

## Zusammenfassung

Es wurde die Verbrennungsgeschwindigkeit von zylindrischen Eisendrähten verschiedenen Querschnittes in Sauerstoff variablen Druckes gemessen.

Die Verbrennung geschieht wahrscheinlich an der Oberfläche der flüssigen Schlackentropfen, die an dem Draht hängen und mit der Verbrennung weiterwandern. Das Eisen des Drahtes wird in der Schlacke gelöst und wandert durch Diffusion zur Oberfläche des Schlackentropfens.

In der Zeiteinheit verbrennt, unabhängig von dem Quer-

schnitt des Drahtes, bei bestimmtem Druck die gleiche Menge Eisen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt für einen gegebenen Querschnitt proportional mit der Quadratwurzel aus dem Sauerstoff-Druck an.

*Prof. Dr. H. Selle danke ich für seine Anregungen zu dieser Arbeit und seine wohlwollende Förderung, dem Senator für Wirtschaft und Kredit der Stadt Berlin für die Gewährung einer Forschungsbeihilfe aus ERP-Mitteln.*

Eingegangen am 26. Juni 1959 [A 972]

## Analytisch-technische Untersuchungen

# Spurenelemente im Wein

Von Dr. H. ESCHNAUER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Mainz/Rh.

Im Wein sind zahlreiche Spurenelemente enthalten, die meist über Wurzel und Rebe in Trauben, Most und schließlich den Wein gelangen. Die Angaben der Literatur werden zusammenfassend in kritischer Auswahl mitgeteilt. Über die biochemische Rolle der betr. Elemente ist erst sehr wenig bekannt.

### Einleitung

Die Rolle der Spurenelemente<sup>1)</sup> im Haushalt des Rebstocks und beim Ausbau des Weines wird in zunehmendem Maße erforscht. Abb. 1 belegt, daß zahlreiche Spurenelemente im Wein nachgewiesen und bestimmt werden können. Weitere Untersuchungen werden klären können, ob und welche Bedeutung ihnen bei der Gärung und dem Ausbau der Weine zukommt.

kolorimetrische oder spektralphotometrische Methoden<sup>4)</sup> als auch polarographische Analysenverfahren<sup>4a)</sup> bewährt. Sehr geringe Gehalte können gleichfalls voltametrisch bestimmt werden<sup>5)</sup>. Für die Spurenanalyse der Weinaschen bewährte sich eine Arbeitsvorschrift nach C. E. Harvey<sup>6)</sup>, nach der in einer vorgebohrten Spektralkohle die zu untersuchende Weinasche aufgenommen, im Bogen abgefunkt und entsprechend ausgewertet wird. Neben der Spektralanalyse und Röntgenfluoreszenzanalyse erlaubt es auch die Flammenphotometrie<sup>7)</sup>, bequem in einem Arbeitsgang mehrere Elemente mit guter Genauigkeit zu erfassen.

Die Anreicherung von Spurenelementen, die für eine unmittelbare Bestimmung in zu geringer Konzentration vorhanden sind, kann vorteilhaft mit chromatographischen<sup>8)</sup> und Ionenaustauschermethoden<sup>9)</sup> vorgenommen werden.

### Die einzelnen Spurenelemente

Unter einem Spurenelement soll im folgenden ein Element verstanden werden, von dem weniger als 1 mg pro Liter Wein oder Most oder 1 kg Trauben enthalten ist. Diese Definition ist natürlich mit einer gewissen Willkür behaftet und kann nicht starr eingehalten werden, erleichtert jedoch die Betrachtung sehr wesentlich. Die Angaben über die Spurenelementkonzentrationen sind auf das Element, nicht auf sein Oxyd oder eine Verbindung bezogen.

### Aluminium

Schon 1881 weist L. Louvet<sup>10)</sup> darauf hin, daß Wein bis zu 42,5 mg Al/l enthält. In einer späteren Arbeit findet L. L. Hote<sup>11)</sup> 6,4–17 mg Al/l Wein. Nach L. Ricciardi<sup>12)</sup> sind in apulischen Weinen etwa dieselben Aluminium-

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
[H]								He
1 Li	Be	B	C	N	O	F		Ne
2 Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl		Ar
3 K	Ca	Sc	Tl	Y	Cr	Mn	Fe Co Ni	Kr
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		
4 Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ma	Ru Rh Pd	X
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J		
5 Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Pc	Os Ir Pt	Rn
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po			
6	Ra	Ac	Th	Pa	U			

□: Im Wein in größerer Menge enthalten.

□: Unter 1 mg/l oder wenig mehr (Spurenelemente).

□: Nicht sicher nachzuweisen oder normalerweise nicht enthalten.

Übrige Elemente: Keine näheren Angaben.

Abb. 1. Spurenelemente im Wein

Zum raschen Nachweis einzelner Spurenelemente in Weinaschen sind mikrochemische Kristallreaktionen nach W. Geilmann<sup>2)</sup> oder Tüpfelreaktionen nach F. Feigl<sup>3)</sup> geeignet.

Zur sicheren und genauen Bestimmung von Spurenelementen im Wein oder in Weinaschen haben sich sowohl

<sup>1)</sup> K. Scharrer: Biochemie der Spurenelemente, 3. Aufl., Paul Parey Verlag, Berlin u. Hamburg 1955.

<sup>2)</sup> W. Geilmann: Bilder zur qualitat. Mikroanalyse anorgan. Stoffe, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1960.

<sup>3)</sup> F. Feigl: Spot Tests, Bd. 1, Elsevier Publishing Company, New York 1954.

<sup>4)</sup> E. B. Sandell: Colorimetric Determination of Traces of Metals, II. Aufl., Interscience Publishers, Inc., New York 1950.

<sup>4a)</sup> M. v. Stackelberg: Polarographic Methods, Verlag W. de Gruyter & Co., Berlin 1950.

<sup>5)</sup> R. Neeb, Z. analyt. Chemie, im Druck.

<sup>6)</sup> C. E. Harvey: Spectrochemical Procedures, California, Appl. Res. Laboratories 4336, San Fernando 1949.

<sup>7)</sup> R. Herrmann: Flammenphotometrie, Springer-Verlag, Berlin 1956.

<sup>8)</sup> E. u. M. Lederer: Chromatography. Principles and Applications, Elsevier Publishing Comp., Amsterdam 1957.

