ /DAHP	22	21	23,9	0,11	0,01	0,64	-	+
S ₈ /DAHP	83	53,7	102,5	0,06	0,05	SP	0,3	++
0.5 S ₈ /DAHP/Cu	37	16	22,3	0,04	-	0,2	-	+
S ₈ /DAHP/Cu	38	32,4	67,5	0,05	SP	SP	0,05	++

S ₈	5/10 mg/L	
DAHP	300 mg/L	
CuSO ₄	10 mg/L	nach Gärung
SP	Spuren	
SO ₂	300 mg/L	

Most 70 °Oe, pH 3,2, Gärtemperatur 20 °C

global
innovativ

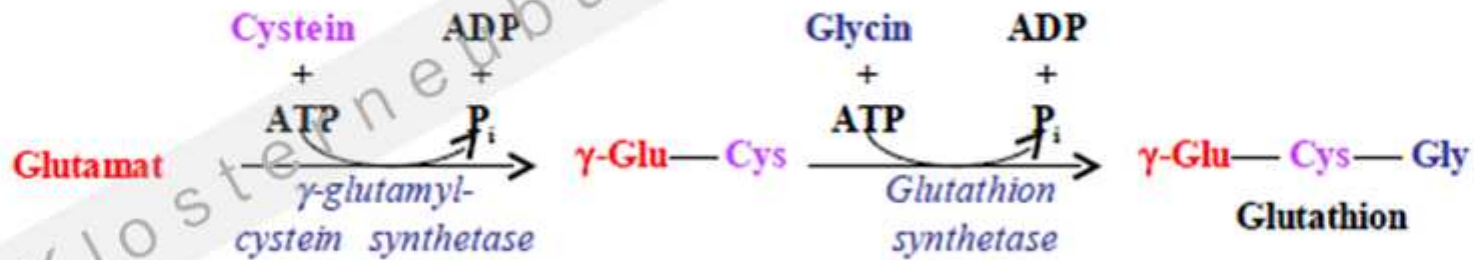
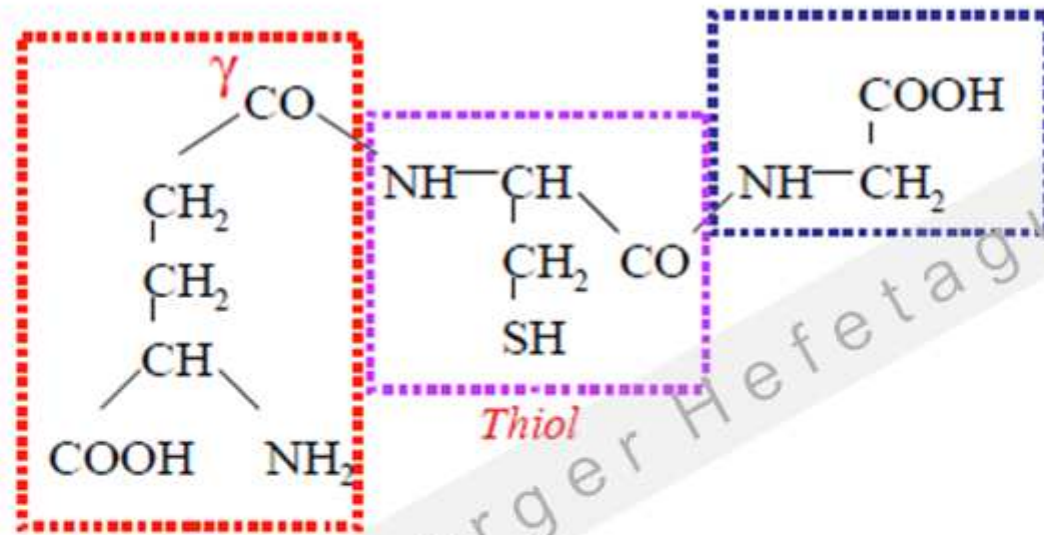


noturo

5. Klosterneuburger Hefetagung 2013

Glutathion – Ein Schaf im Wolfspelz

Das Tripeptid, Glutathion (l-γ-Glutamyl-l-cystinyl-glycin)



