

# Vinificatie en sulfiden over H<sub>2</sub>S en Böcksers

Open deur  BROUWLAND dagen 2018

presentatie door Siem Zwaard

Vanaf 21/5/2018 online op [www.rubinus.nl](http://www.rubinus.nl) (downloads)

Troubleshooting wijn maken: Sulfiden - ©Siem Zwaard 2018 sheet 1

## Grootste gevaren bij vinificatie

### Problemen (willekeurige volgorde)

- Gistingsproblemen (opstarten, stilvallen)
- Oxidatie (bruinkleuring, verlies aroma's)
- **Sulfiden: H<sub>2</sub>S (geur rotte eieren) en aanverwante**
- Vluchtige zuren (vnl. azijnzuur en ethylacetaat), acetaldehyde
- Brettanomyces (pleisters en stallucht)
- Geur groene paprika
- Diverse andere kwalen

Troubleshooting wijn maken: Sulfiden - ©Siem Zwaard 2018 sheet 2

## **H<sub>2</sub>S : geur rotte eieren**

Chemische aanduiding: **H<sub>2</sub>S**

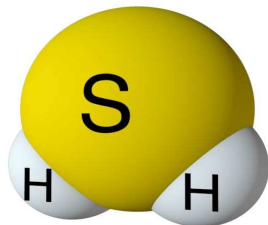
Reductie van vrije zwavel (S) in most of pulp  
d.w.z. zwavel verbindt zich met H (waterstof)

Reductie is als het ware het tegengestelde van oxidatie

Oxidatie van vrije zwavel (S)  
dan ontstaat SO<sub>2</sub> (zwaveldioxide)  
d.w.z. zwavel verbindt zich met O (zuurstof)

## **H<sub>2</sub>S**

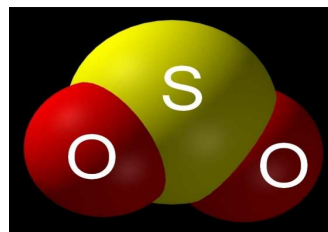
Hydrogeensulfide  
Gas  
Gereduceerd zwavel



Ruikt naar ...  
Rotte eieren

## **SO<sub>2</sub>**

Zwaveldioxide  
Gas  
Geoxideerd zwavel



Ruikt naar ...  
Aangestoken lucifer

<p><b>H<sub>2</sub>S</b></p> <p><b>+ diverse stoffen</b></p> <p>↓</p> <p><b>Sulfiden:</b></p> <p>Diethyl sulfide Dimethyl sulfide Diethyl sulfide Enzovoort (“<b>Reductieve geuren</b>”) (Duits: <b>Böckser</b>)</p>	<p><b>SO<sub>2</sub></b></p> <p><b>+ water (H<sub>2</sub>O)</b></p> <p>↓</p> <p><b>Zwaveligzuur H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub></b></p> <p><b>+ Kalium (K)</b></p> <p>↓</p> <p><b>K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (KDS, “sulfiet”)</b></p>
--	--

Troubleshooting wijn maken: Sulfiden - ©Siem Zwaard 2018 sheet 5

**“Deze wijn heeft zwavel”**



**Hoe bedoelt u..... H<sub>2</sub>S of SO<sub>2</sub> ?**

Troubleshooting wijn maken: Sulfiden - ©Siem Zwaard 2018 sheet 6

## H<sub>2</sub>S waar komt het vandaan

Herkomst waterstof      Wijn zelf

Herkomst zwavel

Vroeger dacht men      Uit spuitresten op druiven  
Zwavel(wiek) gedrupt in barrique  
Aangemaakt door gist zelf  
Uit omgezet SO<sub>2</sub>  
Uit toegevoegd SO<sub>2</sub>  
Door toegevoegde cultuurgist  
Sulfaten > Sulfieten > H<sub>2</sub>S  
Door troebele most

## H<sub>2</sub>S waar komt het vandaan

Herkomst waterstof      Wijn zelf

Herkomst zwavel

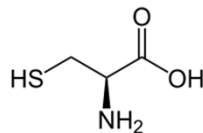
Uit onderzoek blijkt      Uit spuitresten op druiven  
Zwavel(wiek) gedrupt in barrique  
Aangemaakt door gist zelf  
Uit omgezet SO<sub>2</sub>  
Uit toegevoegd SO<sub>2</sub>  
Door toegevoegde cultuurgist  
Sulfaten > Sulfieten > H<sub>2</sub>S  
Juist niet door troebele most  
Voor ca 95%      Uit afbraak zwavelhoudende eiwitten  
Voedingsbehoefte gebruikte gist