<sup>9)</sup> O. Samuelson: Ion Exchanges in Analyt. Chem., John Wiley and Sons, New York 1956.

<sup>10)</sup> L. Louvet, J. Pharmac. Chim. 3, 285 [1881].

<sup>11)</sup> L. L' Hote, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 104, 853 [1887].

<sup>12)</sup> L. Ricciardi, Gazz. Ital. chim. 19, 150 [1889].

Gehalte zu erwarten. Alle diese Angaben sind wegen der Unzulänglichkeit der damaligen Analysenmethoden aber mit Vorsicht zu behandeln. Nach neueren Ergebnissen sind die Aluminium-Gehalte im Wein wesentlich geringer. R. J. Girardi<sup>13</sup>) gibt den Aluminium-Gehalt 1950-er und 1953-er österreichischer Weine mit 0,4 bis 1,0 mg Al/l Wein an. H. Thaler und F. H. Mühlberger<sup>14, 15</sup>) finden nach einem von ihnen ausgearbeiteten Analysenverfahren in 1951-er pfälzischen Rot- und Weißweinen Gehalte unter 1 mg/l Wein. H. Eschnauer<sup>16</sup>) unterscheidet zwischen dem Gehalt der Weine an Aluminium, der von Natur aus über Wurzeln und Reben in Trauben und Wein gekommen ist und bei 1957-er Ober-Ingelheimer Rot- und Weißweinen zwischen 0,51 und 0,93 mg/l Wein liegt, und demjenigen Gehalt, der durch sekundäre Einflüsse bei Weinen des Handels bis zu mehreren mg/l Wein betragen kann.

Sehr große Aluminium-Gehalte, die jedoch dann die Qualität des Weines herabsetzen<sup>17</sup>), können durch unsachgemäße Verwendung ungeeigneter Aluminium-Qualitäten in der Weinkellerwirtschaft<sup>18, 19</sup>) oder durch gesetzwidrigen Zusatz von Alaun oder Aluminiumsalzen, wie er vor der Jahrhundertwende als Schönungs- und Konservierungsmittel üblich gewesen ist, in das Getränk gelangen. Es ergeben sich dann Höchstgehalte bis zu mehreren 100 mg Al/l Wein.

### Arsen

Arsen gehört zu den am weitesten verbreiteten Elementen und kommt in kleinen Mengen fast überall in der Natur vor. So ist es nicht erstaunlich, daß auch Weine von Natur aus Arsen-Spuren enthalten. Sie dürfen durch die Wurzeln des Rebstocks über die Trauben in den fertigen Wein kommen, ohne daß wesentliche Mengen dabei angereichert werden können. A. Gautier und P. Clausmann<sup>20</sup>) geben 1904 den natürlichen Arsen-Gehalt der Weine mit 0,003 bis 0,009 mg/l an. J. H. Fabre und E. Brémond<sup>21</sup>) finden 1938 in algerischen Weinen aus Trauben, die nicht mit arsen-haltigen Schädlingsbekämpfungsmitteln behandelt worden sind, Arsen-Gehalte zwischen 0,01 und 0,02 mg/l Wein. Nach H. Eschnauer<sup>22</sup>) enthielten Weine verschiedener Jahrgänge und Lagen aus Ober-Ingelheim Arsen in allergeringsten Spuren. Weißweine zeigen mit etwa 0,01 mg/l höhere Werte als Rotweine, bei denen man im allgemeinen höchstens 0,005 mg As/l Wein nachweisen konnte.

Arsen-haltige Präparate wurden im Weinbau zur Schädlingsbekämpfung allgemein mit gutem Erfolg bis 1942 verwendet. Dann wurden durch Reichsgesetz alle arsen-haltigen Präparate in Deutschland verboten, weil nicht zu vermeiden war, daß durch solche Mittel größere Mengen Arsen über die Trauben in den Most und fertigen Wein gelangten. Solche Weine konnten bis zu mehreren Milligramm Arsen in einem Liter enthalten<sup>23-38</sup>), eine Menge, die zu

Befürchtungen und dem Verbot sämtlicher Arsenpräparate für Schädlingsbekämpfungsmittel im Weinbau Anlaß gegeben hat. Zur Bestimmung von Arsen im Wein sind zahlreiche Verfahren<sup>39-48</sup>) beschrieben worden.

Mehrfach<sup>49-53</sup>) wurde darauf hingewiesen, daß die durch arsenhaltige Schädlingsbekämpfungsmittel in den Wein gelangten Arsen-Mengen die Ursache von Krebskrankungen bei Winzern sein könnten. In einigen Fällen sollen Winzer mit ihrem arsen-haltigen „Hastrunk“ 30 bis 40 g arsenige Säure in einem Jahr aufgenommen haben.

### Blei

Durch die früher verwendeten blei-haltigen Schädlingsbekämpfungsmittel sind nach Untersuchungen zahlreicher Forscher Bleigehalte von etwa 1 mg/l Wein in das fertige Getränk gekommen<sup>54-58</sup>). Diese Bleigehalte sind die Ursache von Beanstandungen und der Anlaß zum Verbot aller blei-haltigen Schädlingsbekämpfungsmittel im Weinbau gewesen. Nach L. Ferre und P. Jaulmes<sup>59</sup>) können auch aus blei-haltigen Weinkapseln merkliche Mengen dieses Metalls in den Wein gelangen.

Der natürliche Blei-Gehalt des Weines scheint sehr gering zu sein. H. Kretzborn und F. W. Müller<sup>60, 61</sup>) fanden in 60 nordbadischen Weiß- und Rotweinen 0,01 bis 0,33 mg Pb/l Wein. C. Tarantola und A. Libero<sup>62</sup>) zeigten, daß Weiß- und Rotweine im Durchschnitt 0,21 mg Pb/l enthalten. Nach spektrographischen Untersuchungen von Weinen verschiedener Jahrgänge und Lagen aus Ober-Ingelheim scheint mit 0,005 bis 0,1 mg Pb/l Wein noch weniger von diesem Metall von Natur aus im Wein enthalten zu sein<sup>63</sup>). Es muß angenommen werden, daß Blei keine Rolle im biochemischen Haushalt des Weinstocks spielt.

