

*Beata Sperkowska, Grzegorz Bazylak*

## OCENA ZAWARTOŚCI DWUTLENKU SIARKI W POPULARNYCH BIAŁYCH WINACH POCHODZENIA ZAGRANICZNEGO

Katedra i Zakład Bromatologii Wydziału Farmaceutycznego  
Collegium Medicum im. Ludwika Rydygiera w Bydgoszczy  
Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu  
Kierownik: prof. nadzw. dr hab. *G. Bazylak*

*Celem badań było oznaczanie zawartości ogólnego i wolnego dwutlenku siarki (SO<sub>2</sub>) w białych winach gronowych dostępnych w sieci sklepów osiedlowych i hipermarketach na terenie miasta Bydgoszczy. Zawartość ogólnego SO<sub>2</sub> we wszystkich badanych winach nie przekraczała ilości maksymalnej 260 mg/dm<sup>3</sup>, określonej w obowiązujących obecnie regulacjach prawnych dotyczących jakości produktów winiarskich. Natomiast ilość wolnego SO<sub>2</sub>, gwarantującego zabezpieczenie produktu przed zakażeniem mikrobiologicznym, była znacznie zróżnicowana. W trzech przypadkach spośród jedenastu badanych marek wina oznaczono wolny SO<sub>2</sub> w ilości poniżej 20 mg/dm<sup>3</sup>, która nie gwarantuje zabezpieczenia wina przed niekorzystnymi zmianami właściwości organoleptycznych i użytkowych. Natomiast w jednym przypadku zawartość wolnego SO<sub>2</sub> przekraczała dopuszczalną normami ilość 50 mg/dm<sup>3</sup>. Stwierdzono, że w badanych 91 próbkach importowanych win oznaczona zawartość ogólnego i wolnego SO<sub>2</sub> była porównywalna z opublikowanymi w poprzednich latach w krajach Unii Europejskiej danymi odnoszącymi się do zawartości tego związku w winach bułgarskich, francuskich, hiszpańskich, niemieckich i węgierskich.*

Hasła kluczowe: wolny dwutlenek siarki, ogólny dwutlenek siarki, białe wino, alergen.

Key words: free sulfur dioxide, total sulfur dioxide, sulfide, allergens, white wine.

Wino, jako napój alkoholowy otrzymywany w złożonym procesie winifikacji, charakteryzuje się skomplikowanym składem chemicznym, który decyduje o walorach smakowych, zdrowotnych oraz jego trwałości. W licznych badaniach epidemiologicznych odnotowano, iż niektóre substancje występujące w winach, m.in. resweratrol, 4-hydroksyfenyloetanol czy 3,4-hydroksyfenyloetanol wykazują korzystne oddziaływanie na organizm człowieka, a zwłaszcza na układ sercowo-naczyniowy (1, 2). Ponadto wyniki wielu poprzednio prowadzonych badań wskazują na możliwość zastosowania resweratrolu w leczeniu niektórych chorób nowotworowych i neurodegeneracyjnych (3). Jednakże wino oprócz substancji o charakterze prozdrowotnym zawiera również liczne związki bioaktywne, które u osób nadwrażliwych mogą wywoływać rozmaite niekorzystne reakcje. Wśród takich związków wykazujących niekorzystny wpływ na organizm ludzki najczęściej wymienia się aminy bio-

genne oraz siarczyny (4). Wykazano, iż osoby charakteryzujące się zróżnicowanym stopniem zaawansowania choroby astmatycznej są szczególnie wrażliwe na efekty spożycia siarczynów zawartych w winie i innych produktach konserwowanych za pomocą tych związków. W tej grupie konsumentów 30–35% zgłaszało intensyfikację objawów astmy po spożyciu wina, natomiast u 40% odnotowano wyraźne symptomy alergiczne (5).

