

Wir begleiten  
Ihre erfolgreiche  
Getränkeherstellung

Fruchtsaft- und  
Weintechnologie

**SCHLISSMANN**   
**SCHWÄBISCH HALL**

☎ 0791 97191-0 • 📠 0791 97191-25

✉ service@c-schliemann.de

🌐 www.c-schliemann.de

## Böckser: Ursachen, Vorbeugung und Beseitigung mit Kupfersulfat

Stand 10\_2023

Seite 1 von 4

### Entstehung von Böcksern

Die primäre Ursache von Böcksern in Weinen ist die Bildung von Schwefelwasserstoff  $H_2S$  aus Sulfat durch Hefen während der Gärung. Dieser Vorgang läuft bei jeder Gärung ab und dient der Hefe zur Synthese schwefelhaltiger Aminosäuren, z.B. Cystein.

Gärt die Hefe in einem schlecht mit für sie wichtigen Nährstoffen versorgten Most, kann dieser Mechanismus gestört sein und die Hefe scheidet den für sie giftigen Stoff  $H_2S$  aus. Eine weitere potentielle Schwefelquelle für die  $H_2S$ -Bildung ist elementarer Schwefel welcher von einer Netzschwefelbehandlung der Trauben oder vom Fasseinbrand her rühren kann.

### Maßnahmen vor und während der Gärung

...Oder „Den verhinderten Böckser muss man im Wein nicht beseitigen.“

Die beste Voraussetzung für eine fehlerfreie Gärung ist physiologisch reifes und gesundes Lesegut. Bei der obligatorischen Mostvorklärung sollte ein Wert zwischen 80-150 NTU, bei mehr als 25% Fäulnis unter 80 NTU angestrebt werden. Eine weitere Grundvoraussetzung der Böckservermeidung ist eine vitale Hefe. Essentiell ist eine ausreichende Versorgung der gärenden Hefe mit für sie verwertbarem Stickstoff. Bei NOPA-Werten (einem Maß für hefeverfügbaren, organischen Stickstoff) unter 160 mg/l sollte die Hefe durch Zugabe komplexer Nährstoffpräparate, z.B. **ANCHOR NOURISH** unterstützt werden. Eine alleinige Zugabe der anorganischen Stickstoffquellen **Diammoniumphosphat (DAP)** und/oder **Ammoniumsulfat (DAS)** genügt erfahrungsgemäß den Ansprüchen der Hefe nicht. Durch Veränderungen des Klimas und der Bewirtschaftungsmethoden steht den Hefen deutlich weniger Stickstoff im Most zur Verfügung wie noch vor wenigen Jahrzehnten. Die Supplementierung sollte sich dabei in erster Linie auf die ersten beiden Drittel der Gärung konzentrieren.

Wird bei der Gärung die Bildung von Schwefelwasserstoff bemerkt, schafft eine Zugabe von Nährstoff innerhalb von Stunden Abhilfe. Zur reinen Böckserbeseitigung in einer ansonsten problemlos verlaufenden Gärung reicht im Allgemeinen hier auch die Zugabe anorganischen Stickstoffes (**DAP**). Da Ammoniumsulfat der Hefe als Schwefelquelle dienen kann, sollte dessen Zusatz hier unterbleiben.

In dieser Phase der Gärung kann eine Belüftung hilfreich sein, sollte aber wohl überlegt sein:

Der so eingebrachte Sauerstoff kann der Hefe zwar eine weitere Vermehrung ermöglichen, bei gleichbleibendem Stickstoffangebot wird der Stress der einzelnen Zelle jedoch verschärft, was dann zu einer erhöhten Bildung von  $H_2S$  führt.

Ebenso kontraproduktiv ist die Zugabe von Kupfer zur Gärung, da die Hefezellen das Kupfer aufnehmen, und seine Wirkung als Enzymgift einer weiteren Böckserbildung Vorschub leistet.

### Schwefelwasserstoff

Böckser im frühen Stadium nach der Gärung können in erster Linie auf  $H_2S$  zurückgeführt werden. Der Geruchsschwellenwert beträgt 1-2  $\mu g/l$  und ist aufgrund seines deutlichen Geruchs nach faulen Eiern leicht zu identifizieren.

$H_2S$  kann mit  $SO_2$  zu elementarem Schwefel und Wasser reagieren. Dies erklärt, warum leichte Böckser beim ersten Schwefeln des Jungweines verschwinden können.

