

Kursus i vinkemi 1

Sulfit i vin

Af Jørgen Broe



Brug af svovl i forbindelse med vinfremstilling har været kendt og anvendt siden oldtiden. I starten blev der brugt afbrænding af svovl, når kar, vinbeholdere m.v. skulle renses og når vinen skulle konserveres. Ved afbrændingen dannes svovldioxid (SO_2). Metoden anvendes stadig, men efterhånden er det mere almindeligt at „svovle“ ved tilsætning af sulfitsalte, som f. eks. kaliummetabisulfit (ofte kaldet bare „sulfit/metasulfit“). Ved anvendelse af sulfitsalte er det meget nemmere at styre hvor meget sulfit/ SO_2 vinen tilsættes.

Anvendelse af sulfit/ SO_2 i forbindelse med vin har visse ulemper. Stoffet er sundhedsskadeligt. WHO anbefaler max. indtagelse på 0,7 mg pr kg kropsvægt pr dag; dette svarer for en person på 70 kg til 49 mg pr dag, hvilket faktisk ved indtagelse af visse vine kan overskrides - indtagelse af en halv flaske med et indhold på 150 mg/l vil bidrage med 56 mg SO_2 . En del mennesker er endvidere overfølsomme overfor stoffet og vil reagere akut ved indtagelse.

Stoffet kan også medføre smagsmæssige ændringer i vinen. I rent vand vil de fleste mennesker klart kunne erkende den lidt ubehagelige, prikkende smag af sulfit ved en koncentration på 10 mg/l, men heldigvis forholder det sig således, at en del af vinenes øvrige aromastoffer vil sløre smagen af sulfit. En gennemsnitlig person vil først erkende sulfitten ved en koncentration på ca. 100 mg/l i rødvin og ved ca. 200 mg/l i hvidvin.

Mange alternative behandlinger og tilsætningsstoffer har været forsøgt i forbindelse med konserveringsprocessen (f. eks. pasteurisering, tilsætning af ascorbinsyre og sorbinsyre). Indtil videre er der ikke fundet noget godt alternativ til sulfit, så derfor er stoffet stadig det bedste bud på et konserverende hjælpestof til vinfremstilling, på trods af de nævnte sundhedsmæssige og smagsmæssige forhold.

Sulfit-kemi

Sulfit tilsættes vin/ most for at:

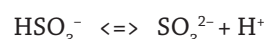
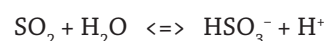
- 1) hæmme uønsket vækst af mikroorganismer (bakterier og vildgær),
- 2) beskytte vinen mod oxidation (antioxidativ virkning),
- 3) hæmme enzymatisk oxidation i vinen og
- 4) binde acetaldehyd og lignende forbindelser og herved eliminere disses dårlige indvirkning på aromaen.

I vinen vil sulfit/ SO_2 forefindes i flere forskellige former, dels som fri og dels som bunden sulfit. Den bundne sulfit er kemisk bundet til forskellige stoffer i vinen, meget fast til f. eks. acetaldehyd og løser sig til anthrocyaniner, sukker m. v. Kemisk bundet sulfit er ikke direkte aktiv i konserveringsprocessen.

Mængden af fri sulfit er af stor betydning ved fremstillingen af vin. Den totale mængde bruges bl. a. når man skal deklarere den færdige vins svovlindhold. I Danmark er den tilladte mængde af total svovldioxid 175 mg/l for rødvin og 225 mg/l for hvidvin. Sammenhængen mellem de tre sulfit-former er:

Total sulfit = fri sulfit + bunden sulfit

Den fri sulfit findes i flere forskellige former i vinen. Dels som svovldioxid (SO_2), dels som hydrogensulfit (HSO_3^-) og dels sulfit (SO_3^{2-}). Fordelingen mellem disse 3 former kan beskrives ved nedenstående ligevægte:



Svovldioxid formen er den mest aktive form i konserveringsprocessen. Forekomsten af SO_2 (svovldioxid), HSO_3^- (hydrogensulfid) og SO_3^{2-} (sulfid) vil være afhængig af opløsningens surhedsgrad (pH værdi). Jo mere sur opløsningen er, des forholdsvis større del vil findes på svovldioxidform. Der skal meget små ændringer i pH til at ændre mængden af fri sulfid i vinen. Ved pH mellem 3–4 findes næsten det hele som hydrogensulfid og en lille mængde som fri SO_2 , ved lavere pH findes en stadig større del som svovldioxid, og ved pH værdier højere end 4 findes stort set intet SO_2 .

