

Labo-analysen door Klug

Door Siem Zwaard

Op verzoek van het bestuur van de Wijnbouwers der Lage Landen geef ik in de tabel hieronder een uitleg van de gebruikte terminologie en waar nodig van de betekenis van de gevonden waarden. Aan een summiere uitleg van de werking van sulfiet ontkomen we daarbij niet. En ook niet aan een kleine tabel van de relatie tussen de pH en hoeveel vrij sulfiet nodig is voor een beschermende werking (ja, die hangen samen). Tot slot bespreek ik twee echte praktijkvoorbeelden van meetrapporten.

1 Het Klug-rapport uitgelegd en toegelicht

Gesamtalkohol	Potentieel alcohol: De hoeveelheid alcohol (lees: ethanol) die zou zijn gevormd als alle suikers waren omgezet in alcohol. Kan uitgedrukt worden in gram per liter (g/l) of in volumeprocenten (% vol).
Vorhandener Alkohol	Aanwezig alcohol: De feitelijk gevormde hoeveelheid alcohol (lees: ethanol). Kan worden uitgedrukt in gram per liter (g/l) of in volumeprocenten (% vol). De waarde is altijd kleiner is dan van het potentieel alcohol (Gesamtalkohol): Er blijft altijd wel wat onvergiste restsuiker over na de gisting.
Gesamtextrakt	Totaalextract: De hoeveelheid vaste stof die overblijft als alle vloeistof (water en alcohol) verdampt is. Het totaalextract omvat hoofdzakelijk restsuikers, zuren en polyfenolen zoals anthocyanen (kleurstoffen) en tannines. De waarde wordt uitgedrukt in gram per liter (g/l). De betekenis van deze parameter is als volgt: Het totaalextract geeft een indicatie van de hoeveelheid "body" die een wijn heeft. Die wordt ook bepaald door andere stoffen, daarom een indicatie. Droge witte wijn heeft meestal minder totaalextract, omdat die minder polyfenolen bevat: Voornamelijk anthocyanen (kleurstoffen) en tannines.
Zuckerfreier Extrakt	Het totaalextract minus de restsuikers. De waarde wordt uitgedrukt in gram per liter (g/l) en is uiteraard altijd lager dan het totaalextract.
Zucker vor Inv.	Suiker voor inversie. Sacharose of sucrose (andere benamingen: kristalsuiker, tafelsuiker of gewoon suiker) bestaat uit een deel glucose en een deel fructose. Sacharose (in het Engels met twee c's) kan chemisch worden omgezet in losse moleculen glucose en fructose in 1:1 verhouding. Voor suikerhoudende oplossingen zoals softdrinks en sommige vruchtenwijnen is de inversie relevant, want de Brix-waarde (of Oechsle) van geïnverteerde sacharose-oplossing is 5% lager dan die van een niet-geïnverteerde sacharose-oplossing. Bij wijn maken is de situatie anders door de aanwezigheid van zuren, die de inversie bevorderen. De betekenis van deze parameter voor wijn is daarom zeer gering.
Zucker nach Inv.	Suiker na inversie. Je zult bij wijnanalyses altijd eenzelfde waarde aantreffen als voor de inversie, omdat sacharose door de aanwezigheid van zuren altijd in geïnverteerde vorm voorkomt. Voor een wijnanalyse is Zucker vor Inversion en nach Inversion daarom niet van belang. Een laboratorium waar allerlei dranken worden geanalyseerd, zal standaard de suiker voor en na inversie meten, respectievelijk berekenen. Ook van deze parameter is de betekenis voor wijn zeer gering. Meer informatie: Zie bijvoorbeeld https://wiki.anton-paar.com/de-de/zuckerinversion