- <sup>20</sup>) O. Krug, Wein u. Rebe 4, 179 [1922].
- <sup>20</sup>) I. Utz, Süddtsch. Apotheker-Ztg. 64, 70 [1924].
- <sup>21</sup>) M. Fischler, Wein u. Rebe 9, 6 [1927]; 13, 107 [1931].
- <sup>22</sup>) E. G. Dresel u. O. Stickel, Münchener med. Wschr. 74, 1859 [1927].
- <sup>23</sup>) E. Remy u. F. Richter, Dtsch. med. Wschr. 53, 1518 [1927].
- <sup>24</sup>) P. Viola u. P. Marsais, Revue Viticul. 68, 233 [1928].
- <sup>25</sup>) Ch. Arragon, Mitt. Geblete Lebensmittelunters. Hyg. 20, 362 [1929].
- <sup>26</sup>) F. Hengl, P. Reckendorfer u. F. Beran, Wein u. Rebe 11, 3 [1929].
- <sup>27</sup>) C. von der Heide u. K. Hennig, Z. Unters. Lebensmittel 66, 321 [1933].
- <sup>28</sup>) L. Gentilini, Annuar. staz. sper. viticolt. enol. Conegliano 12, 1 [1944] (vgl. C. A. 40, 7509 [1946]).
- <sup>29</sup>) B. Bleyer: Handbuch der Lebensmittelchemie Bd. VII, Alkoholische Genussmittel, Springer Verlag, Berlin 1938, S. 348 u. S. 387.
- <sup>30</sup>) W. Fresenius u. G. Jander: Handbuch der analytischen Chemie, II. Teil, Bd. IVb u. Va/b, Springer-Verlag, Berlin 1938, S. 287 ff.
- <sup>31</sup>) J. Gangl u. J. V. Sanchez, Z. analyt. Chem. 98, 81 [1934].
- <sup>32</sup>) C. von der Heide u. K. Hennig, Z. Unters. Lebensmittel 66, 341 [1933].
- <sup>33</sup>) J. Burkhard u. B. Wullhorst, Z. Unters. Lebensmittel 70, 308 [1935].
- <sup>34</sup>) W. Diemair u. J. Waibel, Z. Unters. Lebensmittel 72, 223 [1936].
- <sup>35</sup>) M. Fischler u. H. Kretzborn, Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. 2, 223 [1939].
- <sup>36</sup>) W. Diemair u. H. Fox, Mikrochemie 26, 343 [1939].
- <sup>37</sup>) B. A. Gerashinov u. G. J. Beridze, Weinbereit. Weinbau UdSSR 6, Nr. 10, 8 [1946].
- <sup>38</sup>) P. Berg u. S. Schneichel, Chemiker-Ztg. 57, 262 [1933] u. Z. Unters. Lebensmittel 70, 52 [1935].
- <sup>39</sup>) H. v. Pein, Gesundheitsführung 3, 113 [1941].
- <sup>40</sup>) H. v. Pein u. W. Baurhenn, Klin. Wschr. 22, 388 [1943].
- <sup>41</sup>) F. Roth, Dtsch. med. Wschr. 82, 211 [1957]; Virchow's Arch. pathol. Anat. Physiol. klin. Med. 337, 119 [1958].
- <sup>42</sup>) F. Koelsch, Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. 16, 405 [1958].
- <sup>43</sup>) H. Oettel, diese Ztschr. 70, 536 [1958].
- <sup>44</sup>) E. Kielhöfer, Wein u. Rebe 11, 543 [1929].
- <sup>45</sup>) F. Hengl, P. Reckendorfer u. F. Beran, Wein u. Rebe 13, 459 [1932].
- <sup>46</sup>) M. Fischler u. H. Kretzborn, Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. 2, 223 [1939].
- <sup>47</sup>) M. P. Bolotov, Voprosy Pitaniya 8, Nr. 2, 100 [1939] (vgl. C. A. 33, 6520 [1939]).
- <sup>48</sup>) H. de Almeida, Anais inst. vinho Porto 1946, Nr. 7; 1947, Nr. 13 (vgl. C. A. 42, 3131 [1948]; 43, 3559 [1949]).
- <sup>49</sup>) L. Ferre u. P. Jaulmes, C. R. hebd. Séances Acad. Agric. France 34, 864 [1948].
- <sup>50</sup>) H. Kretzborn u. F. W. Müller, Dtsch. Wein-Ztg. 90, 484 [1954].
- <sup>51</sup>) F. W. Müller, Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 51, 254 [1955].
- <sup>52</sup>) C. Tarantola u. A. Libero, Estratta Riv. Viticolt. Enol. 1958, Nr. 2.
- <sup>53</sup>) H. Eschnauer, unveröffentlicht.

Durch die Verwendung von bleiernen- und blei-haltigen Gefäßen sowie das verbotene Süßen der Weine mit Bleizucker sind im Altertum große Mengen dieses giftigen Elements im Wein angereichert und damals die Ursache zahlreicher Vergiftungen geworden.

## Bor

G. Baumert<sup>64)</sup> wies schon 1888 Bor im Wein und wenige Jahre später in allen Teilen des Rebstockes nach. Seine Angaben konnten von mehreren Forschern bestätigt werden<sup>65–68)</sup>. Ungewöhnlich hohe Bor-Gehalte der Weine von 100 mg/l Wein und mehr beruhen auf dem vor der Jahrhundertwende üblichen, aber verbotenen Zusatz von Borsäure als Konservierungsmittel, besonders in südlichen Ländern. Mit der Verfeinerung der Analysenmethoden kann man die natürlich im Wein vorkommenden Borsäure-Mengen von 3–70 mg/l genau bestimmen<sup>69–71)</sup> und von unerlaubten Zusätzen leicht unterscheiden. Nach G. Bionda und E. Bruno<sup>72)</sup> enthalten Weine der äolischen Inseln mit 32–112 mg/l Wein sehr viel Borsäure; die Inseln sind vulkanischen Ursprungs und ihr Boden ist sehr borsäure-reich.

Sehr zuverlässige Ergebnisse liegen von W. Gärtel<sup>73–83)</sup> vor, der in 1500 Weinen verschiedener Jahrgänge und Herkunft 11 bis 28 mg Borsäure/l Wein feststellt. Die Untersuchungen wurden nach der 1,1'-Anthrimid-Methode ausgeführt. Nicht nur Most und Wein, sondern auch alle Teile des Rebstockes selbst enthalten Bor<sup>84)</sup>. In reifem Holz und Wurzeln findet man am wenigsten Bor, in bestimmten Blütenorganen am meisten.

