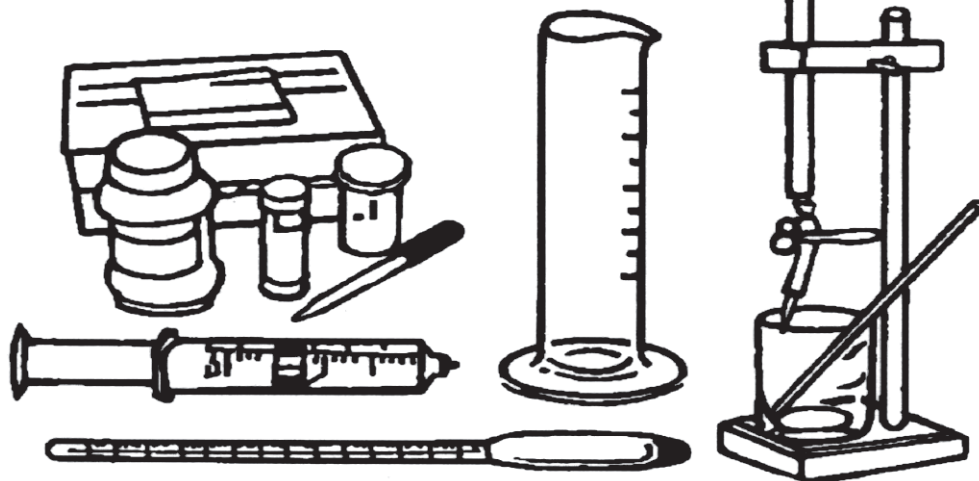


# Vinens syrer og surhed

Af Jørgen Broe



Blandt de mange stoffer (af størrelsesordenen 500 forskellige), der findes i vin, udgør syrerne en meget vigtig bestanddel. De spiller en stor rolle under vinifikationen, har stor betydning for vinens stabilitet, farve m. v. og endelig spiller de en stor rolle for vinens smag.

Ganske få mikroorganismer kan vokse ved den surhedsgrad, der typisk hersker i vin, og det gør vin mikrobiologisk stabil, den uheldige undtagelse er naturligvis eddikesyre bakterier (*Acetobacter*). Farvestofferne i vinen påvirkes af surhedsgraden, i rødvine bliver farvestofferne (anthocyaner) mere røde og mindre blå når vinen bliver mere sur. I hvidvine betyder for lille surhedsgrad at polyfenolerne bruner og evt. udfældes.

Syren i vin giver den friske, skarpe smag, med den let prik-kende fornemmelse på siden af tungen, som er en meget vigtig del af smagsoplevelsen ved vin. Er der for meget syre går den over i en besk ubehagelig smag, og er der for lidt, får vinen en uinteressant, „kvabset“<sup>1</sup> smag.

Vinens smag (flavor) kan betragtes som en balance, sammensat af tre komponenter:

**Sød smag**                      <=>    **Sur smag + Bitter smag**  
Sukker + alkohol                      Syrer                      Phenoler

Heraf fremgår det klart, at syreindholdet i vinen er ganske afgørende for smagen.

De mange forskellige syrer som vinen / mosten kan indeholde, opdeles oftest i to hovedgrupper, nemlig de ikke-flygtige syrer og de flygtige syrer:

**Total syre**   <=>   **Ikke-flygtige syrer + Flygtige syrer**  
Total acid                      Fixed acids                      Volatile Acids

De **ikke-flygtige syrer**, hvilket vil sige syrer der ikke fordamper ved normal temperatur, stammer dels fra druen og dels fra gæringen.

De to vigtigste syrer i **druerne** er vinsyre (*tartrat*)<sup>2</sup> og æblesyre (*malat*). Der ud over kan forekomme mindre mængder af citronsyre (*citrat*), og hvis der har været råd / ædelråd på druerne gluconsyre (*gluconater*) og afledningsprodukter heraf.