Glutathion ist bereits in Trauben und Most vorhanden:

in Trauben: 17-140 mg/l

in Mosten: 13-102 mg/l

in Weinen: 0,1 and 5,1 mg/l

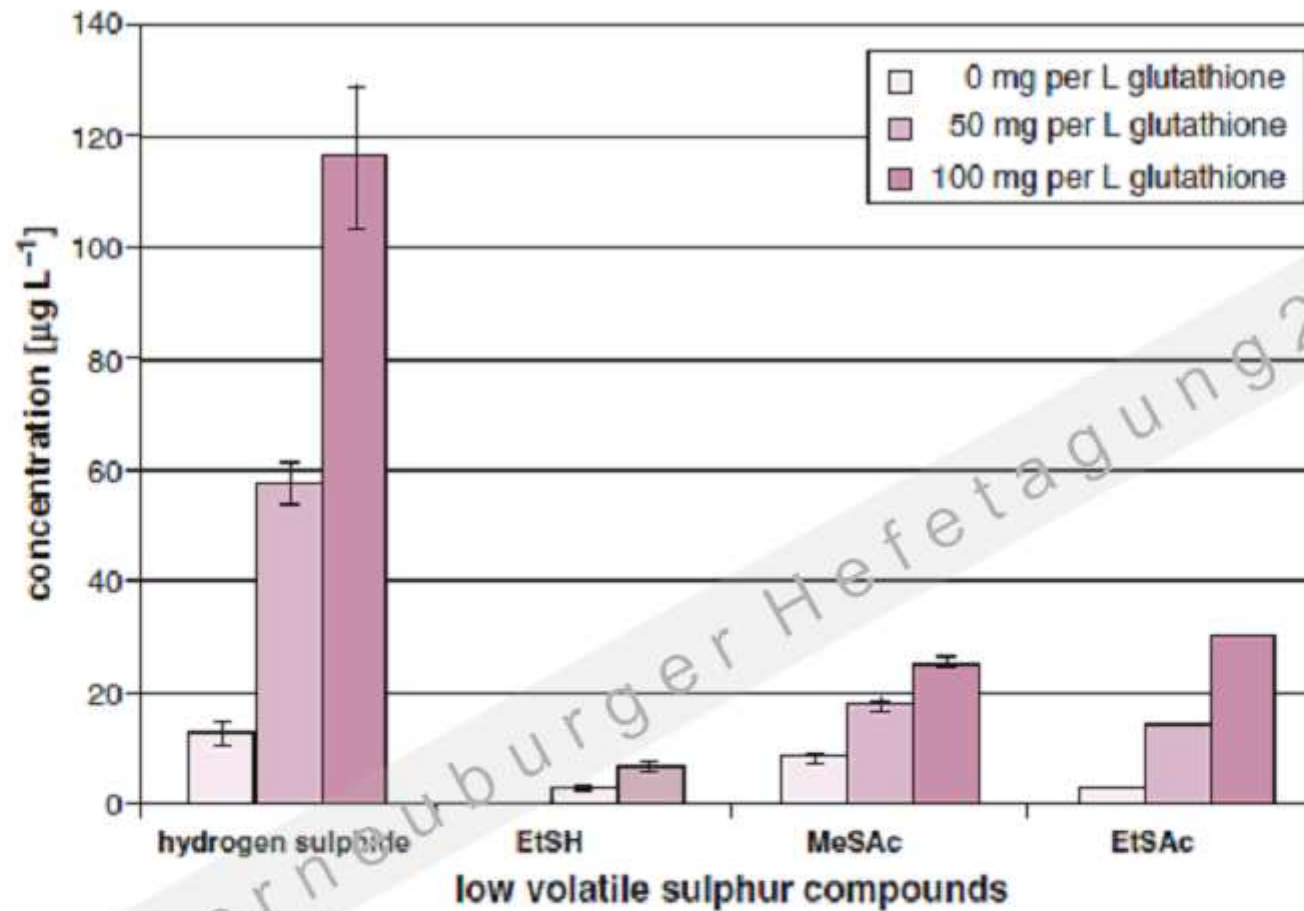
(Okuda & Yokotsuka, 1999; Park, Boulton & Noble, 2000).

GSH ist zu ca.1% in der Trockenreinzuchtheife enthalten (*S. cerevisiae*) und stellt damit mehr als 95% des niedermolekularen Schwefelpools der Hefe dar (Elskens, Jaspers, & Penninckx, 1991).

Die hohe Konzentration von Glutathion in Hefezellen und sein niedriges Redoxpotential ($E_0 = -240 \text{ mV}$, pH 7) macht das Tripeptid zu einem zellulären Redoxpuffer.

In *S. cerevisiae* ist diese Verbindung in eine Vielzahl von Stress-Antwort-Mechanismen eingebunden:

- Schwefel und Stickstoff Mangel
- Oxidativer Stress
- Detoxifizierung von Xenobiotika
- Schwermetall Stress
- Erhalt der zellulären Strukturintegrität



Einfluss verschiedener GSH-Gaben zum Most auf die Bildung von Schwefelwasserstoff, Ethanthiol (EtSH), Thioessigsäure-S-ethylester (MeSAc) und Thioessigsäure-S-ethylester (EtSAc) während der Gärung (Werner and Rauhut 2007, unpublished).