S. P. Serpuchowitina<sup>85)</sup> hat 1934 die biochemische Bedeutung des Bors für das Wachstum der Rebe erkannt. Heute ist die Verwendung von bor-haltigen Spurendüngern zur Ertragssteigerung im Weinbau allgemein üblich.

## Brom

L. Chelle und G. Vitte<sup>86–88)</sup> wiesen 1937 darauf hin, daß von ihnen untersuchte Weine und Moste einen natürlichen Brom-Gehalt von 0,1 bis 0,7 mg Br/l enthielten. Der Brom-Gehalt der Weine nimmt durch Düngung mit Kaliumbromid-haltigen Düngern stark zu. Nach M. Venezia<sup>89)</sup> ist Brom kein normaler Bestandteil der Weine. Von 84 unter-

- <sup>64)</sup> G. Baumert, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 3290 [1888]; Z. Naturwiss. 62, 194 [1889]; Naturwiss. Ver. Halle 1891, 101.
- <sup>65)</sup> P. Söllsen, Pharmaz. Ztg. 33, 312, 466 [1888].
- <sup>66)</sup> M. Ripper, Weinbau u. Weinhandel VI, 331 [1888]; zitiert nach K. Windisch: Die chem. Untersuchg. u. Beurteilg. d. Weines, Berlin 1896.
- <sup>67)</sup> F. Schaffer, Schweiz. Wschr. Chem. Pharm. Nr. 41 [1902]; Z. analyt. Chem. 42, 131 [1903].
- <sup>68)</sup> C. Sumuleanu u. G. Ghimicescu, Bul. Soc. Chim. România 15, 91 [1933]; Ann. sci. Univ. Jassy 21, 361 [1935].
- <sup>69)</sup> C. Alberti, Ann. chim. applicata 28, 483 [1938] (vgl. C. A. 33, 2279 [1939]).
- <sup>70)</sup> C. A. Gran u. R. E. Gomez, Rev. farmacéutica Buenos Aires (vgl. C. A. 34, 5594 [1940]; 35, 6731 [1941]).
- <sup>71)</sup> G. Bionda, Ann. Accad. agr. Torino 95, 73 [1952]; (vgl. C. A. 49, 14261 [1955]); Ann. Falsificat Fraudes 50, 15 [1957].
- <sup>72)</sup> G. Bionda u. E. Bruno, Z. analyt. Chem. 155, 183 [1957].
- <sup>73)</sup> W. Gärtel, Rheinische Weinzeitung 4, 64 [1953].
- <sup>74)</sup> W. Gärtel, ebenda 3, 157 [1953].
- <sup>75)</sup> W. Gärtel, ebenda 3, 287 [1953].
- <sup>76)</sup> A. Herschier u. W. Gärtel, Weinberg u. Keller 1, 256 [1954].
- <sup>77)</sup> W. Gärtel, ebenda 7, 329 [1954].
- <sup>78)</sup> W. Gärtel, ebenda 1, 437 [1954].
- <sup>79)</sup> W. Gärtel, Dtsch. Weinbau 9, 595 [1954].
- <sup>80)</sup> W. Gärtel, Dissert., Wien 1954.
- <sup>81)</sup> W. Gärtel, Weinberg u. Keller 2, 257 [1955].
- <sup>82)</sup> W. Gärtel, Dtsch. Weinbau 10, 557 [1955].
- <sup>83)</sup> W. Gärtel, Weinberg u. Keller 3, 233 [1956].
- <sup>84)</sup> H. Eschnauer, Wein-Wissenschaft, Nr. 3 [1958].
- <sup>85)</sup> S. P. Serpuchowitina, Anopra 1934.
- <sup>86)</sup> L. Chelle u. G. Vitte, Bull. Trav. Soc. Pharmac. Bordeaux 73, 210 [1935] (vgl. Chem. Zbl. 36, I, 1531 [1936]).
- <sup>87)</sup> L. Chelle u. G. Vitte, Bull. Trav. Soc. Pharmac. Bordeaux 74, 126 [1936] (vgl. Chem. Zbl. 37 I, 744 [1937]).
- <sup>88)</sup> G. Vitte, Bull. Trav. Soc. Pharmac. Bordeaux 75, 81 [1937] (vgl. C. A. 37, 6406 [1937]).
- <sup>89)</sup> M. Venezia, Annuar. staz. sper. viticolt. enol. Conegliano 9, 69 [1939] (vgl. C. A. 34, 3010 [1940]).

suchten italienischen Weinen enthielten nur 12, die auf Böden in Meeres Nähe gewachsen oder mit Kaliumbromid gedüngt worden waren, eine geringe Brom-Menge. De Almeida<sup>90)</sup> fand in Most und Portwein bis maximal 3 mg Br/l, die durch Assimilation über die Blätter in den Wein kommen konnten. Nach D. Florentine und P. Navellier<sup>91)</sup> enthalten nur Weine in Küstennähe mehr als 1 mg Br/l, alle anderen 0,1 bis 1,0 mg Br/l. L. Guglielmi<sup>92)</sup> wies in 44 italienischen Weinen 0 bis 2 mg Br/l Wein nach.

Brom-haltige Konservierungsmittel, wie Bromessigester u. a., die in letzter Zeit in Verkehr gekommen sind, sind nach dem Weingesetz verboten. Man wird annehmen dürfen, daß Brom-Gehalte von normalen Weinen über 1 mg Br/l Wein schon aus unerlaubten Zusätzen dieser Konservierungsmittel herrühren können<sup>93)</sup>.

## Chrom

E. Demarçay<sup>94)</sup> macht schon um die Jahrhundertwende darauf aufmerksam, daß sich in Teilen des Rebholzes Chrom findet. O. v. Linstrow<sup>95)</sup> wies spektrographisch Chrom in Teilen des Rebstockes nach. Eigene spektrographische Untersuchungen zahlreicher Aschen von Weinen verschiedener Lagen und Jahrgänge aus Ober-Ingelheim ergaben Gehalte von 0,005 bis 0,5 µg Cr/l Wein<sup>96)</sup>.

Über eine biochemische Bedeutung des Chrom im Haushalt des Rebstockes ist nichts sicheres bekannt.