Gesamtsäure ber. als Weinsäure	Totaalzuur berekend als wijnsteenzuur (of in equivalenten wijnsteenzuur). Ook wel genoemd titreerbaar zuur of titrable acid (TA). Het totaalzuur heet ook wel het zuurgehalte (de pH is dan de zuurgraad). Wordt uitgedrukt in gram per liter (g/l). De betekenis is betrekkelijk, belangrijker is de PH. DE verhouding tussen de zuren tijdens de rijping van druiven is wél van belang (appelzuur neemt af, wijnsteenzuur blijft lang zijn niveau houden).
pH-Wert	pH. De pH is kortweg het getal dat uitdrukt hoeveel waterstofionen uit de zuren zijn vrijgemaakt (gedissocieerd). De pH heet ook wel zuurgraad (het totaalzuur is dan het zuurgehalte). Omdat dat per zuur verschilt, kan uit de pH niet het totaalzuur worden uitgerekend, of andersom. De betekenis van de pH voor wijn is groot: Het bepaalt hoeveel vrij sulfiet nodig is voor de bescherming van de wijn. En de pH bepaalt uiteindelijk hoe zuur een wijn smaakt (het zijn de H^+-ionen die actief zijn, en niet de zuren die voor een deel ongesplitst zijn). De pH heeft bovendien een sterke invloed op het al dan niet vlot verlopen van een malo: Een lage pH maakt het lastiger. En tenslotte is de pH van belang bij koudestabilisatie: Bij een pH lager dan 3,65 daalt de pH bij koudestabilisatie (wijn zuurder, ook al slaan wijnsteenzuurkristallen neer); bij een pH boven 3,65 stijgt de pH juist bij koudestabilisatie.
Freie SO2	Vrij SO_2. Eigenlijk een onjuiste benaming voor HSO_3^-. Ofwel vrij sulfiet, wat de Duitsers ook wel Schwefel noemen. Het negatief geladen ion (molecuuldeel) HSO_3^- vormt samen met het positief geladen ion H^+ het molecuul H_2SO_3. (zwaveligzuur, accent op "ig", een zwak zuur, broertje van het sterke zuur H_2SO_4 ofwel zwavelzuur). Uit het HSO_3^- -ion kan het gas SO_2 gevormd worden, dat moleculair SO_2 wordt genoemd. Dit molecuul is in staat zuurstof te binden en micro-organismen onschadelijk te maken. Als we het dus hebben over de bescherming door sulfiet tegen oxidatie en micro-organismen, hebben we het altijd over moleculair SO_2. Hoeveel moleculair SO_2 ontstaat uit vrij sulfiet, is afhankelijk van de pH. Bij een bepaalde hoeveelheid vrij sulfiet ontstaat meer moleculair SO_2 naarmate de pH lager is. Ofwel hoe hoger de pH, hoe meer vrij sulfiet nodig is voor de beschermende werking. Meting van de hoeveelheid vrij sulfiet is dus zinloos als je niet ook de pH weet. De relatie tussen pH en benodigd vrij sulfiet is te berekenen of uit tabellen te halen (zie laatste deel van deze uitleg).
Freie SO2 (incl. Reduktone)	Vrij sulfiet inclusief dat deel dat gebonden is aan reductonen. Zie Reduktone. Het is het vrij sulfiet exclusief reductonen, dat zijn beschermende werk doet door de vorming mogelijk te maken van moleculair SO_2 (hoeveel: onder invloed van de pH, zie hierboven).
Gesamte SO2	Totaal sulfiet. Sulfiet komt in wijn voor in drie vormen: Vrij sulfiet, gebonden sulfiet en los-gebonden sulfiet. Gebonden sulfiet is sulfiet dat gehecht is aan, of gereageerd heeft met, stoffen waaraan het blijvend gebonden is. Die doen verder niet meer mee met de bescherming van wijn.