## Hoe komt S in pulp of most

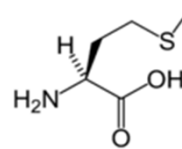
### Mechanisme 1: Tijdens de fermentatie

- Gistcellen hebben voor groei stikstof nodig, net als planten  
Sommige gisten meer dan andere
- Stikstof zit in organische vorm in druiven zelf  
(ammoniumverbindingen)
- Als stikstof op is: Gist bijvoeren met gistvoeding  
(DAP, Uvavital, enz.)
- Als je niet bijvoert haalt gist ammonium uit aminozuren  
(dat zijn eiwitresiduen en die komen uit afgestorven gistcellen)
- Sommige aminozuren bevatten zwavel (S) en die komt vrij

Cysteïne



Methionine



Troubleshooting wijn maken: Sulfiden - ©Siem Zwaard 2018 sheet 9

### Tijdens de fermentatie

Als er te weinig gistvoeding is  H<sub>2</sub>S

Je kunt dus **RUIKEN** of gistvoeding nodig is  
Groot deel H<sub>2</sub>S vervliegt gewoon, maar speel op safe:

#### Standaardprocedure tijdens wijn maken

- Geen al te scherpe voorklaring (wit), of je geeft extra gistvoeding
- Ruiken, minstens 1x per dag
- Zodra je rotte eieren ruikt: Gistvoeding geven
- Resultaat: Binnen enkele uren
- Herhalen: Zo vaak als nodig  
(je geeft niet teveel, zolang gist de voeding gebruikt)
- Niet meer doen als 80% van de suiker vergist is  
NB1 want dan vermenigvuldigen gistcellen zich nauwelijks meer  
NB2 Houd dus tijdens de gisting het Oechsle-verloop bij!

Troubleshooting wijn maken: Sulfiden - ©Siem Zwaard 2018 sheet 10

## Tijdens de fermentatie

### Hoe gaan we met gistvoeding om

- Oogst gaaf fruit  
aangetaste druiven (vooral die met botrytis) hebben minder ammonium-verbindingen, dus minder voeding
- Geef géén voeding voor het inbrengen van de gist  
Dat idee stamt nog uit de tijd dat we vruchtenwijnen maakten  
Die bevatten nauwelijks gistvoeding  
Als je te vroeg gistvoeding geeft, eten de verkeerde micro-organismen mee  
Druiven bevatten gewoonlijk genoeg voeding voor de eerste dagen  
Pas als de ingebrachte gist flink gegroeid is kun je gistvoeding geven
- Negeer de voedingsvoorschriften op de verpakking  
De leverancier kent niet de voedingstoestand van je druiven  
De leverancier weet niet of je een gist gebruikt die veel voeding nodig heeft  
De leverancier weet niet op welke temperatuur de gisting plaatsvindt

## Tijdens de fermentatie

### Hoe gaan we met gistvoeding om: Best practice

- Gebruik gaaf fruit (rijk aan gistvoeding)
- Gist voor toevoeging aansterken met Go-Ferm of Vitadrive
- Eerste gistvoeding pas geven na 2-3 dagen (roeren)
- Regelmatig gistverloop meten (Oechsle of Brix)
- Minstens 1x per dag ruiken
- Zodra H<sub>2</sub>S te ruiken is: Gistvoeding geven en doorroeren
- Paar uur later weer ruiken en zonodig herhalen
- Geen voeding meer geven als 80% van suiker verbruikt is

#### Welke voeding:

- Begin met verrijkte voeding (DAP, celwandresten, vetzuren, Vit)
- Daarna verrijkte voeding of zuiver DAP (di-ammonium-fosfaat)

## Na de fermentatie

### Mechanisme 2: H<sub>2</sub>S vorming in depot

- Tijdens gisting ontstaat veel depot
- In depot sterven gistcellen af
- Daarbij komt zwavel (S) vrij uit eiwitten
- Zwavel reageert in zuurstofarm milieu tot H<sub>2</sub>S