Eine weitere Möglichkeit ist die Reaktion mit Sauerstoff zu Wasser und elementarem Schwefel, wie sie beim traditionellen Umpumpen mit Luftzufuhr unterschiedlicher Intensität abläuft. Diese Möglichkeit der Böckserbehandlung sollte allerdings Rotweinen vorbehalten bleiben, da es bei Weißweinen zu deutlichen Schäden des Aromas führen kann. Weiterhin lässt sich  $H_2S$  durch Zugabe von Kupfersalzen als Kupfersulfid ausfällen.

Die für diesen Zweck zugelassenen Kupferverbindungen sind Kupfersulfat und Kupfercitrat.

Bei stark böcksernden Jungweinen, insbesondere wenn ein hohes Hefegeläger vorhanden ist und dieses auch noch stärker böcksert als der Wein darüber, ist ein früher Abstich obligatorisch.

### **Mercaptane /Thiole:**

Bleibt der H<sub>2</sub>S-Böckser unbehandelt, reagiert Schwefelwasserstoff innerhalb weniger Wochen mit Alkoholen weiter zu Thiolen, die auch Mercaptane genannt werden.

Dabei wird die OH-Gruppe der Alkohole durch eine SH-Gruppe ersetzt. In böcksernden Weinen sind das insbesondere zwei Verbindungen:

- Methylmercaptan CH<sub>3</sub>-SH, das nach verbranntem Gummi, faulem Gemüse und Knoblauch riecht, und
- Ethylmercaptan, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-SH mit einem Geruch nach verfaulten Zwiebeln.

Beim Methylmercaptan beträgt der Geruchsschwellenwert 0,2µg/l.

Mercaptane, bzw. Thiole reagieren mit Kupferionen über ihre SH-Gruppe ähnlich dem Schwefelwasserstoff, nur deutlich langsamer.

Nun gibt es aber auch Thiole, die das Weinaroma positiv beeinflussen oder gar entscheidend prägen, aber auch mit Kupferionen reagieren. Diese Tatsache macht die Beseitigung von Böcksern in Weinen aus vollreifem Lesegut der Rebsorte Sauvignon blanc zu einer ausgesprochen diffizilen Angelegenheit. In geringerem Maße trifft das auch auf Cabernet Sauvignon und Scheurebe zu. Sauvignon blanc-Weine mit einer eher „grünen“ Aromatik sind weniger empfindlich, da deren Aroma hauptsächlich aus Methoxypyrazinen besteht.

### **Sulfide**

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, dass in Weinen auch Sulfide enthalten sind, bei denen die Alkylreste über eine einfache S-Brücke gebunden sind (z.B. Dimethylsulfid CH<sub>3</sub>-S-CH<sub>3</sub>). In höheren Konzentrationen können diese Substanzen Gerüche nach gekochtem Kohl verursachen, in geringen Konzentrationen sind sie Bestandteil des Aromas einiger Rebsorten. Da sich Sulfide durch übliche Behandlungen nicht entfernen lassen und auch nicht im Zusammenhang mit der Bildung von H<sub>2</sub>S zu stehen scheinen, bleibt diese Stoffgruppe hier außen vor.

### **Disulfide**

Unterbleibt die Behandlung eines Mercaptan-Böckser, bilden sich mit der Zeit durch eine oxidative Reaktion aus den Thiolen sogenannte Disulfide. Dabei verbinden sich zwei Mercaptane, indem Wasserstoff von den SH-Gruppen abgespalten wird und die beiden Alkylreste über eine S-S-Brücke verbunden sind. Als Beispiel sei das Dimethyldisulfid CH<sub>3</sub>-S-S-CH<sub>3</sub>, genannt, gebildet aus zwei Molekülen Methylmercaptan. Da bei diesen Molekülen keine SH-Gruppe vorliegt, ist keine Reaktion

mit Kupferionen möglich. Auch Disulfide verursachen üble Gerüche, ähnlich denen der Mercaptane.

Allerdings beträgt der Geruchsschwellenwert der Disulfide 10-12 µg/l, liegt also deutlich höher als bei Schwefelwasserstoff und den Mercaptanen.