Når man stabiliserer vin gælder det om at opnå den tilstrækkelige mængde SO_2 (også kaldet molekylært SO_2) med den lavest mulige mængde sulfid. Her spiller pH, som ovenfor nævnt, en afgørende rolle: Jo lavere pH des mindre mængde sulfid skal man tilsætte for at få den ønskede konserverende effekt (se nedenfor).

Sulfidbestemmelse i vin

Som det fremgår af ovenstående er sulfid i vin en ret kompleks størrelse, og dette forhold spiller i høj grad ind, når man skal måle på sulfidmængden. Der findes flere forskellige metoder til måling af sulfid, hver med deres problemer og begrænsninger. Den løst bundne sulfid kan frigøres helt eller delvis i forbindelse med visse af metoderne til sulfidbestemmelse, og derved opstår der lidt varierende resultater. Her vil blive omtalt tre forskellige metoder til sulfidbestemmelse.

Uddrivning med syre og damp (Monier-Williams): Vinprøven tilsættes syre og den heraf dannede SO_2 drives med damp over i en reaktionskolbe hvor SO_2 omdannes til svovlsyre. Svovlsyren kan herefter titreres med lud (natriumhydroxid) og sulfidindholdet bestemmes. Metoden er laboratorieteknisk noget kom-

pliceret og kræver specielt glasudstyr, hvorfor jeg ikke finder den er egnet i vinavlernes sammenhæng.

Enzymatisk-metode: Sulfid i vinen reagerer ved hjælp af tilsatte enzymer og danner et farvet produkt, der måles i et spektrofotometer. Metoden er ret kostbar at udføre og måler kun total sulfid, hvorfor jeg heller ikke finder den egnet.

Ripper-metoden: Vinprøven titreres direkte med en iodopløsning indtil et farveskift til blåviolet, og på baggrund af den tilsatte mængde iodopløsning kan indholdet af sulfid beregnes. Fri sulfid bestemmes direkte og total sulfid efter frigørelse af den bundne sulfid med lud. Metoden er forholdsvis simpel, om end den kræver udførelse af en titrering. Ved hvidvine er farveomslaget klart, men ved rødvine kan det drille lidt. Metoden fås også som „test kit“ fra firmaet CheMetrics. Metoden giver rimeligt pålidelige resultater, og anbefales i amerikanske og australske vinbøger, og jeg anbefaler den også.

Resultatet af sulfidbestemmelsen, uanset målemetode, angives altid som mg SO_2 /l vin.

Sulfidtilsætning

Kaliummetabisulfid (kaliumdisulfid - $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$), som er et meget anvendt middel til „svovling“, indeholder 57 % svovldioxid. I praksis regner man med ca. 50 %, da stoffet er ustabil og vil miste lidt svovldioxid (disulfid henfalder under dannelse af kaliumsulfid (K_2SO_3) og svovldioxid, der er en gas og vil dampe af).