### Verschil met H<sub>2</sub>S – vorming tijdens fermentatie

- Gisting afgelopen, dus geen beweging meer in wijn
- H<sub>2</sub>S blijft daardoor in de wijn, opgesloten in depot

## Na de fermentatie: H<sub>2</sub>S vorming in depot



## Wijn vlak na fermentatie



← Jonge wijn met fijngist

Fijngist (Feinhefe) leeft en verbruikt zuurstof:  
(10 x meer dan sulfiet)  
Vormt geen  $H_2S$

← Depot met dode gist

Dode gist verbruikt geen zuurstof  
Vormt wel  $H_2S$

## Verwijderen $H_2S$ in depot



### Depot verwijderen

- Jonge wijn afhevelen van depot
- Of depot laten weglopen als het gistingvat een conische bodem heeft

Depot dat daarna ontstaat, is veel geringer

Dus vanaf nu is vorming  $H_2S$  verwaarloosbaar

Hoef je niet meer over te hevelen

Nieuw depot kun je eventueel oproeren (batonnage)



## **Batonnage 2-3 keer per week: wel of niet doen?**

### **Voordelen batonnage**

- Mogelijk nog gevormd H<sub>2</sub>S-gas kan wijn verlaten
- Uit fijngist komen nog mannoproteïnen  
Dat zijn verbindingen tussen suikers en eiwitten  
Goed voor smaak en ronder mondgevoel

### **Nadeel batonnage**

- Er komt elke keer weer zuurstof bij de wijn

### **Wel of geen batonnage?**

- Keuze of je in dit stadium zuurstof bij de wijn wilt laten komen  
(hangt af van keuze wijnstijl)
- In Bourgogne, waar batonnage zo ongeveer is uitgevonden, zien steeds meer wijnmakers af van batonnage ivm het nadeel

## **Na van depot hevelen: Wat doe je met de fijngist (keuze)**

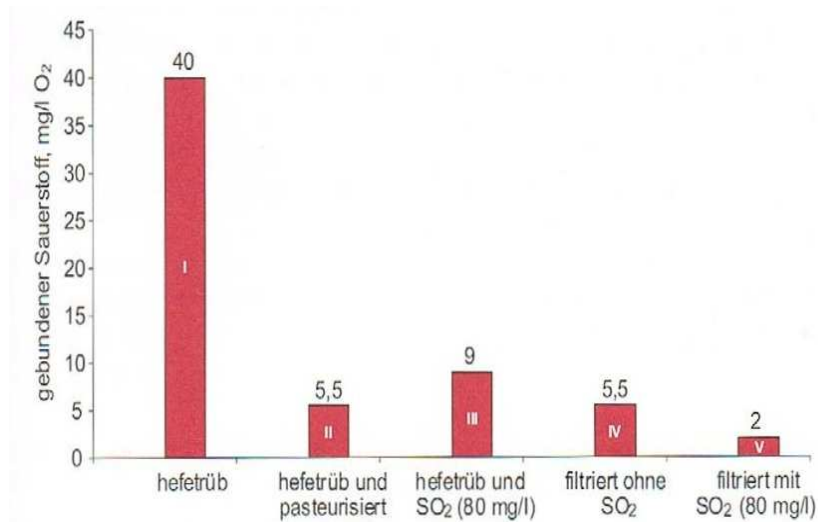
### **Verwijderen van alle troebels, dus ook fijngist**

- Sulfiteren, meteen bentoniet toevoegen, filteren
- Nadeel: Geen vorming mannoproteïnen
- Voordeel: De (witte) wijn kan verkoopklaar zijn in januari

### **Niet verwijderen van de fijngist**

- Vooral niet meer dan 30 mg/L vrij sulfiet
- Nog geen bentoniet gebruiken (als je dat al van plan was)
- Niet klaren met gel/kiezelsol
- Niet filteren
- Wijn prima beschermd tegen zuurstof
- Nadeel: Kost wat meer tijd
- Voordeel: Mannoproteïnen kopen en toevoegen niet nodig
- Belangrijkste additief bij wijn maken: GEDULD