W produkcji wina stosowany jest gazowy dwutlenek siarki, którego zadaniem jest przedłużenie trwałości tego napoju poprzez hamowanie rozwoju rozmaitych drobnoustrojów oraz przeciwdziałanie procesom utleniania. Zgodnie z obowiązującym w Polsce Rozporządzeniem Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi producent wina ma obowiązek umieszczania na etykiecie (bądź kontr-etykiecie) informacji o zawartości  $\text{SO}_2$ , oznaczanego także symbolem E220, przekraczającej  $10 \text{ mg/dm}^3$  w oferowanym winie (6). Tradycyjnie stosowane sposoby oznaczania  $\text{SO}_2$  w winach jak metoda jodometryczna (7) i destylacyjna (7) zastępowane są obecnie w analizie przemysłowej metodami potencjometrycznymi, a także metodami opartymi na pomiarach z wykorzystaniem sensorów optycznych, chemicznych oraz piezoelektrycznych (8–11), co m.in. znacznie skraca całkowity czas analizy, umożliwia analizę *in situ* i obniża granicę detekcji  $\text{SO}_2$  w winach gronowych i owocowych.

Konsumpcja wina zarówno w Polsce, jak i na świecie, od kilkunastu lat systematycznie rośnie, a szczególnie wzrost zainteresowania tym napojem notowany jest od 1991 roku, kiedy w sposób naukowy poruszono kwestię znaczenia spożycia wina w profilaktyce większości niezakaźnych chorób cywilizacyjnych. W Polsce w 2007 roku wartość rynku wina zwiększyła się o ponad 20% w stosunku do roku 2006 (12). Zaobserwowano, iż Polacy najczęściej kupują wina pochodzące z Bułgarii, Francji, Węgier oraz Niemiec (12). Coraz większą popularność w Polsce zyskują również wina z tzw. Nowego Świata (Chile, Argentyna, RPA) (12). Wykazano, iż popularne wina stanowią znaczące źródło siarczynów w diecie mieszkańców Włoch i Francji (1, 9).

Biorąc pod uwagę fakt, iż siarczyny zawarte w codziennej diecie człowieka mogą być przyczyną rozmaitych niekorzystnych reakcji ze strony układu immunologicznego oraz dający się zauważyć brak dokładnych danych odnośnie ich zawartości w wyrobach winiarskich dostępnych na terenie Polski, podjęto w tej pracy pilotowe badania mające na celu określenie zawartości wolnego i ogólnego dwutlenku siarki w importowanych białych winach najczęściej kupowanych przez polskich konsumentów.

## MATERIAŁ I METODY

Materiał badawczy stanowiło ogółem 91 próbek pobranych z 11 białych win, różniących się marką handlową, zakupionych losowo w okresie październik 2006–luty 2009 w sklepach osiedlowych i hipermarketach na terenie Bydgoszczy. Analizie poddano wina białe o różnej zawartości cukru, pochodzące z różnych krajów Europy, z czego wina bułgarskie stanowiły 54,9%, wina francuskie – 12,1%, gruzińskie – 9,9%, a pozostałe wina niemieckie, węgierskie i hiszpańskie po 7,7% całkowitej ilości badanych próbek.

W badanych próbkach wina oznaczano zawartość wolnego i ogólnego  $\text{SO}_2$  metodą jodometryczną zgodnie z Polską Normą (7).

W celu oznaczenia wolnego SO<sub>2</sub> do kolby stożkowej z korkiem na szlif o pojemności 250 cm<sup>3</sup> odmierzone 50 cm<sup>3</sup> próbki wina, dodano 2 cm<sup>3</sup> 2% roztworu skrobi i miareczkowano 0,01 M roztworem jodu do pojawienia się szarego zabarwienia utrzymującego się przez 30 sekund. Następnie oznaczono związany SO<sub>2</sub>. Do tego samego roztworu dodano 20 cm<sup>3</sup> 1 M wodorotlenku sodowego, po wymieszaniu odstawiano na 15 minut. Po tym czasie dodano 10 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu siarkowego (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O – 1:4) i natychmiast miareczkowano 0,01 M roztworem jodu do pojawienia się szarego zabarwienia. Z sumy wolnego i związanego SO<sub>2</sub> obliczono zawartość ogólnego bezwodnika kwasu siarkowego w winie.