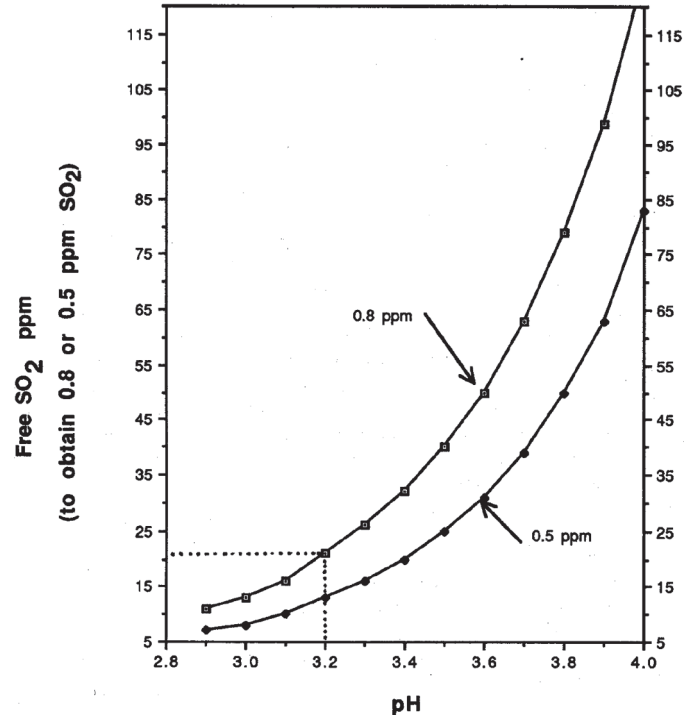
Det betyder, at hvis vinen mangler f.eks. 10 mg SO_2 /l skal der tilsættes dobbelt så meget „bisulfid“, nemlig 20 mg/l. Forudsætningen er dog at man ser bort fra den sulfid der evt. vil blive bundet kemisk. Bindningen sker primært ved første tilsætning af

bisulfit og ved senere tilsætninger er vinen stort set mættet med kemisk bundet sulfit. Sulfit kan tilsættes vin enten som „bisulfit“ pulver, eller der kan tilsættes en 10% opløsning af „bisulfit“ i vand. Opløsningen fremstilles f. eks. ved at opløse 10 g kaliummetabisulfit i 100 ml vand. Denne opløsning indeholder således 50 mg SO₂ pr. ml.

Skal 25 l vin f. eks. hæves fra 20 mg/l til 30 mg/l mangler der 10 mg/l x 25l = 250 mg SO₂. Dette fås ved at tilsætte 5 ml af sulfitopløsningen. Tilsætning af sulfit i opløsning sikrer en bedre dosering og opblending i vinen.

Den mængde sulfit, det er nødvendigt at tilsætte vinen, er som ovenfor nævnt stærkt afhængig af pH. I vinlitteraturen¹ anbefales det at koncentrationen af molekylært SO₂ skal ligge et sted mellem 0,5 og 0,8 mg SO₂/l for at opnå passende stabilisering af vinen. Går man ud fra en koncentration af molekylært SO₂ på 0,8 mg/l får man følgende sammenhæng mellem pH og den nødvendige koncentration af fri sulfit:

pH	mg fri SO ₂ /l
3,0	13
3,1	16
3,2	21
3,3	26
3,4	32
3,5	39
3,6	50



Der findes forskellige kurver og beregningsmodeller, der beskriver denne sammenhæng. Ovenfor er vist en kurve, der beskriver sammenhængen mellem pH og sulfit tilsætning.

Eksempel på aflæsning på kurven: Ønskes en koncentration af molekylært SO₂ på 0,8 mg/l (= ppm) skal mængden af fri sulfid ved pH 3,2 være ca. 21 mg/l. Ønskes en koncentration af molekylært SO₂ på 0,5 mg/l skal mængden af fri sulfid derimod være ca. 12 mg/l.

Et fikst lille beregningsprogram til beregning af sulfidtilsætning kan downloades fra web-adressen www.winemakermag.com/sulfitecalculator/ (programmet regner dog lidt „højt“ m.h.t. nødvendig sulfidtilsætning).

En grundig og praktisk orienteret bog omkring sulfid og vinanalyse / vinfremstilling i det hele taget er: Patrick Iland & al.: *„Techniques for Chemical analysis and quality monitoring during winemaking“*².

¹ Bl.a.: Zoecklein & al.: *Wine Analysis and Production* (meget citeret bog i den engelsksprogede verden).

² Fås gennem www.vinometric.dk (780 kr).