5. Klosterneuburger Hefetagung 2013



ERBSLÖH
Der Getränke-Experte

global
innovativ

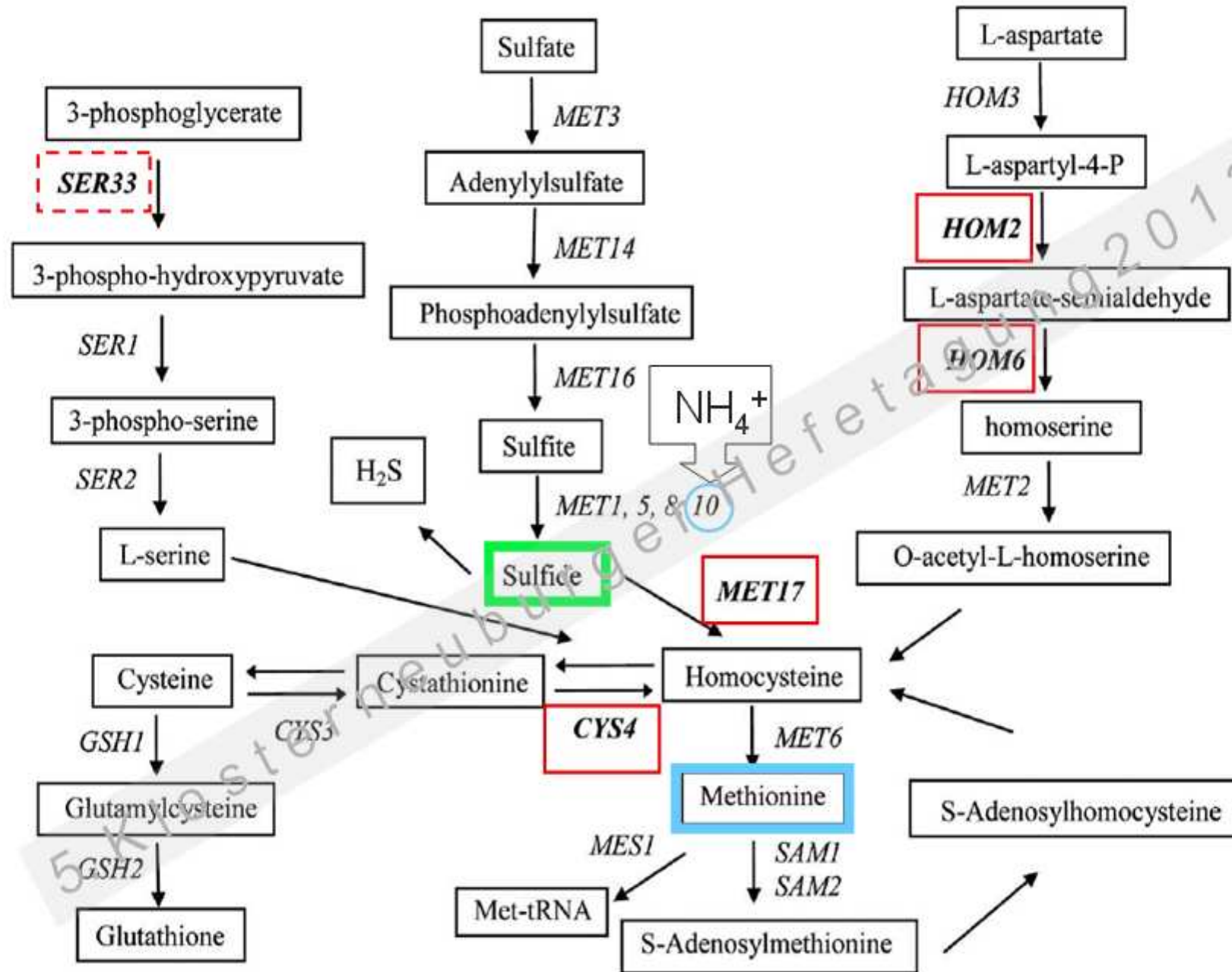


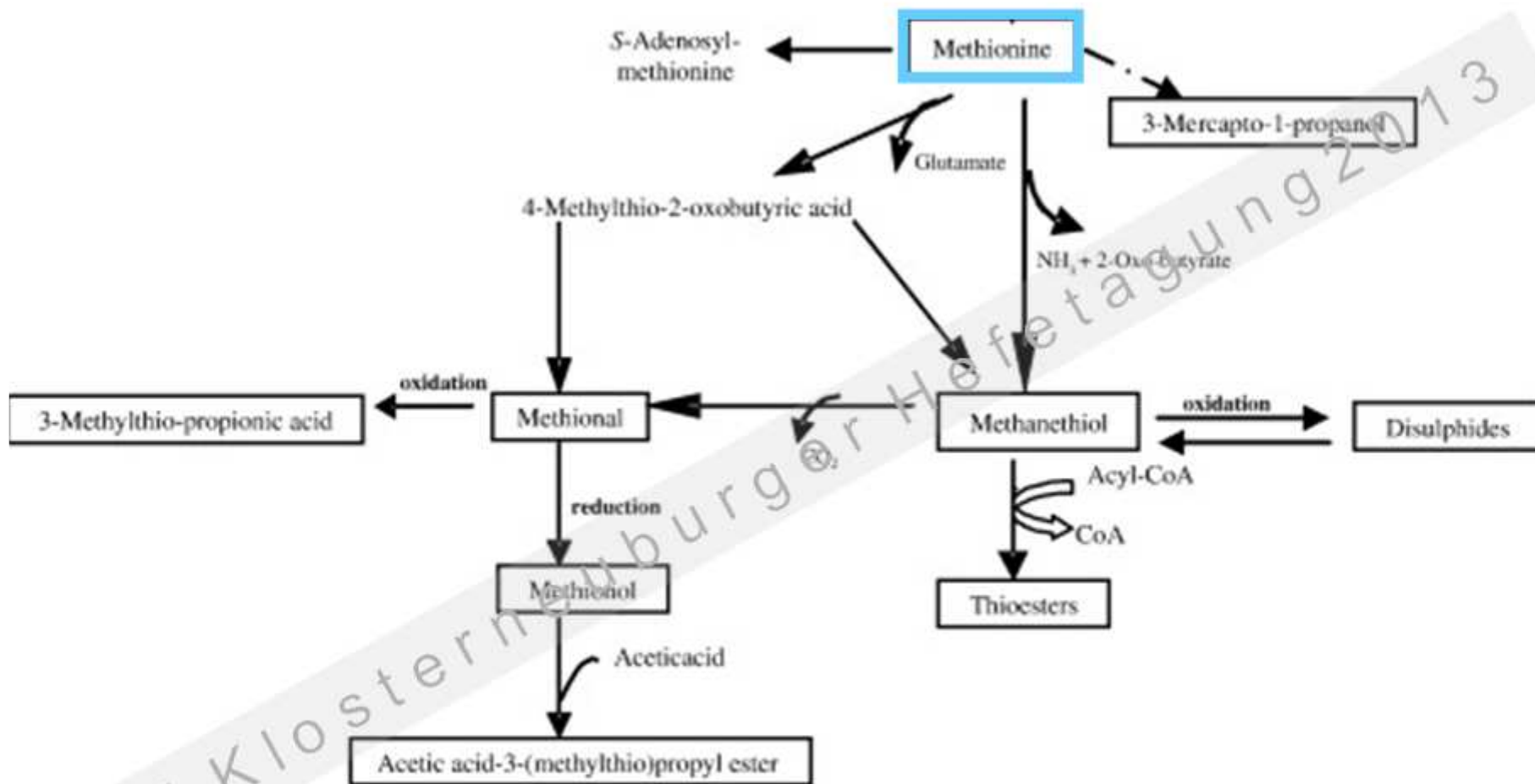
naturc

Klosterneuburger Hefetagung 2013

Welche Gene sind für die H₂S-Bildung verantwortlich

Sulfat Reduktions-Stoffwechselweg der Weinnote





5. Klosterneuburger Hefetagung 2013

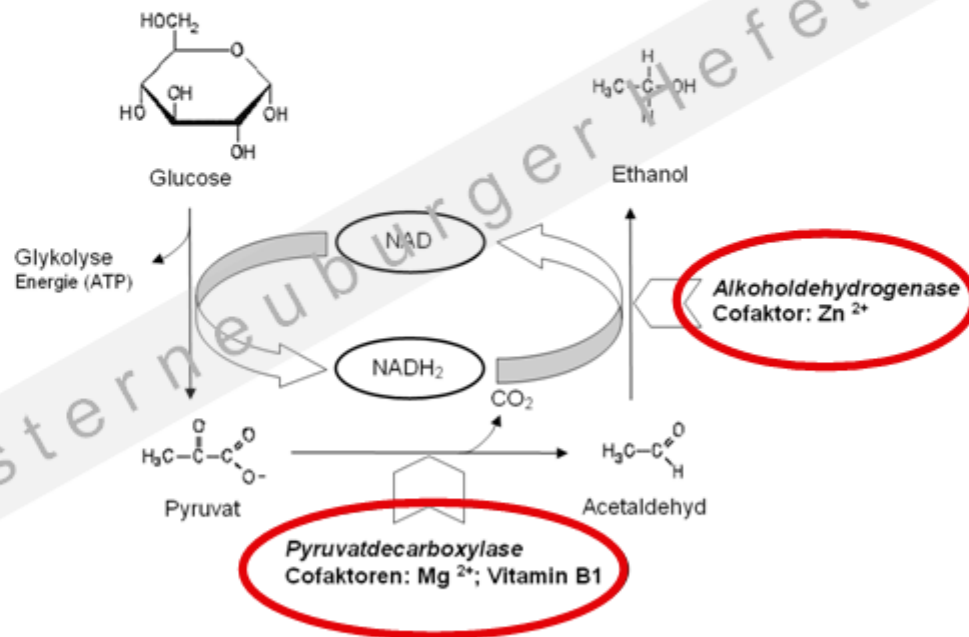


Weitere Gene, die bei Deletion zu Sulfid-Bildung führen

GOS1: Type II Membranprotein (SNARE) involviert in den Substrat-Transport

FCY22: Permease: unterstützt Purine-Cytosin Transport

TPO2: Transportiert bei Überschuss Acetaldehyd aus der Zelle: Acetaldehyd induziert den Sulfatreduktions-Weg (Bindungspartner: Methionin, S-Adenosylmethionin, Cystein, Sulfit)