Analizę statystyczną przeprowadzono z zastosowaniem programu STATISTICA 6.1 (Stat Soft, Tulsa, OK, USA), a rezultaty przedstawiono jako średnia ( $\bar{x}$ ) ± odchylenie standardowe (SD). Różnice w zawartości wolnego i ogólnego SO<sub>2</sub> w zależności od kraju pochodzenia oraz zawartości cukru zweryfikowano w oparciu o test ANOVA *Kruskala-Wallis*.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wykazano, iż zawartość zarówno wolnego, jak i ogólnego SO<sub>2</sub> w badanych próbkach wina zależy od kraju pochodzenia wina oraz zawartych w nim cukrów. Istotnie najwyższą zawartość ogólnego SO<sub>2</sub> stwierdzono w winie niemieckim „Nubdorfer Bisach” (średnia 158,47 mg/dm<sup>3</sup>), nieco niższą w analizowanym winie francuskim „Cuvee Borie” (153,37 mg/dm<sup>3</sup>), natomiast najniższą zawartością charakteryzowało się wino hiszpańskie „Ribera de los Molinos” (46,98 mg/dm<sup>3</sup>) (tab. I). W winach bułgarskich ilość ogólnego dwutlenku siarki zmieniała się w granicach od 90,08 do 156,45 mg/dm<sup>3</sup> w zależności od rodzaju wina. Również analiza zawartości wolnego dwutlenku siarki wykazała, iż wino niemieckie „Nubdorfer Bisach” zawierało go najwięcej – 70,95 mg/dm<sup>3</sup>, natomiast wino hiszpańskie „Ribera de los Molinos” najmniej 10,69 mg/dm<sup>3</sup>. Należy przy tym zaznaczyć, iż omawiane wina charakteryzowały się różną zawartością cukrów, co jak wykazano jest istotnie związane z ilością oznaczonego w nim dwutlenku siarki. Najniższą zawartością wolnego i ogólnego SO<sub>2</sub> charakteryzują się wina wytrawne (tab. II).

Podobne rezultaty odnotowano w badaniach *Decnop-Weever* i *Kraak* (13), którzy stwierdzili, iż zawartość ogólnego SO<sub>2</sub> w winach francuskich wynosi średnio 138,4 mg/dm<sup>3</sup>, w niemieckich 159,5 mg/dm<sup>3</sup>, natomiast w winach hiszpańskich (w zależności od rodzaju) zmienia się w granicach od 82,1 do 147,2 mg/dm<sup>3</sup> (14). Producent wina hiszpańskiego „El Burro” zadeklarował niższą zawartość ogólnego SO<sub>2</sub> wynoszącą 56 mg/dm<sup>3</sup>, a wolnego SO<sub>2</sub> – 33 mg/dm<sup>3</sup>. Zdecydowanie niższą zawartość wolnego SO<sub>2</sub> w winach hiszpańskich (od 3,2 do 6,4 mg/dm<sup>3</sup>) odnotowano w badaniach *Mataix* i *Luque de Castro* (14). W badaniach *Zhi* i wspólr. (15) średnia zawartość wolnego SO<sub>2</sub> w winach hiszpańskich kształtowała się na poziomie 12,8 mg/dm<sup>3</sup> (zakres 3,06–38,40 mg/dm<sup>3</sup>). W przypadku pozostałych badanych przez nas próbek wina średnią zawartość wolnego SO<sub>2</sub> oznaczono na poziomie 21,52 mg/dm<sup>3</sup> w przypadku win bułgarskich, 16,07 mg/dm<sup>3</sup> – wina gruzińskiego „Grigorij” oraz 48,97 mg/dm<sup>3</sup> – wina francuskiego „Cuvee Borie” (tab. I). Natomiast *Silva* i wspólr. (8) oraz *Palenzuela* i wspólr. (11) oznaczyli zawartość wolnego SO<sub>2</sub> w różnych winach