**Ved gæringsprocessen** kan dannes en hel del forskellige syrer. De vigtigste ikke-flygtige er mælkesyre (*lactat*), ravsyre (*succinat*), pyrodruesyre (*pyrovat*) og fumarsyre (*fumarat*).

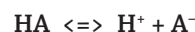
Under gæringen kan ligeledes dannes **flygtige syrer**, hvilket vil sige syrer, der har et vist damptryk ved normal temperatur og derfor kan fordampe (og dermed lugtes). De vigtigste blandt disse er eddikesyre (*acetat*), smørsyre (*butyrat*), myresyre (*formiat*) og propionsyre (*propianat*). Disse flygtige syrer dannes normalt kun i meget små mængder, og hvis de optræder i større mængde, repræsenterer de fejl i vinen.

Ud over de ovennævnte organiske syrer indeholder vinen også mindre mængder af uorganiske syrer, de to vigtigste er kulsyre (*carbonat*) og svovlsyrling (*sulfit*).

Udgangspunktet for den færdige vins indhold af syrer er druemostens indhold af vinsyre og æblesyre, der betinges af druernes vækstvilkår, men indholdet af syrer i den færdige vin afgøres primært af de kemiske og mikrobiologiske forhold under vinifikationen.

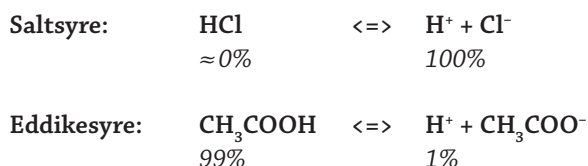
### Syrestyrke

I kemisk forstand er en syre et stof der kan afgive brintioner (protoner). Det kan illustreres som nedenfor (HA er en generaliseret syre, H<sup>+</sup> er brintionen og A<sup>-</sup> er syrerest-ionen)



De forskellige syrer har forskellig syrestyrke. En stærk syre er en syre, der afgiver næsten alle sine brintioner. Gode eksempler herpå er saltsyre og svovlsyre.

En svag syre er en syre, der kun delvis afgiver sine brintioner. Eddikesyre er en svag syre. Opløses 6 g eddikesyre i 1 L vand vil kun 1% afgive sin brintion, de resterende 99% vil være uomdannet og ikke påvirke opløsningens surhedsgrad, men vil have en potentiel mulighed for at gøre det, hvis de kemiske forhold ændrer sig (se senere om buffervirkning).



Vinens syrer hører til i gruppen af middelstærke til svage syrer. Opstilles de med faldende styrke ser det således ud:

	Syrestyrke (pK <sub>A</sub> ) <sup>3</sup>
Vinsyre	3,0
Citronsyre	3,1
Æblesyre	3,4
Mælkesyre	3,8
Eddikesyre	4,7

Æblesyren er ca. dobbelt så stærk som mælkesyren, d. v. s. hvis der er lige store mængder af de 2 syrer i vin vil æblesyren afgive dobbelt så mange brintioner som mælkesyrens syren. Dette har betydning i forbindelse med den malolaktiske gæring, hvor netop æblesyre mikrobielt omdannes til mælkesyre - herved bliver vinen lidt mindre sur (pH stiger svagt).

## pH

En opløsnings surheds grad, og dermed mængden af brintioner, udtrykkes almindeligvis som pH, et begreb der blev indført af den tidligere direktør for Carlsberglaboratorierne Søren P L Sørensen.

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

[H<sup>+</sup>] er den molære koncentration af brintioner. Når opløsningen er neutral er [H<sup>+</sup>] = 10<sup>-7</sup> M (mol/L) og pH derfor lig med 7.