Wenn ein Mercaptan-Böckser durch Belüften behandelt wird, werden durch die Oxidation Disulfide gebildet, und der Böckser kann verschwinden oder mildert sich ab. Aus zwei Gründen ist diese Strategie aber nicht empfehlenswert:

- Erstens ist die oxidative Bildung von Disulfiden reversibel, Mercaptane können sich also wieder aus den Disulfiden bilden.
- Zweitens sind Disulfide sehr schwer aus dem Wein zu entfernen, wenn die Belüftung zu keinem vollständigen Erfolg führt. Wie bereits ausgeführt, ist die Behandlung mit Kupfer wirkungslos. Die Praxis spricht in diesem Fall von einem verhockten Böckser.

Daher sollte die Bildung von Disulfiden unter allen Umständen verhindert werden.

### **Mercaptane-Disulfide-Lagerböckser**

Betrachtet man die Zusammenhänge der Entwicklungsstufen von Böcksern, wird klar, dass die traditionelle Methode der Böckserbeseitigung durch Belüften nur in den ersten Wochen nach der Gärung nachhaltig zum Ziel führt. Werden die dann gebildeten Mercaptane nicht mit Kupfersalzen beseitigt, bilden sich nach einiger Zeit Disulfide. Sobald der Böckser dieses Stadium erreicht, und die Kupferbehandlung keine Wirkung mehr zeigt, bleibt noch die Möglichkeit, die Disulfide durch Zugabe von Ascorbinsäure zu Mercaptanen zu reduzieren, und diese dann mit Kupfer zu entfernen.

Da Kupfer aber wie alle Schwermetalle oxidative Reaktion in Wein katalysiert, ist bei diesem Vorgehen aufgrund der Anwesenheit der Ascorbinsäure äußerste Sorgfalt nötig. Weiter gilt es zu beachten, dass die Reduzierung der Disulfide sich über mehrere Wochen hinzieht, und auch nicht immer zum Erfolg führt.

Liegen Disulfide in Konzentration vor, die unterhalb des Geruchsschwellenwertes liegen und werden solche Weine abgefüllt, kann es durch die bereits beschriebene Reduzierung zu Mercaptanen Wochen nach der Abfüllung zum Auftreten eines Böckser kommen, insbesondere dann wenn vor der Flaschenfüllung größere Schwefelgaben oder ein Zusatz von Ascorbinsäure erfolgten. Man hat also eine tickende Zeitbombe im abgefüllten Wein.

### Böckser-Behandlung mit Kupfersulfat

Aufgrund der gezeigten Zusammenhänge erfordert die erfolgreiche Behandlung eines Böckzers zuerst eine Analyse der genauen Ursache des Fehlers.

Daher ist ein exakter Vorversuch unerlässlich, um die optimale Behandlungsstrategie zu finden. Lässt sich der Böckser kurz nach der Gärung durch Ausschütteln der Probe restlos beseitigen, ist Belüftung das Mittel der Wahl, da Schwefelwasserstoff die Ursache ist.

Haben sich bereits Mercaptane gebildet, muss durch einen Vorversuch mit Kupfersulfat-Zugabe die nötige Dosagemenge ermittelt werden.

Prinzipiell ist auch der Einsatz von Kupfercitrat möglich,

aber da dieses Kupfersalz nur als Granulat mit einem Gehalt an Kupfercitrat von 2% erhältlich ist, sind Vorversuche mit diesem Präparat schwierig durchzuführen.

**Kupfersulfat**, genauer Kupfersulfat-Pentahydrat enthält 25,5% Kupferanteil. In Wein dürfen maximal 1 mg/l Kupfer enthalten sein, bei mehr als 0,5 mg/l besteht die Gefahr einer Kupfertrübung. Das bedeutet für den Vorversuch, dass ein Zusatz von Kupfersulfat bis zu 0,2g/hl bezüglich der Trübungsgefahr unbedenklich sind. Die höchstzulässige Zugabemenge für Kupfersulfat beträgt 1 g/hl. Es dürfen nur Fehler beseitigt werden, eine vorbeugende Behandlung ist unzulässig.

### Praktische Durchführung der Vorprobe zur Ermittlung der Art des Böckzers

Benötigt werden folgende Stammlösungen:

Lösung 1: Kupfersulfat 0,1% (1g/l)

Lösung 2: Kupfersulfat 1% (10g/l)

Lösung 3: Ascorbinsäure 1% (10g/l)

Hinweise:

Lösung 3 ist nur 1 Tag haltbar und muss daher jeweils frisch angesetzt werden.