global
innovativ

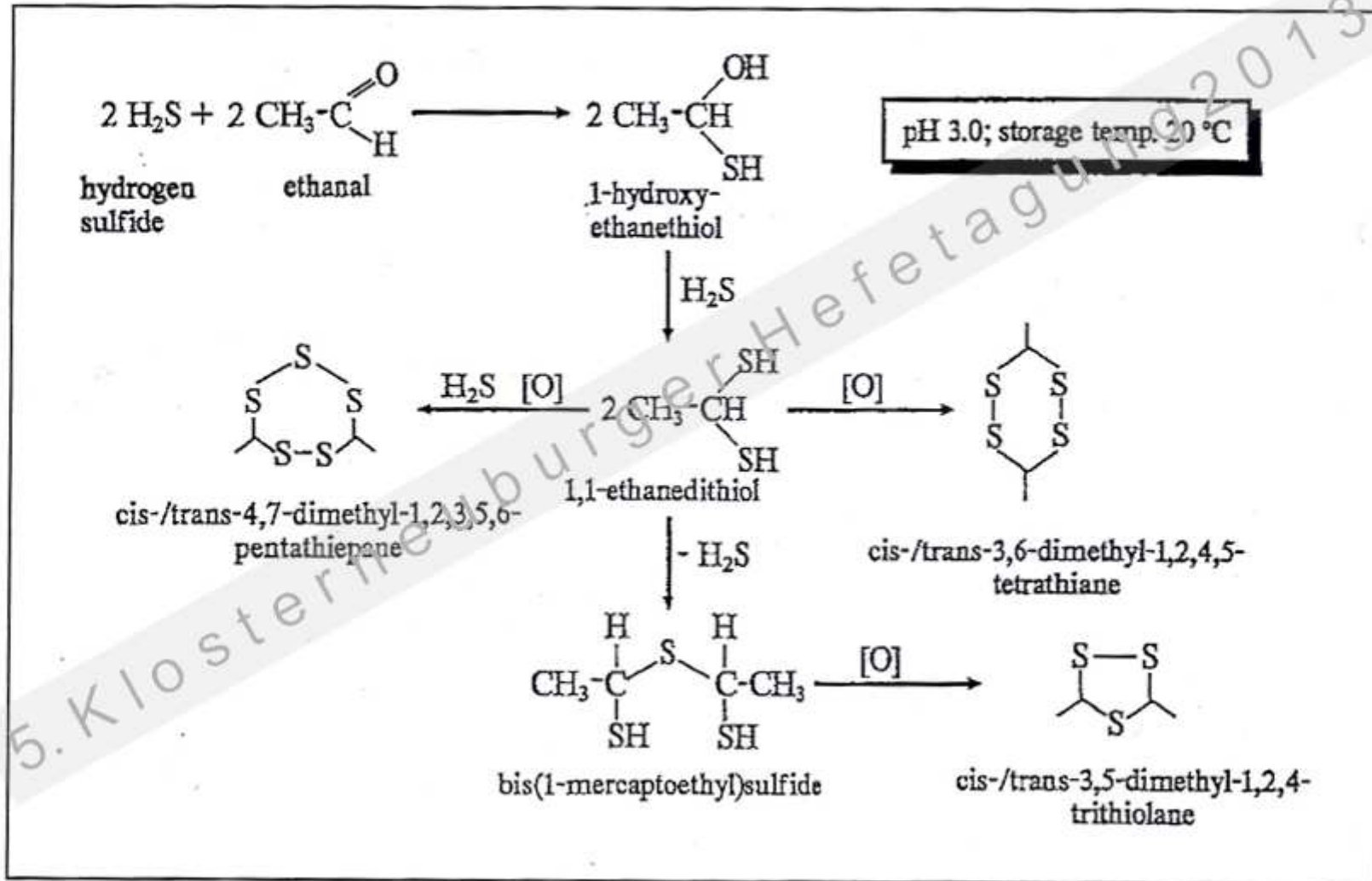


noturo

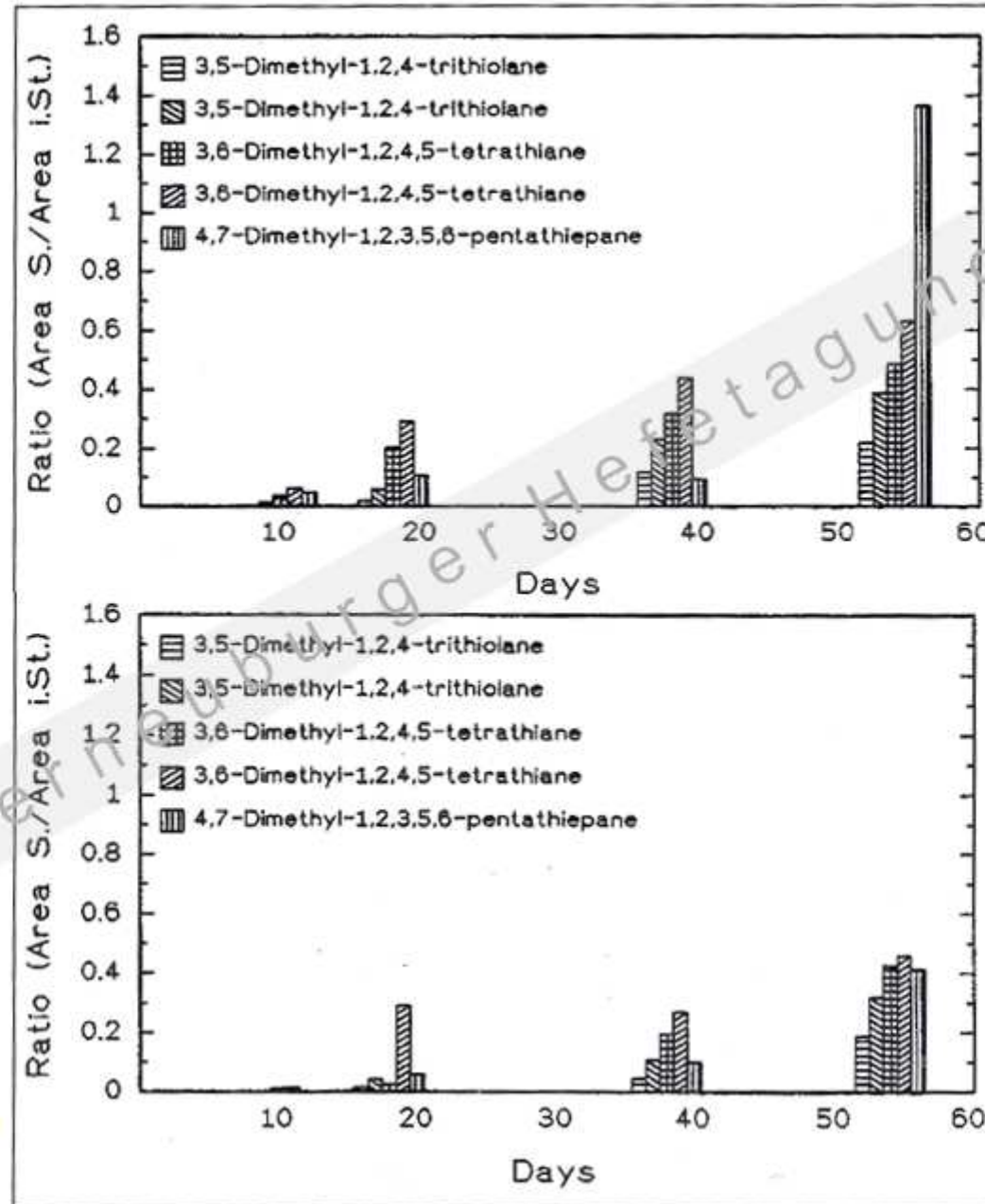
5. Klosterneuburger Hefetagung 2013

Wie entstehen „verhockte“ Böckser

Wie entstehen „verhockte“ Böckser



Einfluss der Lagerung auf die Reaktionsprodukte von H₂S und Acetaldehyd sowie Cu-Zugabe