## Fluor

Ch. Blarez<sup>97, 98)</sup> erkannte 1886 den natürlichen Fluor-Gehalt der Weine von 1 bis 2 mg F/l und machte darauf aufmerksam, daß 10 mg F/l Wein und mehr aus einem unerlaubten Fluorid-Zusatz (Konservierungsmittel) herühren müßten. C. Amthor<sup>99)</sup> fand in ungarischen Dessertweinen größere Mengen Fluor, die aus einem Konservierungsmittelzusatz stammen. Zahlreiche Arbeiten<sup>100–107)</sup> in den folgenden Jahren stellen übereinstimmend fest, daß der von Natur aus in Weinen vorhandene Fluorgehalt von Spuren bis höchstens 10 mg F/l Wein beträgt und darüber liegende Werte von fluorid-haltigen Konservierungsmittelzusätzen herrühren. Man wird allerdings bei der Bewertung der Ergebnisse der oben genannten Arbeiten wegen der Verwendung unsicherer Analysenverfahren, die oft zu hohe Werte geben, vorsichtig sein müssen<sup>108–110)</sup>.

Th. v. Fellenberg<sup>111)</sup> nämlich erhielt mit Hilfe eines sehr zuverlässigen titrimetrischen Bestimmungsverfahrens Werte von etwa 0,3 mg F/l Wein, also viel niedrigere Gehalte als ältere Veröffentlichungen. Nur Weine, deren Trauben in

- <sup>90)</sup> H. de Almeida, Anais Inst. vinho Porto 2, Nr. 6, 51 [1945] (vgl. C. A. 41, 2204 [1947]).
- <sup>91)</sup> D. Florentine u. P. Navellier, Ann. Falsificat Fraudes 44, 297 [1951] (vgl. C. A. 46, 2234 [1952]).
- <sup>92)</sup> L. Guglielmi, Aliment. (Milan) 3, Nr. 12, 26 [1953] (vgl. C. A. 49, 13537 [1955]).
- <sup>93)</sup> H. Eschnauer, Wein-Wissenschaft, Nr. 9 [1957].
- <sup>94)</sup> E. Demarçay, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 130, 91 [1900].
- <sup>95)</sup> O. v. Linstrow, Abh. d. Preuß. Geolog. Landesanstalt, Neue Folge 114, 97 [1929].
- <sup>96)</sup> H. Eschnauer, unveröffentl.
- <sup>97)</sup> Ch. Blarez, Bull. Trav. Soc. Pharmac. Bordeaux 1886, 41; 1904, 321.
- <sup>98)</sup> Ch. Blarez: Vins et Spiritueux, 2. Auflage (1916), S. 326.
- <sup>99)</sup> C. Amthor, Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 37, 111 [1896].
- <sup>100)</sup> K. Windisch, Z. Unters. Lebensmittel 4, 961 [1901].
- <sup>101)</sup> F. Schaffer, Z. Unters. Lebensmittel 6, 1015 [1903].
- <sup>102)</sup> F. P. Treadwell u. A. A. Koch, Z. analyt. Chem. 43, 469 [1904].
- <sup>103)</sup> D. Ottolenghi, Atti Accad. Fisiocritici 4, 17 [1906] (vgl. Z. Unters. Lebensmittel 14, 429 [1907]).
- <sup>104)</sup> H. Maurel, Chemiker-Ztg. 32, 1177 [1908].
- <sup>105)</sup> F. Leperre, Bull. Soc. chim. Belgique 23, 82 [1909].
- <sup>106)</sup> A. Kickton u. W. Behncke, Z. Unters. Lebensmittel 20, 193 [1910].
- <sup>107)</sup> G. Zay, Staz. Speriment. agrar. Ital. 52, 485 [1919].
- <sup>108)</sup> A. Mayrhofer, Biochém. Z. 295, 302 [1938].
- <sup>109)</sup> H. G. Rempel, Ind. Engng. Chem. analyt. Edit. 11, 378 [1939].
- <sup>110)</sup> G. Dertree, J. Pharmac. Belgique 21, 501, 527 [1939] (vgl. C. A. 33, 8831 [1939]).
- <sup>111)</sup> Th. v. Fellenberg, Mitt. Lebensm. Hyg. 28, 150 [1937].

der Nähe von Fabrikschornsteinen mit Fluor-Abgasen gewachsen oder mit Fluor-Präparaten gespritzt worden sind, dürften bis zu 6,4 mg F/l aufweisen. *K. Hennig* und *F. Villforth*<sup>112)</sup> fanden in 98 Weinen des Rheingaus der Jahrgänge 1934, 1935 und 1936 0,06–0,49 mg F/l. *P. Cattanev* und *G. Karman*<sup>113)</sup> wiesen in 244 argentinischen Weinen 0,04 bis 1,75 mg F/l Wein nach. Wie *M. Ney* und *M. Raisch*<sup>114)</sup> fanden, können Weine aus Betonfässern, die innen mit Magnesiumsilicofluorid-Lösung bestrichen sind, bis zu 42,5 mg F/l enthalten. Weine mit derart hohen Fluor-Gehalten sind zu beanstanden.

#### Jod

*K. Hennig* und *F. Villforth*<sup>115)</sup> untersuchten 133 Moste und Weine verschiedener Anbaugebiete und Jahrgänge auf einen Jod-Gehalt und fanden im Most 0,25 bis 0,30 mg J/l und im Wein 0,10 bis 0,20 mg J/l. Ausleseweine enthalten mit 0,40–0,60 mg J/l mehr von diesem Spuren-element. Nach *R. Airoldi*<sup>116)</sup> liegen die Jod-Gehalte italienischer Weine bei 0,1 bis 0,2 mg J/l und italienischer Moste bei 0,25 bis 0,30 mg J/l, unabhängig von der Qualität des Bodens und dem Standort.

Bei vorsichtiger Beurteilung dieser Ergebnisse wird man sagen dürfen, daß Wein im allgemeinen Spuren von Jod enthalten kann.

#### Kobalt und Nickel

Viele Pflanzen enthalten Kobalt-Spuren. Nach spektral-analytischen Untersuchungen<sup>117)</sup> sind im Wein etwa 1 bis 10 µg Co und 0,05 bis 1 µg Ni<sup>118)</sup> enthalten. Mit Hilfe eines speziell für die Kobalt-Bestimmung im Wein ausgearbeiteten Bestimmungsverfahrens<sup>118)</sup> mit β-Nitroso-α-naphthol wurden 12 Weine und Säfte aus Ober-Ingelheim untersucht. Die Kobalt-Gehalte lagen zwischen 0,5 und 12 µg Co/l und sind somit außerordentlich gering.

