

Mirjana Košuta, Tjaša Jug

Žveplov dioksid se v vinarstvu uporablja že od rimskih časov dalje. V sodobnem vinarstvu se je njegova uporaba razširila in uveljavila predvsem zaradi njegovih antioksidacijskih in antimikrobnih lastnosti. K pisanju tega članka o pomenu molekularnega žvepla so nas spodbudili rezultati meritev številnih vzorcev vin, opravljenih v zadnjih mesecih. Ugotavljamo, da le manj kot petina preverjenih vzorcev vina vsebuje dovolj molekularnega žvepla, da je zagotovljena mikrobiološka stabilnost vina (graf 1).

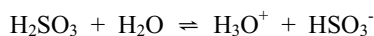
V vinorodni deželi Primorska imajo vina letnika 2009 večinoma visoke pH vrednosti, zato je učinkovitost žveplanja z običajnimi količinami žvepla zmanjšana, kar omogoča ugodne pogoje za razvoj povzročiteljev boleznih vina. Temu pa se vinarji in stroka želimo izogniti. Uporaba žvepla v vinarstvu je neogibno potrebna za večino vrst vina, pridelovalci pa lahko z ustreznimi postopki predelave in nege vina ter natančnim določanjem in odmerjanjem potrebnih količin žvepla omejijo vsebnost žvepla na najmanjšo potrebno količino. Pridelati je mogoče tudi vino brez dodatka žvepla, vendar le iz popolnoma zdravega grozdja! Pri taki predelavi namreč nimamo kontrole nad razvojem in delovanjem zaželenih in nezaželenih mikroorganizmov, dobimo pa vina z zmanjšano biološko obstojnostjo in spremenjenim karakterjem. Vendar tudi taka vina vsebujejo nekaj žveplovega dioksida, ki ga proizvedejo kvasovke med vrenjem. Običajno ga nastane manj kot 30 mg/l, v literaturi pa zasledimo tudi vsebnosti nad 100 mg/l.

Oblike žveplovega dioksida

V vodni raztopini je SO_2 v ravnovesju v treh oblikah: molekularno žveplo (SO_2), bisulfitni ion ali hidrogensulfat (IV) (HSO_3^-) in sulfitni ion ali sulfat (IV) (SO_3^{2-}). Razmerje med deleži posamičnih oblik žveplovega dioksida v vinu je odvisno od kemične sestave vina, predvsem od pH vrednosti.

V običajnem pH območju vin (od 3,0 do 3,5) je žveplov dioksid večinoma v obliki bisulfitnega iona, manjši del je v obliki molekularnega žvepla, praktično nič pa v obliki sul-

fitnega iona. Pri pH 3,0 je molekularnega žvepla 6,1 %, pri pH 4,0 pa le še 0,6 %. To lahko razložimo s pomočjo konstante kislosti. H_2SO_3 je šibka kislina s konstanto kislosti $K_a = 1,6 \times 10^{-2}$, ki v vodi razpade na oksonijev ion (H_3O^+ - merilo kislosti) in bisulfitnega iona (HSO_3^-). V vinu s pH 3 (koncentracija oksonijevih ionov 10^{-3}) je ravnotežje pomaknjeno v prid nastajanja in ohranjanja bisulfitnega iona. in to kar 16-krat.



$$K_a(\text{H}_2\text{SO}_3) = \frac{[\text{HSO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} \Rightarrow \frac{[\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1,6 \cdot 10^{-2}}{10^{-3}} = 16$$

Poleg tega pa moramo upoštevati še topnost samega plina SO_2 v vinu.



Raztapljanje plinov v vodne raztopine (kar vino je) je ravnotežen proces in ga zato lahko podamo z ravnotežno konstanto imenovano Henryjeva konstanta (KH) in je definirana kot kvocient med koncentracijo plina, ki je raztopljena v vodi, in pa koncentracijo plina v plinski fazi.

$$K_H = \frac{[\text{SO}_{2,aq}]}{P(\text{SO}_2)}$$

Glede na naravo SO_2 je topnost v nevtralnem in alkalnem mediju, zaradi tvorbe sulfidnih soli višja od topnosti v kislem.

Kaj nam to pomeni?