	Los-gebonden sulfiet kan nog wel meedoen, omdat de verbinding niet vast is. Het aan bepaalde stoffen gebonden sulfiet kan daarvan loskomen en alsnog zijn beschermende werk doen door de vorming van moleculair SO₂ mogelijk te maken, afhankelijk van de pH (zie hierboven). Het actief worden van los-gebonden sulfiet heet bufferwerking. De optelsom van vrij sulfiet en gebonden sulfiet is het totaal sulfiet. Het totaalsulfiet is aan wettelijke maxima gebonden. Zie https://www.kvnw.nl/activiteiten/wijnetiket/maximumgehalte-sulfiet-in-wijn
Reduktone	Reductonen (Engels: Reductones of reductants). Dat zijn stoffen, die "reducerend" werken (in tegenstelling tot oxiderende stoffen). Als je het vrij sulfiet meet volgens de Ripper-methode met een jodiumoplossing zoals Klug doet, meet je eigenlijk hoeveel jodium gebonden wordt. Dat zou een maat zijn voor de hoeveelheid vrij sulfiet die aanwezig is. Dat zou kloppen, als aan het gebonden jodium alleen vrij sulfiet gebonden was. Maar aan het jodium zijn ook andere stoffen gebonden, zoals ascorbinezuur (vitamine C, dat soms als antioxidant wordt gebruikt) en vooral ook aceetaldehyde. Dat is een tussenproduct is bij de omzetting van suiker naar ethanol of de omzetting van ethanol naar azijnzuur. Die verbindingen van vrij sulfiet met aceetaldehyde en ascorbinezuur (er zijn er meer) worden reductonen genoemd. Die moet je verdisconteren in je meting van vrij sulfiet. Anders weet je niet hoeveel vrij sulfiet er echt is.
Rel. Dichte	Relatieve dichtheid. Dat is de dichtheid ten opzichte van water. Ofwel de soortelijke massa. Een vloeistof met een Oechsle van 80 heeft ten opzichte van water een relatieve dichtheid van 1,080 (gemeten bij 1 Bar atmosferische druk en 20 °C). Alcohol is lichter dan water, dus een relatieve dichtheid, die lager is dan 1, duidt op aanwezigheid van lichtere stoffen, zoals ethanol. Als je vanuit de relatieve dichtheid het alcoholgehalte wilt berekenen of schatten, moeten echter ook die stoffen gemeten worden, die de relatieve dichtheid verhogen (zwaardere zijn dan water), zoals met name zuren, suikers en polyfenolen. Dat is lastig en daarom wordt het alcoholgehalte (zie Gesamtalkohol) doorgaans gemeten met een chemische reactie.
Äpfelsäure	Appelzuur. Merk op dat de wijze van meten zuren vaak chemisch is (met enzymen). De waarde in de analyse door Klug wordt niet uitgedrukt in equivalenten wijnsteenzuur, maar in het aantal grammen van dat zuur per liter. Het totaalzuur (optelsom van alle zuren) wél. Omdat niet elk zuur evenveel weegt als wijnsteenzuur (kleinere of grotere moleculen) is er verschil tussen het totaalzuur en de optelsom van alle afzonderlijk gemeten zuren.
Milchsäure	Melkzuur. Als dit aanwezig is, heeft meestal een malo plaatsgevonden. Soms is er dan in het geheel geen appelzuur meer aanwezig. Voor nadere uitleg zie ook Äpfelsäure hierboven.
Weinsäure	Wijnsteenzuur, door sommigen liever wijnzuur genoemd. Voor nadere uitleg zie ook Äpfelsäure hierboven.
Flüchtige Säure	Vluchtige zuren. Dat komt neer op vooral azijnzuur. Azijnzuur is aan een wettelijk maximum gebonden: 1,2 gram per liter. Hinderlijk ruiken doet het al vanaf 0,7 gram per liter. Wijn helemaal zonder vluchtig zuur schijnt overigens niet fijn te smaken. Goede waarden liggen ongeveer tussen 0,2 en 0,5 gram per

	liter. Doorgaans wordt er ook ethylacetaat toe gerekend. Dat is een ester (alcohol-zuur-verbinding) van azijnzuur en ethanol (een alcohol met twee C-atomen). Ethylacetaat ruikt naar velpon of nagellakremover (wat meestal aceton is, de ester van azijnzuur en methanol, een alcohol met één C-atoom, dat in wijn normaliter niet voor komt).
Glucose	De hoeveelheid gemeten glucose (deel van de restsuiker).
Fructose	De hoeveelheid gemeten fructose (deel van de restsuiker). De meeste gisten verteren glucose gemakkelijker dan fructose. Dus restsuiker bestaat vaak vooral uit fructose.
Restsuiker (niet in rapport)	Als je de gemeten glucose en fructose bij elkaar optelt, heb je het gehalte restsuiker. Een stille wijn wordt droog genoemd, als het restsuikergehalte niet meer is dan 4 g/L (sommigen melden 5 g).