Tabela I. Tabela statystyk opisowych n = 91

Table I. Table of descriptive statistics n = 91

L.p.	Rodzaj wina	Nazwa i kraj pochodzenia wina	n	SO <sub>2</sub> wolny mg/dm <sup>3</sup>	SO <sub>2</sub> ogólny mg/dm <sup>3</sup>
				$\bar{x} \pm SD$	$\bar{x} \pm SD$
1	Wytrawne białe	<i>Ribera de los Molinos</i> , Hiszpania	7	10,69±1,44* (7,68–11,92)	46,98±1,70* (43,84–48,64)
2	Półwytrawne białe	<i>Sophia Sakar Muscat</i> , Bułgaria	6	14,57±3,72 (11,24–19,20)	156,45±14,02* (137,60–169,40)
3		<i>Sophia Riesling</i> , Bułgaria	6	21,26±1,98 (19,04–24,04)	140,11±12,87* (38,72–47,36)
4		<i>Blank de Blanc</i> , Bułgaria	6	14,47±4,55 (10,25–23,04)	112,64±10,52* (102,40–131,84)
5		<i>Cuvee Borie</i> , Francja	11	48,97±26,10* (17,68–88,32)	153,37±26,66* (116,48–195,84)
6		<i>Nubdorfer Bisach</i> , Niemcy	7	70,95±7,91* (62,08–81,92)	158,47±8,84* (144,00–169,74)
7	Półsłodkie białe	<i>Varna 1444</i> , Bułgaria	12	41,62±14,78* (5,12–56,98)	131,92±13,50* (110,08–167,68)
8		<i>Sofia Sakar</i> , Bułgaria	14	23,86±6,68* (10,48–34,60)	127,46±18,15* (113,92–166,40)
9		<i>Ronataji</i> , Węgry	7	21,89±1,64 (19,20–24,08)	98,39±3,40* (93,2–103,68)
10		<i>Sophia Santhia</i> , Bułgaria	6	13,34±2,18* (9,60–15,87)	90,08±6,97* (84,48–99,84)
11		<i>Grigorij</i> , Gruzja	9	16,07±5,50* (10,88–27,04)	74,67±6,64* (61,28–84,48)

\* – różnice istotne statystycznie w zależności od kraju pochodzenia, p &lt; 0,00001

Tabela II. Średnia zawartość ogólnego i wolnego SO<sub>2</sub> w analizowanych winach

Table II. The average content of total and free sulfur dioxide in wines

Parametr \ Rodzaj wina	Wytrawne, białe n = 7	Półwytrawne, białe n = 36	Półsłodkie, białe n = 48	Ogółem n = 91
SO <sub>2</sub> wolny (mg/dm <sup>3</sup> )	10,69±1,44*	37,14±26,5*	24,73±13,46*	28,56±20,73*
SO <sub>2</sub> ogólny (mg/dm <sup>3</sup> )	46,98±1,7*	145,88±23,4*	109,65±26,04*	119,16±36,14*

\* – różnice istotne statystycznie w zależności od zawartości cukrów p &lt; 0,001

białych na poziomie odpowiednio 15,2–40,5 mg/dm<sup>3</sup> oraz 6,08–34,2 mg/dm<sup>3</sup>. Natomiast zawartość ogólnego SO<sub>2</sub> wynosiła w tych badaniach odpowiednio 49,3–117,0 mg/dm<sup>3</sup> oraz 95,0–184,0 mg/dm<sup>3</sup> (8, 11).

Dopuszczalna ze względów zdrowotnych i sensorycznych ilość wolnego SO<sub>2</sub> dla wszystkich gatunków wina bez względu na kraj pochodzenia, zawartość cukru i barwę wynosi 50 mg/dm<sup>3</sup> (6). Natomiast ochronę przed zakażeniami mikrobiologicznymi zapewnia średnio już 20 mg/dm<sup>3</sup> wolnego SO<sub>2</sub> dla win białych oraz 30 mg/dm<sup>3</sup> dla win czerwonych, podczas gdy słodkie wina wymagają większych stężeń 30–40 mg/dm<sup>3</sup>. Wartości te w dużym stopniu uzależnione są od warunków klimatycznych w czasie zbiorów w winnicach *Vitis vinifera* oraz pH wina (8–11). Z uwagi na fakt, że dwutlenek siarki rozpuszcza się w wodnej fazie produktu tworząc kwas, jest on najbardziej efektywny jako środek aseptyczny w kwaśnych lub lekko kwaśnych winach.