Lösung 1 kann durch Verdünnung 1:10 aus Lösung 2 hergestellt werden.

Die Zugabemengen der Stammlösungen beziehen sich auf **50ml Probenvolumen**.

Auswertung nach 5 Minuten				
Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Auswertung Art des Böckzers
	0,2ml Lösung 1	1ml Lösung 2	1 ml Lösung 2 1ml Lösung 3	
Null-probe	Sauber	Sauber	Sauber	H <sub>2</sub> S (1)
	Nur leicht besser	Sauber	Sauber	H <sub>2</sub> S und Mercaptane (2)
Referenz	Keine Veränderung	Sauber	Sauber	Mercaptane (3)
	Keine Veränderung	Keine Veränderung	Sauber	Disulfide (4)
	Keine Veränderung	Keine Veränderung	Keine Veränderung	Dimethylsulfid (5)

**Hinweis:** Aufgrund der hohen Zugaben an Kupfer sollten die Proben **nur geruchlich** beurteilt werden.

Anhand der Auswertung dieses Vorversuchs kann nun die Behandlung des Böckzers gezielt angegangen werden:

In den Fällen (4) und (5), d.h. wenn der Böckser durch Disulfide oder Sulfide verursacht wird, sollte ein Fachlabor hinzugezogen werden.

(1): Wie bereits ausgeführt wurde, ist eine Belüftung nur anzuraten, wenn sicher ist, dass noch keine Mercaptane gebildet wurden.

Wird der Böckser teilweise (2) oder ganz (3) durch Mercaptane verursacht, sollte die Behandlung durch Zugabe von Kupfer geschehen. Für die korrekte Dosierung des **Kupfersulfats** ist nachfolgend beschriebener weiterer Vorversuch nötig.

### Bestimmung der nötigen Zugabe von Kupfersulfat

Als Kupfer-Stammlösung wird hierbei Lösung 1 (s.o.) benutzt. Diese wird mittels einer 1ml-Messpipette mit entsprechend feiner Teilung dem **Probenvolumen von 100ml** zugegeben. Bei dieser Arbeitsweise entsprechen folglich 0,1 ml Zugabe zu 100ml Wein im Vorversuch der Behandlung mit 0,1g/hl kristallinem Kupfersulfat-Pentahydrat im Tank.

Praktisch pipettiert man nun einer Reihe von Proben des betreffenden Weines in verschließbaren 100ml-Mischzylindern aufsteigend 0,1ml, 0,2ml, usw. der Lösung 1 zu. Bei geringer Ausprägung des Böckzers kann auch mit Zwischenschritten gearbeitet werden. Da die Reaktionsgeschwindigkeit der Kupferionen mit den Mercaptanen deutlich

langsamer ist als mit  $H_2S$ , sollte man die Proben erst am Tag nach der Zugabe sensorisch prüfen, da sonst zu hohe Kupfermengen ermittelt werden. Um den Einfluss des Luftsauerstoffs auf den Vorversuch auszuschließen, sollten die Proben für die Reaktionszeit über Nacht dicht verschlossen werden.

Selbstverständlich wird bei der sensorischen Auswertung des Vorversuchs mit der Probe begonnen, die den höchsten Zusatz an Kupfersulfat erhielt und dann rückwärts probiert.

Man wird immer bestrebt sein, die geringste nötige Zugabemenge zu ermitteln. Vor allem natürlich bei Weinen, deren Aroma Thiole enthält, um dessen Schädigung durch die Behandlung zu minimieren. Sollten Behandlungen mit mehr als 0,2 g/hl Kupfersulfat nötig sein, ist es ratsam, nach der Behandlung den Kupfergehalt des Weines zu kontrollieren, um erforderlichenfalls den Wert unter die Grenze von 0,5 mg/l zu verringern. Auch unter diesem Aspekt ist eine möglichst frühe Behandlung von Böcksern ratsam, da dann noch vorhandene Feinhefe einen Großteil des überschüssigen Kupfers absorbieren kann.

Im Wein verbleibende Restmengen an Kupfer sollten unter mehreren Aspekten betrachtet werden:

Ein „Restkupferdepot“ kann die bei der Reduzierung eventuell doch noch vorhandener Disulfide entstehenden Mercaptane abbinden.