2 Tabel samenhang pH en benodigd vrij sulfiet

Wijn is goed beschermd, als die voldoende moleculair SO₂ bevat (zie hierboven: Freie SO₂).

Voor witte wijn wordt algemeen als norm 0,8 gram per liter aangehouden. Omdat rode wijn met tannines (werken oxidatie tegen) beter beschermd is, wordt daarvoor algemeen 0,6 gram per liter aangehouden.

Voor hobby-wijnmakers houden we veiligheidshalve 0,8 gram per liter aan. In dat geval is de relatie tussen pH en minimaal benodigd vrij sulfiet:

pH	3.0	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	4.0
Vrij sulfiet (mg/L)	13	17	21	26	33	41	51	64	81	102	128

Merk op, dat bij een hoge pH meer vrij sulfiet nodig is. Bijgevolg kan het totaalsulfiet de wettelijk toegestane hoeveelheid overschrijden. Voor biologische wijn ligt dat maximum overigens toch lager dan voor gangbaar gemaakte wijn.

Houd er bovendien rekening mee, dat hevelen, filteren, bottelen en flesrijping (in relatie tot de flesafsluiting) ook zuurstofcontact met zich meebrengen; en dat daarom ook meer sulfiet moet worden toegevoegd dan voor het behoud van de wijn alleen.

Wie in Excel wil uitrekenen hoeveel sulfiet moet worden toegevoegd, nadat in een laboratorium is aangegeven hoeveel vrij sulfiet de wijn al heeft, verwijs ik naar <https://www.rubinus.nl/toolbox.html> (Klik daar op Sulfietcalculator en KDS toevoegen).

3 Praktijkvoorbeeld met witte wijn

Het labrapport geeft aan:

Parameter	Waarde	Eenh	Opmerkingen
Gesamtalkohol	104,5	g/L	
Gesamtalkohol	13,23	%	
Vorhandener Alkohol	104,2	g/L	
Vorh. Alkohol	13,2	%	Voor witte wijn voor veel mensen aan de hoge kant (de bedoeling?), maar voor witte Bourgogne niet ongebruikelijk. Een smaakkwestie dus en het alcoholgehalte moet passen bij de wijn. Daarvoor is een labanalyse alleen ontoereikend.
Gesamtextrakt	23,3	g/L	Normale waarde voor witte wijn.
Zuckerfreier Extrakt	22,8	g/L	Verskil met Gesamtextrakt is precies restsuiker (zie Glucose en Fructose).
Zucker vor Inv.	0,5	g/L	Niet relevant.
Zucker nach Inv.	0,5	g/L	Niet relevant.
Gesamtsäure ber. Als Weinsäure	6,6	g/L	Voor witte wijn normale waarde. Sommigen zullen dit te hoog vinden, maar kijk naar de pH.
pH-Wert	3.35		Prima waarde voor witte wijn, voor sommigen misschien juist niet zuur genoeg.
Freie SO ₂	32	mg/L	Past goed bij de pH, zie tabel pH/vrij SO ₂
Freie SO ₂ (incl Reduktone)	32	mg/L	
Gesamte SO ₂	111	mg/L	Ruim binnen wettelijk maximum (200 mg/L voor droge wijn)
Reduktone	0	mg/L	Opmerkelijk laag, maar geen gevolgen
Rel. Dichte	0,9918		
Äpfelsäure	3,6	g/L	Normaal gehalte voor witte wijn die geen malo heeft ondergaan. Misschien iets aan de hoge kant, wat op een voortijdige oogst kan duiden. Maar dat heeft voor de pH kennelijk geen gevolgen gehad.
Milchsäure	0	g/L	Inderdaad geen malo, want er is geen appelzuur omgezet in melkzuur (dat van nature niet voorkomt in druiven)
Flüchtige Säure	0,47	g/L	Netjes gewerkt: Geen oxidatie > azijnzuur. Een beetje ontstaat altijd. Ideaal is 0,2 of daaromtrent, maar dat wordt meestal niet gehaald.
Weinsäure	2,1	g/L	Normaal, wellicht iets aan de lage kant. Omdat de wijn redelijk wat appelzuur heeft, zal de wijn ondanks het relatief hoge alcoholgehalte fris smaken.
Glucose	0,4	g/L	De wijn zal droog zijn, maar misschien niet beendroog. Er is een risico van nagisting of groei van micro-organismen die van restsuiker profiteren.
Fructose	0,1	g/L	Opvallend: Lager dan rest-glucose. Te danken aan gistras?