#### Kupfer und Eisen

Die Veröffentlichungen über das Vorkommen dieser beiden Elemente im Wein dürften in die Hunderte gehen.

Beide Elemente sind auch von Natur aus im Wein mit etwa 1 mg/l oder mehr enthalten; der Gehalt schwankt stark, je nach der Menge an Kupfer und Eisen im Weinberg-Boden. Durch die Verwendung kupfer-haltiger Schädlingsbekämpfungsmittel im Weinbau und von Kupfer-Gefäßen in der Weinkellerwirtschaft können erhebliche Mengen dieses Metalls in den Wein gelangen. Große Mengen Eisen kommen über eisen-haltige Geräte und Gefäße in den Wein und sind die Ursache für die hartnäckigen Trübungen des weißen und grauen Bruches, die aus schwerlöslichem Eisen(III)-phosphat bestehen. Nach dem Verfahren von *W. Möslinger* können Fe, Cu, Zn, Mn, Ni u. a. mit Kalium-eisen(II)-cyanid aus dem Wein ausgefällt werden.

#### Mangan

Schon 1847 fand *Crasso*<sup>119)</sup> Mangan-Spuren im Rebholz. Auch in Wein, Most und allen Teilen des Weinstockes wurde Mangan nachgewiesen<sup>120)</sup>. Die Angaben über Mangan im Wein interessieren, um Zusätze von Kaliumpermanganat

- <sup>112)</sup> *K. Hennig* u. *F. Villforth*, Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. 1, 563 [1938].
- <sup>113)</sup> *P. Cattanev* u. *G. Karman*, An. Asoc. quim. argent. 32, 201 [1944] (vgl. C. A. 39, 4429 [1945]).
- <sup>114)</sup> *M. Ney* u. *M. Raisch*, diese Ztschr. 71, 130 [1959].
- <sup>115)</sup> *K. Hennig* u. *F. Villforth*, Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. 1, 579 [1938].
- <sup>116)</sup> *R. Airoldi*, Ann. Chim. applicata 32, 374 [1942]. (vgl. C. A. 38, 3776 [1944]).
- <sup>117)</sup> *A. M. Frolov-Bagrejew* u. *E. P. Troitskin*, Biokhim. Vinodeliya Akad. Nauk. S.S.R. Sbornik 3, 53 [1950] (vgl. C. A. 48, 12370 [1954]).
- <sup>118)</sup> *H. Eschnauer*, Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch., im Druck.
- <sup>119)</sup> *Crasso*, Liebigs Ann. Chem. 62, 67 [1847], zitiert nach: *R. Blankenhorn* u. *L. Rösler*, Ann. d. Oenologie 7, 139 [1870].
- <sup>120)</sup> *G. Campini*, Gazz. chim. ital. 14, 515 [1884].

oder mangan-reichen Obstweinen feststellen zu können. Nach *A. Hubert*<sup>121)</sup> enthalten Weine von Natur aus höchstens 10 mg Mn/l. *M. Flanzly* und *L. Théronde*<sup>122, 123)</sup> konnten zeigen, daß der Mangan-Gehalt der Weine stark schwankt. Weine aus Europäer-Reben enthalten etwa 1 mg Mn/l, Kreuzungen zwischen Europäer- und Amerikaner-Reben 2 bis 4 mg Mn/l und Hybriden 2,4 bis 7,85 mg Mn/l Wein. Es wurde sogar ein Wein mit 31,5 mg Mn/l bekannt. Auch *P. Méric*<sup>124)</sup> zeigte, daß der Mangan-Gehalt von Weinen von Europäer- und Hybrid-Reben verschieden ist. Nach *H. Kretzdorn*<sup>125)</sup> enthalten badische Weine 0,22 bis 1,88 mg Mn/l. Mangan-Gehalte von über 2,5 mg kommen aus fremden Zusätzen. *H. de Almeida*<sup>126)</sup> fand in Portweinen polarographisch bis 4,75 mg Mn/l. Nach *J. R. Girardi*<sup>127)</sup> schwankt der Mangan-Gehalt 1950-er und 1951-er Weine zwischen 0,4 und 2,9 mg Mn/l. *J. Wurziger*<sup>128)</sup> wies 0 bis 2,0 mg Mn/l, selten über 3,0 mg Mn/l Wein nach. Ein sehr hoher Mangan-Gehalt der Weine kann nur von einem Kaliumpermanganat-Zusatz kommen. — Nach *D. Jerchel*<sup>129)</sup> spielt Mangan beim biologischen Abbau der Äpfelsäure im Wein die Rolle eines Katalysators.

#### Molybdän

*E. Demarçay* wies Molybdän in den Aschen des Rebstockes nach<sup>130)</sup>. Russische Forscher<sup>131, 132)</sup> ermittelten einen Gehalt von 0,0015 bis 0,150 mg MoO<sub>3</sub>/l in Weinen aus verschiedenen Teilen der Sowjetunion. Molybdän ist biochemisch ein sehr interessantes Element, das im Haushalt des Rebstockes möglicherweise eine Rolle spielen könnte.

#### Rubidium und Cäsium

Bei dem hohen Kalium-Gehalt der Weine ist auch ein Rubidium- und Cäsium-Gehalt der Weinaschen zu erwarten. Nach *G. und D. Bertrand*<sup>133–136)</sup> betragen die Werte bei Weißweinen bis 1 mg Rb/l, bei Rotweinen 2 bis 3 mg Rb/l und bei Schillerweinen 0,54 bis 1,97 mg Rb/l Wein. Die Schwankungen im Rubidium-Gehalt können mit der unterschiedlichen Kellerbehandlung erklärt werden. Auch in Rebeilen wurde Rubidium nachgewiesen.

Angaben über einen Cäsium-Gehalt liegen nicht vor, doch dürften Cäsium-Spuren zu erwarten sein.

#### Strontium und Barium

Nach eigenen spektralanalytischen Untersuchungen verschiedener Weine aus Ober-Ingelheim kann mit einem Gehalt von 1 bis 250 µg Sr/l und etwa 0,1 bis 50 µg Ba/l Wein gerechnet werden. Diese Angaben sind allerdings mit einer erheblichen Fehlergrenze behaftet<sup>137)</sup>.