I vin ligger pH værdien typisk mellem 3 og 4. Ved pH 3 er brintionkoncentrationen 10 gange så høj som ved pH 4! Man skal være opmærksom på at **små forskelle i pH afspejler store forskelle i koncentrationen af frie brintioner**.

pH udtrykker altså den aktive syre i vinen, men siger ikke direkte noget om totalmængden af syrer, idet både syremængden og de enkelte syres styrke spiller ind på pH. Samlet kan det siges at pH udtrykker mængden af aktive brintioner i vinen, mens mængden af totalsyre (TA) udtrykker den potentielle mængde brintioner i vinen (som er noget større end den aktive).

Vinens syrer, der som ovenfor nævnt kun delvis afgiver sine brintioner, vil optræde som korresponderende syre og base par. Det vil sige, at de både kan afgive og optage brintioner, og de

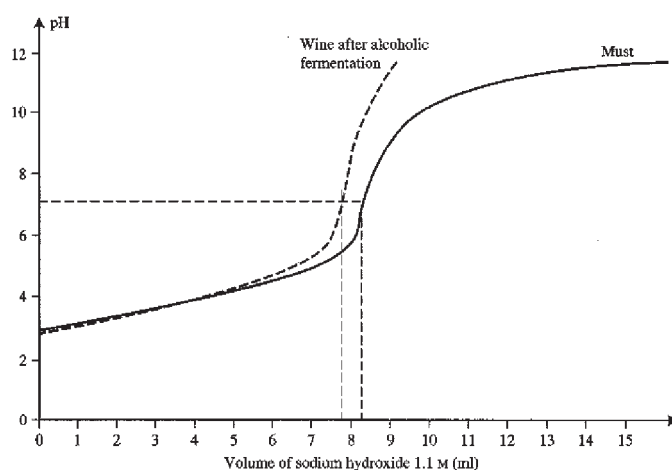
vil herved virke som buffer (stødpude) mod pH ændringer. Vinen siges at have en ret stor bufferkapacitet, og vil derfor fastholde pH værdien på trods af påvirkninger, f. eks. er det muligt at reducere totalsyreindholdet betydeligt, uden at pH vil ændre sig væsentligt.

Der findes desværre ingen simpel sammenhæng mellem vinnens totalsyreindhold og pH.

Buffervirkningen kan beskrives ved hjælp af matematiske modeller, men det falder udenfor denne artikels rammer.<sup>4</sup>

## Totalsyre

Vin og most indeholder, som ovenfor nævnt, en del forskellige syrer. Mængden af disse kan bestemmes enkeltvis ved forskellige lidt mere komplicerede analysemetoder (f. eks. gaschromatografi eller væskechromatografi (HPLC)). Den totale mængde af syrer derimod er noget enklere at bestemme. Den samlede mængde aktive og potentielle brintioner kan bestemmes ved titrering med en stærk base (f. eks. natriumhydroxid, NaOH). En prøve af vin eller most tildryppes gradvist base (kaldes at titrere), og der vil på et tidspunkt opstå en situation, hvor der er ækvivalente mængder af syre og base. I dette punkt vil pH stige brat (se kurve nedenfor).



Bemærk titreringskurven er ikke ens for vin og most, det skyldes, at most har større bufferkapacitet.

Ækvivalenspunktet kan bestemmes på 2 forskellige måder. Man kan registrere pH og så stoppe titreringen ved en fastsat pH-værdi, enten ved pH = 7,0 eller pH = 8,2 - i engelsksproget litteratur anbefales pH 8,2. Denne titreringsform er den nemmeste, idet tolkningen af ækvivalenspunktet er entydig, men til gengæld kræver den et pH-meter.

En anden måde at udføre titreringen på er at benytte en syre/base indikator. Phenolphthalein er et stof, der er farveløst ved en pH-værdi under 9 og bliver rødt når pH er over 9. Ækvivalenspunktet kan således registreres som den mængde tilsat base, hvor opløsningen lige akkurat skifter fra farveløst til rød. I prøver med svag egen farve, som f. eks. hvidvin, er dette omslag entydigt, men i prøver med egenfarve, f. eks. rødvin, er det lidt vanskeligere. Vanskeligheden kan dog delvis overvindes ved at fortynde prøven.