5. Klosterbrauerei Hefetagung 2013

global
innovativ



5. Klosterneuburger Hefetagung 2013

Wie wirkt Silberchlorid im Vergleich zu Kupfersalzen?

Silberchlorid und seine Eigenschaften

- Silberchlorid ist ein seit 1960 patentiertes und Behandlungsmittel zur Entfernung von Böckern im Wein
- Anwendung wurde mit der Übernahme der Weinmarktordnung im Jahre 2001 in Österreich verboten
- Hintergründe für die Ablehnung von Silberchlorid bestanden in Bedenken bezüglich der Toxizität von Silber auf den menschlichen Organismus (Thema auch bei SO₂ Ersatz: Kolloidales Silber)
- Unklarheiten über die Anwendung und evtl. Umweltbelastung.

Nachteile der zugelassenen Kupferverbindungen im Vergleich zu Silberchlorid

- Leichtlösliches Kupfersulfat muss im Überschuss zugesetzt werden
- Die Entfernung von Kupfer (Grenzwert 1 mg/l) ist nur mit Blauschönung möglich
- Es kann zu Bittertönen kommen
- Reaktion mit schwefligen Aromastoffen, (3 MH , 4MMP ebenfalls Ag)
- Kupfersulfat reagiert nur mit H₂S (Jungweinstadium) und Mercaptanen



Vorteile von Silberchlorid

- Schwerlösliche Verbindung in Wasser (1,88 mg/L; 25 °C): keine Überdosierung
- 2%-ig auf inertem Material (Kaolin, Cellulose) sorgt für gute Verteilbarkeit
- Reaktivität mit Mercaptanen und Oligosulfiden im Gegensatz zu Kupfer
- Entfernung durch Schichtenfilter (Entkeimungsfilter) sowohl AgCl als auch Ag₂S

	<i>Sensory</i>	<i>Cd²⁺</i>	<i>Cu²⁺</i>	<i>Ag⁺</i>
S ²⁻	rotten egg	+	+	+
Thiole	sulphur-like	-	+	+
Oligosulfide	rubber/garlic	-	(+: Ascorbic acid)	+
1,1 Ethandithiole	rubber	-	+/-	+
Thioaceticester	rubber/garlic	-	-	+





HR Dipl.-Ing. Robert Steidl

Der Einsatz von Silberchlorid zur Bockserbekämpfung

Arbeiten zur Wiedertzulassung des Behandlungsmittels, das sich gerade bei österreichischen Weinsorten bewährt hat.

Publikationen

Gössinger, M. und Steidl, R. 1997: Die Reduzierung des Silbergehaltes durch Schichtenfiltration bei mit Silberchlorid behandelten Weinen. In: Mitteilungen Klosterneuburg 47, S. 199-204

Zusammenfassung

Der Einsatz von Silberchlorid zur Bockserbehandlung von Wein ist schonender und wirksamer als die Anwendung des zugelassenen Kupfersulfats. Es konnte dargestellt werden, dass meist mit geringerer Aufwandmenge gearbeitet werden kann, die Entfernung durch physikalische Filtration möglich ist, und die Deponierung der Rückstände keine Grundwasserbelastung darstellt. Als Resultat wurde dieses Verfahren von der OIV neuerlich akzeptiert.

=>Leider wegen fehlender Spezifikationen immer noch keine Zulassung

global
innovativ



5. Klosterneuburger Hefetagung 2013

Nanosilber als SO₂ Ersatz?