Dagegen sollte prinzipiell der Gehalt an Kupfer und auch aller anderen Schwermetalle im Wein wegen deren katalytischer Wirkung bei nichtenzymatischen Oxidationen so gering wie möglich sein. Wie beschrieben, ist dies besonders zu beachten, wenn dem Wein Ascorbinsäure zugegeben wurde. Zuletzt kann sich Kupfer auch geschmacklich negativ auswirken, Weine mit Restmengen an Kupfer probieren sich je nach Gehalt härter auf der Zunge, bis hin zu einem bitteren Geschmackseindruck.

### Praktische Durchführung der Behandlung mit Kupfersulfat

Da die bei Vorversuchen ermittelten Kupfergaben je nach Gebindegrößen meist sehr gering sind, stellt sich in vielen Fällen die Frage der exakten Abmessung der nötigen Mengen an Kupfersulfat.

Bei zu behandelnden Weinmengen unter 1000 l sollte die verwendete Waage auf 10 mg oder 0,01 g genau arbeiten. Steht keine ausreichend genaue Waage zur Verfügung, kann man sich wie folgt behelfen:

Man löst 10 g Kupfersulfat in 1 Liter Wein oder Wasser auf, und setzt die benötigte Menge an Kupfersulfat nach volumetrischer Abmessung zu. Wird z.B. ein Zusatz von 0,15 g/hl  $CuSO_4$  im Vorversuch ermittelt, werden nun 1,5 ml /hl der 10%igen Kupferlösung dem Wein zugegeben. Mit einer passenden Messpipette lassen sich solche Volumina problemlos zudosieren.

10 %ige Kupfersulfatlösung kann für diesen Zweck praktischen Erfahrungen zufolge auch auf Vorrat angesetzt werden.

Von entscheidender Bedeutung für den Erfolg der Behandlung ist die gründliche Durchmischung des Gesamtgebundes. Die teilweise noch anzutreffende Praxis, Gebinde mittels Rundpumpen zu durchmischen, funktioniert nur ungenügend. Auch das Umpumpen in ein anderes Gebinde hat eine nur unzureichende Wirkung. Die Verwendung von Propeller-Rührgeräten zu diesem Zweck ist dringend anzuraten.

Wie beschrieben, sollte bei Behandlungsmengen über 0,2g/hl der Gehalt an Kupfer nach Schöning und Ablauf der Reaktionszeit bestimmt werden, idealerweise nachdem der Wein filtriert wurde. Siehe hierzu Infoblatt **CUVI-Test nach Dr. Würdig**. Alternativ kann man den Kupfergehalt im Fachlabor bestimmen lassen. Bei Werten von über 1 mg/l Kupfer ist eine Verringerung des Kupfergehaltes zwingend, bei Werten über 0,5 mg/l aufgrund sonst möglicher Trübungen dringend anzuraten.

Die klassische Methode Schwermetalle auszufällen, die Behandlung mit Kaliumhexacyanoferrat, funktioniert nur, wenn der Wein außer dem zu entfernenden Kupfer auch mindestens 4 mg/l Eisen enthält. Weitergehende Information zu der sog. „Blauschönung“ findet sich im Infoblatt **„Bestimmung des Kaliumferrocyanidbedarfs“**. Laut Weinrecht muss diese von einem „Oenologen“ überwacht werden, auch hier kann die Hilfe eines Fachlabors sinnvoll sein.

### Kupfersulfat in unserem Sortiment

Produktbezeichnung	Artikel-Nr
Kupfersulfatlösung 1%ig 1000ml	0567
Kupfersulfatlösung 10%ig 1000ml	0568
Kupfersulfat-Pentahydrat 1kg	5345
Kupfersulfat-Pentahydrat 10kg	5348
Kupfersulfat-Pentahydrat 25kg	5346

Die in dieser Informationsschrift dargestellten Grundlagen und Zusammenhänge sind der gebundenen weintechnologischen und –analytischen Fachliteratur sowie diversen Publikationen in Fachzeitschriften entnommen (z.B.: V. Schneider in „Die Winzerzeitschrift“ im Juni 2012). Die praktischen Hinweise und Methodenbeschreibungen basieren auf unseren praktischen Erkenntnissen und Erfahrungen sowie Empfehlungen unseres Weinlabors.

Schliessmann Kellerei-Chemie garantiert weder, dass die Produkte ohne vorheriges sorgfältiges Erproben, wie oben beschrieben, verwendet werden können, noch, dass durch ihren Gebrauch nicht Patentrechte Dritter verletzt werden.