Farvestofferne i rødvin virker også selv som syre/ base indikatorer, i sur opløsning er rødvinen rød men i basisk opløsning bliver den grøn. I princippet kunne man altså benytte dette omslag, men problemet er, at dette i forskellige prøver ikke altid sker ved samme pH-værdi, og det vil give svingende resultater.

Når man således fra titreringen kender den ækvivalente mængde base, kan man beregne syremængden. Men så er problemet, hvad er det for syrer, vi har fundet. I Frankrig har man tradition for at udtrykke mængde af syre i vin som svovlsyre (g svovlsyre/ L vin) – lidt sært, da svovlsyre slet ikke normalt forefindes i vin, men det gør man altså. I Tyskland har man tradition for at udtrykke resultatet som volumen af 0,1 N natriumhydroxid, der er nødvendig for at titrere 100 ml vin. I den engelsksprogede litteratur vælger man at udtrykke al syren i vinen, som var det hele vinsyre, og resultatet efter beregning bliver derfor g vinsyre/L vin eller most (dette forekommer mig at være det mest logiske!).

Det resultat, man har opnået, kalder man så Total Acid eller Titratable Acidity (TA).

Kulsyre er, som navnet antyder, også en syre og vil derfor influere på titreringen. Most / vin der indeholder kulddioxid bør derfor afgasses inden titrering (f. eks. ved kogning). Sulfit (svovlsyrling) vil også bidrage til titreringen, men dette problem kan ikke afhjælpes på simpel vis.

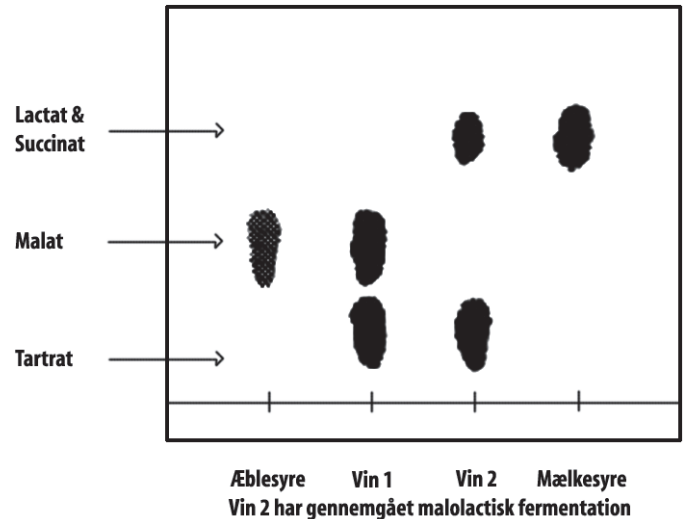
## pH-måling

En opløsnings pH værdi kan måles på to måder, dels ved brug af indikatorpapir, og dels ved brug af combi-elektrode.

**pH indikator papir** er imprægneret med forskellige farvestoffer, hvis farve nuance er afhængig af brintionkoncentrationen. Lakmuspapir er den simpleste form. Papiret er rødt, når opløsningen er sur, og blåt, når opløsningen er basisk. Det har dog ikke den store anvendelighed i forbindelse med vinifikation. Universalindikatorpapir giver farvenuancer der dækker hele pH området fra 0 - 14, men heller ikke dette egner sig til at måle de pH forskelle der er aktuelle. Specialindikatorpapir er pH papir der dækker snævert område indenfor pH skalaen. Der findes en del forskellige typer og fabrikater. Det mest egnede i vinsammenhæng er papir, der dækker området 2,5 - 4,5. Dette er det bedste bud, hvis man ikke har et pH meter eller andet pH måleudstyr.