- <sup>121)</sup> *A. Hubert*, Ann. Chim. analyt. 12, 264 [1907].
- <sup>122)</sup> *M. Flanzly*, C. R. hebd. Séances Acad. Agric. France 24, 319 [1938] (vgl. C. A. 32, 3896 [1938]).
- <sup>123)</sup> *M. Flanzly* u. *L. Théronde*, Revue Viticolt. 46, 433, 454 [1939] (vgl. Z. Lebensmittel-Unters. u.-Forsch. 80, 195 [1940]).
- <sup>124)</sup> *P. Méric*, Bull. Assoc. Chimistes 57, 335 [1940] (vgl. C. A. 35, 3760 [1941]).
- <sup>125)</sup> *H. Kretzdorn*, Wein u. Rebe 26, 23 [1944].
- <sup>126)</sup> *H. de Almeida*, Anais Inst. vinho Porto 1, Nr. 10, 39 [1949] (vgl. C. A. 45, 7745 [1951]).
- <sup>127)</sup> *J. R. Girardi*, Weinblatt 47, 403 [1953].
- <sup>128)</sup> *J. Wurziger*, Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 50, 49 [1954]; Dtsch. Wein-Ztg. 90, 364 [1954].
- <sup>129)</sup> *D. Jerchel*, Vortrag bei der 2. Tagung des weinbaulichen Forschungsrings, Mainz, Okt. 1956.
- <sup>130)</sup> *E. Demarçay*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 130, 91 [1900].
- <sup>131)</sup> *A. M. Frolov-Bagrejew* u. *E. G. Andreevskaya*, Weinbereit., Weinbau SSSR 10, Nr. 6, 38 [1950] (vgl. Chem. Zbl. 122 I, 2230 [1951]).
- <sup>132)</sup> Dieselben, ebenda 15, Nr. 5, 12 [1955] (vgl. C. A. 50, 3705 [1956]).
- <sup>133)</sup> *G. Bertrand* u. *D. Bertrand*, C. hebd. Séances Acad. Sci. 228, 1461, 1622 [1949].
- <sup>134)</sup> Dieselben, C. R. hebd. Séances Acad. Agric. France 35, 375 [1949].
- <sup>135)</sup> Dieselben, Ann. agronom. 19, 837 [1949] (vgl. C. A. 44, 3205 [1950]).
- <sup>136)</sup> Dieselben, Ann. Inst. Pasteur 77, 541 [1949] (vgl. C. A. 45, 305 [1951]).
- <sup>137)</sup> *H. Eschnauer*, unveröffentl.

Um die Jahrhundertwende sind Strontium- und Bariumsalze „gekipsten“ Weinen zugesetzt worden, um überschüssige Sulfat-Ionen auszufällen. Die in größerer Menge zugesetzten Salze sind leicht spektroskopisch nachzuweisen.

### Thallium

Böttger will schon 1864<sup>138)</sup> in Traubensaft und Weinhefe dieses Element nachgewiesen haben. Wegen des hohen Kalium-Gehaltes im Wein kann auch mit kleinsten Spuren Thallium gerechnet werden. Zur Bestimmung muß ein besonderes Analysenverfahren verwendet werden<sup>139)</sup>. Bei der Untersuchung von 10 Weiß- und Rotweinen verschiedener Jahrgänge aus Ober-Ingelheim ergaben sich Thallium-Gehalte von 0,056 bis 0,684 µg Tl/l.

### Titan

Über Gehalte von Titan in Reben und Wein sind in der Literatur nur sehr wenige Angaben vorhanden. Nach Girardi<sup>140)</sup> sollen sich in den Aschen des Rebholzes 0,001 bis 0,005% Titan finden. In 26 russischen Weinen aus verschiedenen Teilen des Landes wurden 0,029 bis 0,490 mg TiO<sub>2</sub>/l Wein gefunden<sup>141)</sup>. H. Eschnauer<sup>142)</sup> untersuchte 35 Weine verschiedener Jahrgänge, hauptsächlich aus Ober-Ingelheim, auf ihren Titan-Gehalt: Der niedrigste Titan-Gehalt lag bei 0,04 mg Ti/l, der höchste bei 0,23 mg Ti/l. Von den untersuchten Rebteilen eines etwa 30-jährigen Europäer-Rebstockes (Silvaner) erwiesen sich die Blätter und Wurzeln als am titan-reichsten.

### Uran

J. Hoffmann gibt einen Uran-Gehalt von  $4,82 \cdot 10^{-9}$  g U/100 g Lebendreben und von  $4,82 \cdot 10^{-7}$  g U/100 g Rebenasche an<sup>143)</sup>. Nach eigenen Untersuchungen scheint der Uran-Gehalt der Weine weit unter 0,01 µg/l Wein zu liegen<sup>144)</sup>.

### Vanadin

E. Demarçay<sup>145)</sup> machte als erster schon 1900 darauf aufmerksam, daß in den Aschen des Weinstocks auch Vanadin-Spuren zu finden sind. In einer neueren Arbeit<sup>146)</sup> wurde gezeigt, daß russische Weine bis 0,860 mg V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/l enthalten können. H. Eschnauer<sup>147)</sup> prüfte 10 Weine verschiedener Jahrgänge, 4 Moste und 4 Jungweine des Jahrganges 1958 kurz nach dem ersten Abstich. Es zeigt sich, daß Most mehr Vanadin enthält als Jungwein und Wein. Die Schwankungen der Vanadin-Gehalte der Weine zwischen 0,06 und 0,26 mg V/l liegen in recht engen Grenzen. Wurzel, Rebholz und Blätter eines Silvaner-Rebstockes der Lage „unterer Kühweg“ der Gemarkung Ober-Ingelheim enthalten 2 bis 5 µg V/g lufttrockne Substanz.

### Wismut

F. Seiler<sup>148)</sup> empfiehlt ein gravimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Wismut im Wein, bei dem das Wismut mit H<sub>2</sub>S abgetrennt und als Wismutoxyd ausgewogen wird. In seiner Arbeit werden jedoch keine Angaben über den Wismut-Gehalt von Weinen gemacht. Nach Untersuchungen von H. Eschnauer<sup>149)</sup> an 54 Weinen verschiedener Her-

<sup>138)</sup> Böttger, Neue Frankfurter Ztg. 1864, Nr. 28; Polytechn. Centralblatt 1864, 764 (zitiert nach: Jahresber. Fortschr. Agriculturchemie VII, 99 [1864]).