Da bi lahko uporabili te podatke, moramo poznati delovanje posamičnih oblik žvepla v vinu:

- BISULFIT ali HIDROGENSULFIT, kemijsko HIDROGENSULFAT (IV) (HSO_3^-) je prevladujoča oblika prostega žvepla v vinu in njegova pglavitna lastnost je, da preprečuje encimatsko in kemično oksidacijo, veže acetaldehid ter učinkovito izlužuje antociane.
- SULFIT, kemijsko SULFAT (IV) (SO_3^{2-}) je antioksidant, vendar se v vinu nahaja le v neznatnih količinah.
- MOLEKULARNO ŽVEPLO (SO_2) je najbolj pomembna oblika prostega žvepla v vinu.

Samo ta oblika žvepla nam zagotavlja mikrobiološko stabilnost vina, le v manjši meri pa deluje tudi kot antioksidant.

Molekularno žveplo kot mikrobiološki stabilizator

Pokazali smo že, da je vsebnost molekularnega žvepla neposredno odvisna od pH vrednosti vina. Kolikšen dodatek žvepla potrebujemo, torej določimo iz izmerjene vsebnosti prostega žvepla in pH vina glede na potrebno

vsebnost molekularnega žvepla (Preglednica 1). Kakšna je potreb-

na vsebnost molekularnega žvepla v vinu za mikrobiološko stabilnost je odvisno od:

- vrste kvasovk in bakterij, ki so na žveplo različno občutljive. Nekateri sevi so razvili določeno odpornost na žveplo, zato moramo omejiti dodajanje žvepla v več manjših odmerkih, saj si s tem vzgajamo na žveplo odporne mikroorganizme - žveplo je potrebno dodajati v zadostni količini v enkratnih odmerkih;
- razvojne faze mikroorganizmov;
- kemične sestave vina - npr. % alkohola in razpoložljivost hranilnih snovi. Le-te imajo namreč direkten vpliv na razmnoževanje določenih vrst mikroorganizmov.

Glede na vse omenjeno v splošnem velja, da je za mikrobiološko stabilnost **suhih vin potrebno 0,8 mg/l molekularnega žvepla**, za rdeča je dovolj že 0,6 mg/l, za vina s preostankom nepovretega sladkorja pa je potrebno doseči 1,5 - 2,0 mg/l molekularnega žvepla. Molekularno žveplo je hlapno in ga lahko v vinu zaznamo kot značilen vonj po žveplu. Meja zaznavnosti je sicer odvisna od pH ter temperature vina in se razlikuje pri posameznikih, v splošnem pa velja, da je meja zaznavnosti reda velikosti mg/l molekularnega žvepla.

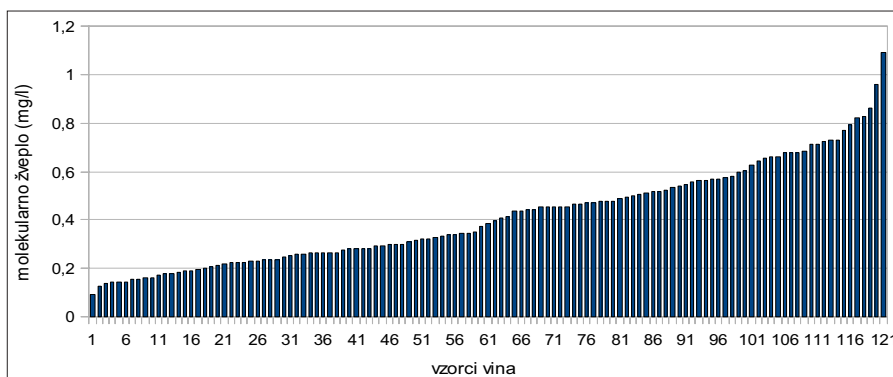
Zaščita vina z žveplom

Odločitev, koliko in kdaj žveplati, je odvisna od tipa vina, njegove sestave in tehnološke faze (predelava grozdja, alkoholna fer-