Den „rigtige“ måde at måle pH på er ved brug af en elektrode, hvis signal er afhængig af brintionkoncentrationen. Elektroden kobles til et meter, hvorpå pH værdien kan aflæses med ret stor nøjagtighed. Samlet kaldes dette et pH-meter og et godt apparat opløser med +/- 0,01 pH enhed. pH - meteret er absolut det bedste bud på måleudstyr, men uheldigvis er et pH-meter et ret dyrt apparat, minimum 5.000 kr.

En mellemløsning er de såkaldte „Lomme pH-metre“ eller „pH-testere“. Disse apparater er i princippet et pH-meter hvor elektrode og elektronisk enhed er bygget sammen, den indbyggede elektrode er dog normalt ikke af nær samme kvalitet, som de eksterne elektroder på rigtige pH-metre. Der er en del forskellige modeller på markedet, et apparat der kan opløse med +/- 0,1 pH-enhed koster omkring 1000 kr.<sup>5</sup>



For både „pH-testere“ og rigtige pH-metre gælder at de jævnlige skal kalibreres overfor opløsninger med kendt pH. Målingen af pH er ret temperatur følsom, hvorfor en temperatur korrektion også bør være muligt på et godt apparat.

## Syresammensætning

Som allerede nævnt er vin en sammensat og kompliceret størrelse også når det gælder syrer. Den sammensætning og mængde, der vil være af de forskellige syrer, vil afspejle den vinifikationsproces, vinen har gennemgået. Det er først og fremmest de mikroorganismer, der har medvirket ved forgæringen, og det stofskifte de har haft mulighed for (ilt, pH, temperatur, sulfitmængde o.s.v.) der betinger syresammensætningen. En nærmere beskrivelse af dette vil nemt blive ret omfattende og føre for vidt her, men det kunne evt. være genstand for en senere artikel.

Et forhold vil jeg dog nævne, og det er den malolaktiske gæring. Vinsyren er ret mikrobiologisk stabil, idet meget få mikroorganismer kan omsætte denne, men æblesyren og citronsyren kan metaboliseres af en del mikroorganismer. Mælkesyrebakterier (f. eks. *Leuconostoc oenos*) er gode til at omsætte æblesyre under de forhold, der typisk hersker i vinen under vinifikationen. Hovedproduktet ved omsætningen er mælkesyre, en syre der er svagere end æblesyre, jævnfør tidligere, og som har en „blødere“ smag end æblesyrens lidt skarpe smag.

Den malolaktiske gæring er ønskværdig i visse vine, og kan opstå spontant hvis sulfid koncentrationen ikke er for høj, eller den kan sikres ved tilsætning af bakteriekultur (bl. a. „Viniflora“ fra Chr. Hansen). Mælkesyrebakterierne vil have en tendens til at omsætte citronsyren til flygtige syrer (bl. a. eddikesyre), og hvis restsukkerindholdet er stort, kan mælkesyrebakterierne være årsag til at det går helt galt med dannelsen af flygtige syrer.

I andre vine, hvor man ønsker at beholde vinens frugt-karakter, er den malolaktiske gæring uønsket, og her må man så via sulfittilsætning (min. 0,8 ppm molekylært SO<sub>2</sub>), filtrering gennem bakterietæt filter eller ved tilsætning af fumarsyre<sup>6</sup> sikre sig mod denne omsætning.

## Papirkromatografi

Den malolaktiske gæring kan følges ved en ret simpel teknik, kaldet papirkromatografi.

Vinprøver og standarder med rene syreopløsninger påsættes kromatografipapir, som herefter sættes i en beholder med løbsvæske. Løbsvæsken vil trække syrerne i standarderne og i vinen op i papiret. De enkelte syrer vil vandre med forskellig hastighed og ikke nå lige langt op. Syrerne synliggøres med syre/baseindikator, således at de danner gule pletter på en blå baggrund. På modstående side er vist et eksempel på et sådant papirkromatogram.

Det man primært skal hæfte sig ved er, at der ved malolaktisk gæring vil ske det, at æblesyren forsvinder og mælkesyrepletten bliver større.