Auf ein Wort zur Diskussion über kolloidales Silber als SO₂ Ersatz bei der OIV:

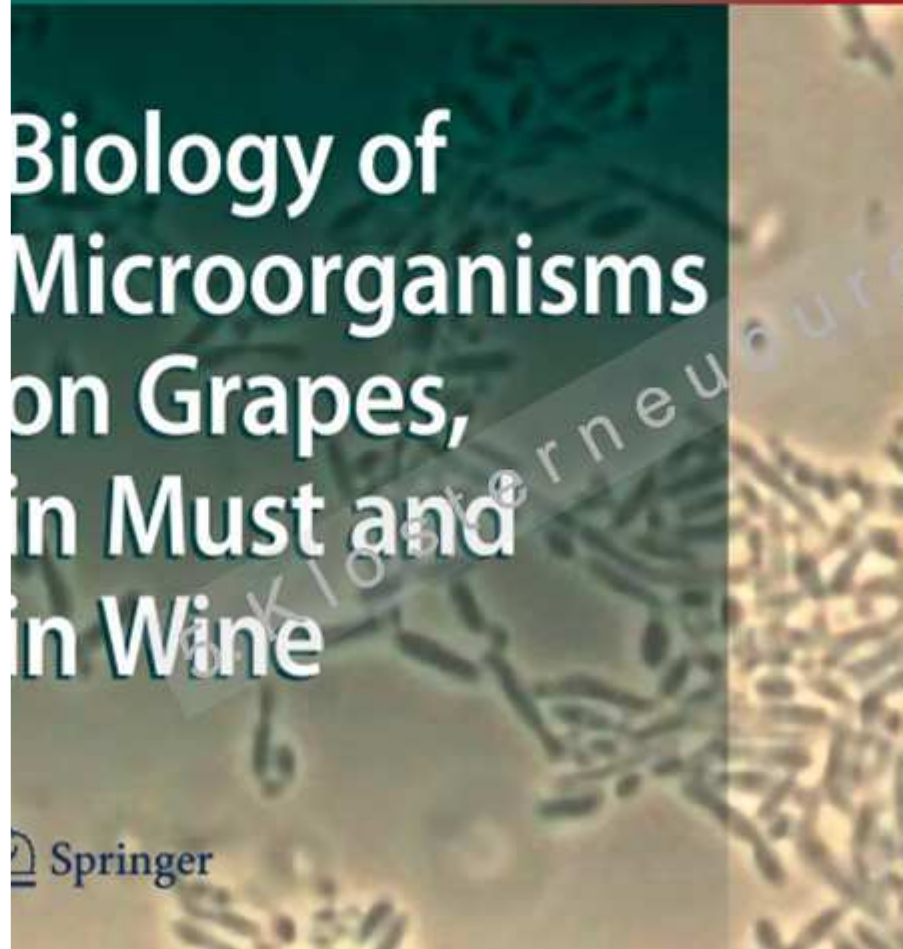
- **Einige Studien liefern Hinweise auf die Genotoxizität von Nanosilber. So liegen Hinweise auf DNA-Schädigungen vor, und nach subkutaner Injektion von nanopartikulärem Silber wurde bei Ratten die Entstehung von bösartigen Tumoren (Sarkomen) beobachtet.**
- **Nanosilber (Partikelgröße: 1-100 nm): Unfiltrierbar. Penetriert Membranen; auch die Passage durch die Darmwand ist möglich. Silbereinlagerung in Organe (Haut und Leber, Milz, Nieren, Lunge)**
- **BfR: Nanosilber: Fortschritte in der Analytik, Lücken bei Toxikologie und Exposition 08/2012**

5. Klosterneuburger Kaffeetage 2013



- Das BfR empfiehlt Herstellern, auf die Verwendung von nanoskaligem Silber oder nanoskaligen Silberverbindungen in Lebensmitteln und Produkten des täglichen Bedarfs zu verzichten, bis die Datenlage eine abschließende gesundheitliche Risikobewertung zulässt und die gesundheitliche Unbedenklichkeit von Produkten sichergestellt werden kann.
- Für Silber als Lebensmittelfarbstoff wird eine Re-Evaluierung vom ANS-Panel der EFSA in absehbarer Zeit durchgeführt. Was eine mögliche Verwendung von Silber in nanoskaliger Form betrifft, kann auf Artikel 12 der Verordnung (EG) Nr. 1333/2008 über Lebensmittelzusatzstoffe verwiesen werden. Danach ist ein Lebensmittelzusatzstoff, der durch Anwendung von Nanotechnologie hergestellt wird, als ein neuer Zusatzstoff anzusehen. Dementsprechend ist ein neuer Eintrag in die Gemeinschaftsliste bzw. eine Änderung der Spezifikation erforderlich, bevor der Zusatzstoff in Verkehr gebracht werden darf. Aus Sicht des BfR wäre dazu jeweils eine Bewertung durch das ANS-Panel der EFSA erforderlich. (Quelle: BfR)





Erbslöh Geisenheim AG

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

Dr. Jürgen Fröhlich

juergen.froehlich@erbsloeh.com