Preglednica 1: Zahtevano prosto žveplo, potrebno za doseganje določene količine molekularnega SO₂

pH	Potrebni prosti SO ₂ (mg/l) za določeno količino molekularnega SO ₂		
	0.6 mg/l	0.8 mg/l	2 mg/l
2.8	6	9	22
2.9	8	11	27
3.0	10	13	33
3.1	12	16	41
3.2	15	20	51
3.3	19	26	64
3.4	24	32	80
3.5	30	40	100
3.6	38	50	125
3.7	47	63	157
3.8	59	79	197
3.9	74	99	248
4.0	94	125	312

mentacija, nega mladega vina, zorenje vina, biološki razkis da ali ne, priprava na stekleničenje) ter časa, kdaj naj bi se vino uporabilo. Dodano žveplo se v vinu veže na različne načine. Največji porabnik žvepla v vinu je acetaldehid, pomembni so še fenolne sestavine, piruvična kislina, glukoza, glutarna in glukonska kislina (pri grozdju okuženem s sivo plesnijo). Zaščito vinu predstavlja le prosto žveplo, zato moramo vedeti, koliko dodanega žvepla nam je ostalo v prosti obliki. Sama vezava poteka različno hitro, zaključena naj bi bila po štirih do petih dneh od dodatka. Splošnega pravila za določanje razmerja med vezanim in prostim žveplom ni mogoče oblikovati. V praksi velja, da se pri mladih vinih veže okrog 50 % dodanega žvepla (tudi več, če so vina motna in s preostankom nepovretega sladkorja), z vsakim naslednjim žveplanjem pa se delež vezanega žvepla zmanjšuje. Pri dodajanju žvepla moramo upoštevati, da je učinkovito le dodajanje ustrezne količine v enem večjem



Graf 1: Molekularno žveplo v vzorcih vina decembra 2009.

odmerku. Žveplanje vina večkrat po malem ni priporočljivo, ker na ta način samo povečujemo količino skupnega žvepla v vinu, v vinu pa ostane premalo prostega žvepla za zaščito.

Vsebnost prostega žvepla je potrebno redno preverjati z meritvami, vsaj pet dni po dodatku žvepla, ko se vezava zaključi. V vinu se količina prostega žvepla izgublja zaradi izhlapevanja, oksidacije in vezave na določene sestavine vina, padec pa se še poveča pri višjih temperaturah vina in ob posegih v vino (nedolite posode, pretoki, filtracije, stekleničenje), torej enkratno spremljanje ni dovolj.

Dodajanje žvepla

V vinarstvu se uporablja več oblik žvepla, ki pa potem učinkujejo v vinu povsem enako:

- **ŽVEPLENI TRAKOVI:** njihova uporaba je omejena le na manjše lesene posode; doziranje s trakovi je zelo nenatančno zaradi različne vsebnosti žvepla in izgub pri gorenju (del žvepla pade s trakov preden zgori, zgorovanje v zaprtem, mokrem sodu je nepopolno).
- **UTEKOČINJENI SO₂** pod pritiskom v jek-

lenkah - potreben je dozator v g za pravilno odmerjanje.

- **K-METABISULFIT:** v obliki prahu. Občutljiv je za visoke temperature in vlago ter v takih pogojih izgublja učinkovitost, zato je bolje nabavljati manjše količine sproti. Vsebuje 57,6 % SO₂, v praksi upoštevamo 50 % - 10 g/hl K-metabisulfital da 50 mg/l SO₂. Pri manjših posodah in odmerkih potrebujemo tehtnice z natančnostjo 1 g!
- **5- do 6-odstotna ŽVEPLASTA KISLINA** (H₂SO₃) je SO₂, raztopljen v vodi. Uporaba in odmerjanje sta preprosti, v praksi je tudi pri manjših odmerkih lažje pravilno odmeriti volumen kot zatehtati nekaj gramov brez natančne tehtnice.

Pomembno je shranjevanje brez dostopa zraka, ker se na zraku razgrajuje, tako da je potrebno raztopino po odprtju kmalu porabiti, še posebej, če se shranjuje v plastenkah! En dcl/hl 5- do 6-odstotne žveplaste kisline da 50 mg/l SO₂. Po dodatku žvepla v drozgo, mošt ali vino je le-to potrebno dobro premešati, saj se žveplo ne bo samo enakomerno porazdelilo po celotni vsebini posode.