## Zuurstof bindend vermogen van fijngist



Bron: Schneider, V.: Oenologische Aspekte fruchtiger Weine, 2009

## H<sub>2</sub>S en depot bij rode wijn ... hoe zit dat dan

Ook bij vinificatie rode wijn ontstaat H<sub>2</sub>S en depot

- Tijdig en voldoende gistvoeding geven
- Vinificatie in open cuve komt vaak veel zuurstof (H<sub>2</sub>S ontstaat in zuurstofarm milieu)
- Bij overpompen (remontage) en/of delestage ontsnapt veel H<sub>2</sub>S
- Bij persen ontsnapt veel H<sub>2</sub>S
- Conische bodem ook hier ideaal
- Als geperste wijn een tijd gestaan heeft, dan overhevelen

## **Alles gedaan en toch nog H<sub>2</sub>S te ruiken**

### **Repareren H<sub>2</sub>S – probleem**

Koper (metaal) bindt H<sub>2</sub>S maar is zwaar metaal (giftig)

- Koperen munt of pijp in contact met wijn brengen  
Nauwelijks koper in wijn maar niet handig bij grotere hoeveelheden wijn
- Kopersulfaat gebruiken (bijv Kupfat van Erbslöh)  
Effectief, maar dosering let erg nauw: Eerst benodigde hoeveelheid laten berekenen in labo  
Overmaat kopersulfaat verwijderen met ferrocyanide (giftig en gevaarlijk)
- Kopercitraat gebruiken (bijv Kupzit van Erbslöh)  
Kopercitraat gebonden aan bentoniet. Effectief en redelijk veilig:  
Toevoegen, paar dagen later afhevelen (koper met bentoniet uit wijn)
- Redules van Lallemend gebruiken  
Koper gebonden aan celwandmateriaal. Komt in depot, geeft voller mondgevoel.

## **Alles gedaan en toch nog H<sub>2</sub>S te ruiken**

### **Repareren H<sub>2</sub>S – probleem**

Ook mogelijk:

- Overhevelen of gas/lucht blazen door de wijn  
Helpt niet vaak en er komt zuurstof bij de wijn
- Plenzen in emmer of bak  
Komt nog veel meer zuurstof bij (bij rood niet zo'n groot bezwaar)

### **Voorkeur steller dezes voor hobby-wijnmakers: Kupzit**

Veilig

Dosering let niet heel erg nauw (5-20 g/L, maximaal 50 g/L in ernstige gavellan)

Gemakkelijk te doseren en te verwijderen

Geen zuurstofrisico zoals bij hevelen en plenzen

Toegestaan in biologische wijn sinds 2015 (in tegenstelling tot kopersulfaat)

Geen onnodige additieven (zuivere wijn)

## Wat gebeurt als je H<sub>2</sub>S niet voorkomt en verwijdert

Onbehandelde H<sub>2</sub>S vormt met andere stoffen grotere moleculen (mercaptanen).

VERBINDING	LUCHT VAN...	WAARNEMINGSDREMPEL (ng/L)
H <sub>2</sub> S	Rotte eieren	0,5
Carbonyl sulfide	Ether	3,0
Methyl mercaptaan	Stilstaand water	1,5
Ethyl mercaptaan	Uien	1,1
Dimethyl sulfide	Kweepeer, truffel	10,0
Methionol	Gekookte kool	1200,0
Diethyl sulfide	Ether	0,9
Dimethyl sulfide	Kweepeer, asperges	15,0
Diethyl sulfide	Knoflook, rubber	4,3

De stoffen met de laagste waarnemingsdrempel ruik je het eerst. Duitsers noemen deze geuren B $\ddot{o}$ ckser, de rest van de wereld spreekt van reductieve geuren.