<sup>139)</sup> H. Eschnauer u. R. Neeb, Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch., im Druck.

<sup>140)</sup> J. R. Girardi, Wein-Wissenschaft 9, Nr. 3, 6 [1955].

<sup>141)</sup> A. M. Frolov-Bagrejew u. E. G. Andreevskaya, Weinbereit., Weinbau SSSR 15, Nr. 5, 12 [1955] (vgl. C. A. 50, 3705 [1956]).

<sup>142)</sup> H. Eschnauer, Z. Lebensmittel-Unters. u.-Forsch. 109, 474 [1959].

<sup>143)</sup> J. Hoffmann, Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 26, 318 [1942].

<sup>144)</sup> H. Eschnauer, unveröffentl.

<sup>145)</sup> E. Demarçay, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 130, 91 [1900].

<sup>146)</sup> A. M. Frolov-Bagrejew u. E. G. Andreevskaya, Weinbereit., Weinbau SSSR 15, Nr. 5, 12 [1955] (vgl. C. A. 50, 3705 [1956]).

<sup>147)</sup> H. Eschnauer, Z. Lebensmittel-Unters. u.-Forsch. 110, 121 [1959].

<sup>148)</sup> F. Seiler, Z. Lebensmittel-Unters. u.-Forsch. 47, 135 [1924].

<sup>149)</sup> H. Eschnauer, Wein u. Rebe 39, 492 [1958].

kunft scheint Wismut von Natur aus nicht in Traubenwein und Most enthalten zu sein.

### Zink und Cadmium

Nach E. Kielhöfer und P. Günther<sup>150)</sup> enthält Wein etwa 1 bis 3 mg Zn/l. Bis zu 81 mg Zn/l Wein können durch Korrosion von Zinkblechen in das Getränk kommen. Nach C. Tarantola<sup>151)</sup> sind von Natur aus 0,45 bis 5,6 mg Zn/l im Wein enthalten. K. Hennig und R. Burkhardt bestimmten das Zink polarographisch<sup>152)</sup> und fanden 0 bis 8,5 mg Zn/l Wein. Während der Gärung fällt ein großer Teil des Zinks als Zinksulfid aus und reichert sich im Trub an<sup>153)</sup>.

P. Fortner<sup>154)</sup> ermittelte 0,14 g Cd/l Wein, der mit dem Cadmium-Blech eines Filters in Berührung gekommen war. Wegen der schädlichen Wirkung sind Cadmium-Bleche für Kellereiartikel verboten. In seltenen Fällen scheint Wein von Natur aus unter 1 µg Cd/l zu enthalten.

### Zinn

E. Kielhöfer und H. Aumann<sup>155)</sup> untersuchten acht Weine auf ihren Zinn-Gehalt und fanden Spuren bis 0,7 mg Sn/l. Schweflige Säure begünstigt die Auflösung von Zinn aus verzinnnten Gefäßen. Durch Flaschenkapseln aus verzinnntem Blei können die Elemente Blei und Zinn in Wein eingeschleppt werden<sup>156, 157)</sup>. Von Natur aus scheint Zinn nicht im Wein vorzukommen.

### Zusammenfassung

Abschließend gibt Tabelle 1 eine zusammenfassende Übersicht über die Konzentration der im Wein enthaltenen Spurenelemente. Die Gehalte einzelner Spurenelemente liegen im Nanogrammbereich ( $10^{-9}$  g) und können nur nach Anreicherung oder mit den empfindlichsten Analysenmethoden bestimmt werden.

Element	mg/l Wein	Bemerkungen
Aluminium	0,51-0,93	
Arsen .....	Spuren-0,02	
Barium ...	0,0001-0,05	
Bleu .....	Spuren-0,5	
Borsäure ..	11-28	
Brom .....	Spuren-1,0	
Cadmium ..	unter 0,001	
Chrom ....	Spuren-0,0005	
Eisen .....	> 1	
Fluor .....	0,06-0,49	
Jod .....	0,10-0,60	
Kobalt ..	0,0005-0,012	
Kupfer ...	~ 1	
Mangan ...	0-2,0	
Molybdän ..	0,001-0,1	
Nickel ....	0,00005-0,001	spektrographisch
Rubidium ..	etwa 1	
Strontium ..	0,001-0,25	spektrographisch
Thallium ..	$56 \cdot 10^{-6}$ - $684 \cdot 10^{-6}$	
Titan .....	0,04-0,23	
Uran .....	unter 0,00001	
Vandium ..	0,06-0,26	
Wismut ...	—	natürl. Vorkommen nicht beob.
Zink .....	etwa 1-3	
Zinn .....	Spuren-0,7	

Tabelle 1. Gehalt an Spurenelementen im Wein

Eingegangen am 16. April 1958 [A 959]

<sup>150)</sup> E. Kielhöfer u. P. Günther, Wein u. Rebe 23, 169 [1941].

<sup>151)</sup> C. Tarantola u. A. Bernasconi, Riv. Viticolt. Enol. 70, 25 [1957].

<sup>152)</sup> K. Hennig u. R. Burkhardt, Z. Lebensmittel-Unters. u.-Forsch. 98, 25 [1954].

<sup>153)</sup> R. Monnet, F. Saben u. H. Grignon, Ann. pharmac. franç. 4, 242 [1946] (vgl. C. A. 41, 6666 [1947]).

<sup>154)</sup> P. Fortner, Z. Lebensmittel-Unters. u.-Forsch. 69, 388 [1935].

<sup>155)</sup> E. Kielhöfer u. H. Aumann, Mitt. Höhere Bundeslehr- und Versuchsanstalt, Wein u. Rebe 5, 27 [1955] (vgl. C. A. 49, 15168 [1955]).

<sup>156)</sup> K. G. Bergner u. G. Schikow, Z. Lebensmittel-Unters. u.-Forsch. 106, 133 [1957].

<sup>157)</sup> L. Ferre u. P. Jaulmes, C. R. hebdo. Séances Acad. Agric. France 34, 864 [1948] (vgl. C. A. 43, 3141 [1949]).