## Regulering af syreindhold

Hvis totalsyreindholdet i vinen er for lavt (nok en sjældenhed for danske druer), kan syrerindholdet **justeres** ved tilsætning af syrer. Før og under vinifikation er det vigtigt, at man kun bruger vinsyre, da denne som ovenfor nævnt stort set ikke omsættes, efter vinifikationen kan andre syrer benyttes, f. eks. citronsyre.

Det normale for dansk druemost er nok at totalsyreindholdet er for stort, og her kan man benytte sig af **syre-reduktion**. Dette emne er detaljeret dækket af Knud Kruses artikel i dette nr af Vinpressen, her vil jeg blot beskrive lidt om kemien i syre-reduktion.

Vinsyre kan udfældes som kaliumhydrogentartrate (kaliumbitartrate-vinsten). Kaliumbitartrate er mindre opløselig i vin end i rent vand (p.g.a ethanolindholdet). I vin vil naturligt findes en del kaliumioner, og disse vil fælde en del af vinsyren ud. Processen kan fremmes ved kuldebehandling (kuldestabilisering). Endvidere kan man fremme udfældningen af bitartrate ved tilsætning kaliumhydrogencarbonat ( $\text{KHCO}_3$ ) eller kaliumcarbonate ( $\text{K}_2\text{CO}_3$  -potaske, kan tilføje vinen „bittersalt“ smag). Vinsyren kan også fældes som calciumtartrate ved tilsætning af calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$  -kridt). Calciumcarbonat er egnet til store reduktioner af syrer og skal anvendes i starten af vinifikationen.<sup>7</sup>

Ovennævnte syre-reduktionsmetoder vil næsten udelukkende reducere mængden af vinsyre.

Ønsker man at fjerne både vinsyre og æblesyre findes en anden mulighed nemlig anvendelsen af dobbeltsaltmetoden. En delmængde af vinen eller mosten bliver fuldstændig neutraliseret med calciumcarbonate, der indeholder en lille mængde krystaller af calciumtartrate og calciummalate, herved sker en næsten fuldstændig afsyring, og der dannes et bundfald af dobbeltsalt – calciumtartromalate (et salt bestående af calcium-ioner, tartrate-ioner og malate-ioner).

Der findes en del andre mere specialiserede metoder, se Handbook of Enology.

Syrejustering og syre-reduktion kan endvidere opnås ved blanding af vine.

## Litteraturliste:

- B. Zoecklein & al.: *Wine Analysis and Production*.
- P. Ribereau-Gayon & al.: *Handbook of Enology, Vol 2*.
- P. Iland & al.: *Techniques for Chemical Analysis and Quality Monitoring during Winemaking*. (kan købes gennem Vinometric)

## Noter:

- <sup>1</sup> Ifølge Oxford Vinleksikon
- <sup>2</sup> Betegnelse i parentes angiver navn på syrens salt / syre-rest-ion
- <sup>3</sup> Syrestyrkeværdi er logaritmisk. Vinsyre og æblesyre er di-syrer og citronsyre er en tri-syre, men det vil ikke blive beskrevet her.
- <sup>4</sup> Se *Handbook of Enology, Vol 2*, kap. 1, videre om dette.
- <sup>5</sup> Jeg har testet et apparat der opløser med +/- 0,2 pH ( pris ca. 650 kr.), og ikke fundet det OK, jeg tester pt. et apparat der opløser med +/- 0,1 pH, og det ser lovende ud (pris ca. 1.000 kr.).
- <sup>6</sup> En koncentration på mellem 3 -4 g fumarsyre/L vil ifølge „*Wine Analysis and Production*“ hæmme mælkesyre-bakterierne.
- <sup>7</sup> Et fikt lille beregningsprogram („*WineCalc*“) til afsyring af vin kan frit downloades - se [www.vinometric.dk](http://www.vinometric.dk)