## Wat gebeurt als je H<sub>2</sub>S niet voorkomt en verwijdert

Let op:

De geuren in de vorige dia kunnen:

- Lang niet allemaal behandeld worden met koper
- Ook na enige tijd op fles ontstaan ("Lagerb $\ddot{o}$ ckser")  
Uit H<sub>2</sub>S die niet werd opgemerkt, terwijl een flesafsluiting werd gebruikt met een zeer lage zuurstofdoorlaatbaarheid

## SAMENVATTING

### H<sub>2</sub>S – probleem tegenwoordig eigenlijk geen probleem meer

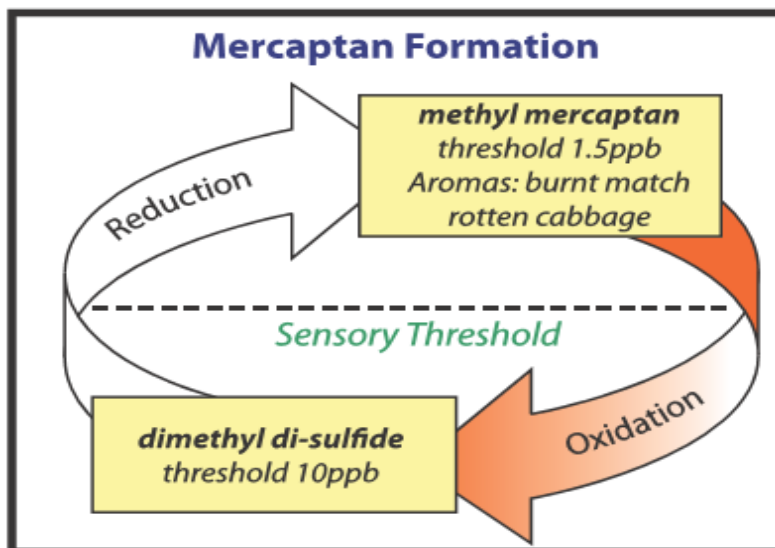
- Bij tijdig gistvoeding geven
- Bij tijdig afhevelen van depot (wit)
- Bij correcte behandeling van rode wijn
- Als op tijd wordt ingegrepen met koper (bijvoorbeeld Kupzit)
- En uiteraard ook niet, als  
Niet op het laatst nog met zwavel gespoten wordt in de wijngaard  
Voorzichtig wordt omgesprongen met zwavelwieken in wijnvaten  
**Vooraf: Als gaaf fruit wordt gebruikt (voedingrijk)**

Deze presentatie is vanaf 21/5/2018 te vinden op [www.rubinus.nl](http://www.rubinus.nl)

Troubleshooting wijn maken: Sulfiden - ©Siem Zwaard 2018 sheet 25

## Toegift flesafsluitingen

Voorbeeld mercaptaanvorming – reductie in zuurstofarm milieu

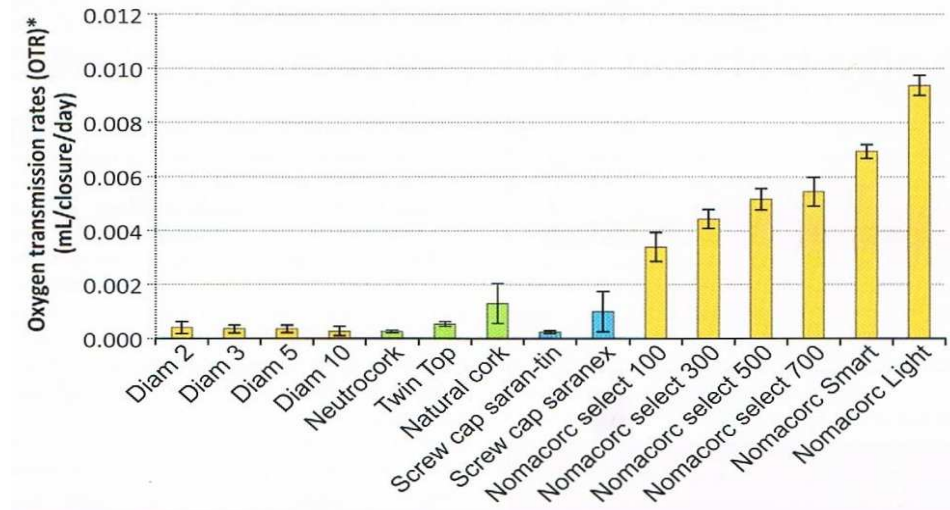


Bron: ETS Labs, 2011

Troubleshooting wijn maken: Sulfiden - ©Siem Zwaard 2018 sheet 26

## Toegift flesafsluitingen

### Zuurstof doorlaatbaarheid (Oxygen Transfer Rate) flesafsluitingen



Bron: Practical Winery & Vinyard Journal, 2015