Voor het beoordelen van een wijn dient een lab-analyse dient ondersteunend te zijn voor de organoleptische beoordeling, en niet andersom. Niettemin kan een wijn al gediskwalificeerd worden op basis van bepaalde te hoge waarden alleen, zoals totaalsulfiet en vluchtige zuren.

4 Praktijkvoorbeeld met rode wijn

Het labrapport geeft aan:

Parameter	Waarde	Eenh	Opmerkingen
Gesamtalkohol	113,6	g/L	
Gesamtalkohol	14,39	%	Het minieme verschil tussen potentieel en bereikt alcohol wijst op bijna volledige vergisting van de suikers.
Vorhandener Alkohol	113,5	g/L	
Vorh. Alkohol	14,38	%	Aan de hoge kant, vooral tegenwoordig. De bedoeling, of te veel suiker toegevoegd na verkeerd gebruik van een Oechsletabel?
Gesamtextrakt	30,5	g/L	Voor rode wijn normale waarde (vergelijk witte wijn).
Zuckerfreier Extrakt	30,3	g/L	Ook hier zie je de bijna volledige vergisting van suikers.
Zucker vor Inv.	0,3	g/L	Niet relevant.
Zucker nach Inv.	0,3	g/L	Niet relevant.
Gesamtsäure ber. Als Weinsäure	5,2	g/L	Voor rode wijn een normale waarde, maar dat zegt niet alles.
pH-Wert	3.63		Aan de hoge kant, want 3,7 is al zo ongeveer het maximale voor rood. Zeker ook met het oog op het benodigd sulfiet.
Freie SO ₂	11	mg/L	Te laag. Bij deze pH is minstens 64 mg/L vrij sulfiet nodig. Maar ruimte genoeg voor aanvulling voordat het maximum toegestane totaalsulfiet is bereikt.
Freie SO ₂ (incl Reduktone)	22	mg/L	
Gesamte SO ₂	66	mg/L	Ruim binnen maximum van 150 mg/L
Reduktone	11	mg/L	Inderdaad geldt ook hier weer: Rode wijn bevat doorgaans meer reductonen dan witte. Zal wel komen omdat bij hoge alcoholgehaltes vaak ook veel aldehyden gevormd worden.
Rel. Dichte	0,9933		
Äpfelsäure	0,1	g/L	Laag. Er zal een malo geweest zijn.
Milchsäure	1,5	g/L	Inderdaad was er een malo. Als dit ook laag was zou er te weinig appelzuur bij de oogst zijn geweest, en dus te laat zijn geoogst. Misschien achteraf toch geen malo nodig, gezien de toch relatief hoge eind-pH.
Flüchtige Säure	0,55	g/L	Aan de hoge kant, maar qua smaak vast niet storend. Proeven moet uitwijzen of dat klopt.
Weinsäure	2,0	g/L	Aan de lage kant. Uit de pH is totaalzuur niet te berekenen, en andersom, maar deze waarde is niet onverwacht laag bij deze pH.
Glucose	0,0	g/L	De wijn zal beendroog zijn. Proeven is nodig of dit klopt of dit storend is.
Fructose	0,2	g/L	Normaal: Meer fructose dan glucose.

Net als bij het eerste praktijkvoorbeeld geldt ook hier, dat proeven van de wijn ondersteund moet worden door de laboratoriumanalyse. En niet andersom. Maar het kan je wel op het spoor zetten van zaken die voortaan wellicht anders of beter kunnen.