Rezultaty przeprowadzonych przez nas badań wskazują na zgodną z obowiązującymi uregulowaniami prawnymi zawartość ogólnego dwutlenku siarki w analizowanych próbkach wina. Przyjmując, iż statystyczny Polak spożywa ok. 9 litrów wina rocznie (12), odpowiada to spożyciu ok. 1100 mg dwutlenku siarki. Tymczasem u niektórych ludzi obserwowano ostre zatrucia po spożyciu jednorazowo od 4 do 6 gramów tego związku, co wywołuje silne podrażnienie błony śluzowej żołądka i jelit. Odruch wymiotny występuje u człowieka po spożyciu jednorazowo 250 mg SO<sub>2</sub>. Jeśli zawartość ogólnego dwutlenku siarki w jednym kieliszku wina o pojemności 100 ml wynosi 11,9 mg, to jak potwierdzają badania doświadczalne na królikach (4), systematyczne podawanie nawet małych dawek SO<sub>2</sub> jako substancji konserwującej prowadzi do obniżenia ogólnej odporności organizmu, a u ludzi z różnymi postaciami astmy występują uczulenia (4), dlatego ta grupa konsumentów podczas zakupu wina powinna szczególnie zwracać uwagę na zawartość siarczynów i wybierać gatunki wina o niskiej zawartości SO<sub>2</sub>, natomiast zdrowi konsumenci mogą bezpiecznie spożywać każdy z badanych w tej pracy rodzajów wina.

## WNIOSKI

Wykazano, iż zawartość wolnego i ogólnego dwutlenku siarki jest zróżnicowana w importowanych białych winach zarówno w zależności od kraju pochodzenia, jak i zawartości cukrów w winie, jednakże w żadnym przypadku nie przekracza dopuszczalnej według obowiązujących norm i przepisów zawartości tego konserwantu w winie gronowym, odpowiednio, 50 i 260 mg/dm<sup>3</sup> (6, 7).

B. Sperkowska, G. Bazylak

### DETERMINATION OF SULFUR DIOXIDE IN POPULAR IMPORTED WHITE WINES

#### Summary

The aim of this study was to analyze the content of free and total sulfur dioxide in set of imported white grape wines, widely available in hypermarkets in the city of Bydgoszcz. The amount of total SO<sub>2</sub> in all of analyzed wines not exceeded the permissible standard value of 260 mg/dm<sup>3</sup>. In contrast, determined amount of free SO<sub>2</sub>, which guarantees protection against microbial spoilage of wine, were significantly varied. In three cases, from the eleven branches of tested white wines, a free SO<sub>2</sub> content was determined

below 20 mg/dm<sup>3</sup> which guarantee the security of the wine spoilage. Only in single sample of analyzed white wines the limit of a free SO<sub>2</sub> exceeding 50 mg/dm<sup>3</sup> was determined. Generally, all these values of determined here SO<sub>2</sub> amounts in considered imported white wines samples were comparable with reference data previously published in various European Union countries and referring to Bulgarian, French, Spanish, German and Hungarian wines.

## PIŚMIENNICTWO

1. *Dudley J.I., Lekli I., Mukherjee S., Das M., Bertelli A.A.A., Das D.K.*: Does White Wine Quality for French Paradox? Comparison of Cardioprotective Effects of Red and White Wines and Their Constituents: Resveratrol, Tyrosol, and Hydroxytyrosol, *J. Agric. Food Chem.*, 2008; 56: 9362-9373. – 2. *Wollny T., Chabielska E., Malinowska-Zaprzalka M., Nazarko J., Rozmyslowicz-Szermińska W., Buczek W.*: Effects of Bulgarian red and white wines on primary hemostasis and experimental thrombosis in rats, *Pol. J. Pharmacol.*, 2003; 55: 1089-1096. – 3. *Tsai S.K., Hung L.M., Fu Y.T., Cheng H., Nien M.W., Liu H.Y., Zhang F.B.Y., Huang S.S.*: Resveratrol neuroprotective effects during focal cerebral ischemia injury via nitric oxide mechanism in rats, *J. Vasc. Surg.*, 2007; 46: 346-353. – 4. *Armentia A.*: Adverse reactions to wine: think outside the bottle, *Curr. Opin. Allergy Clin. Immunol.*, 2008; 8: 266-269. – 5. *Vally H., Thompson P.J.*: Allergic and asthmatic reactions to alcoholic drinks. *Addict. Biol.*, 2003; 8: 3-11. – 6. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 28 maja 2008 r. (Dz. U. Nr 93, poz. 595 z dnia 30 maja 2008 r.). – 7. PN-90/A-75101.23 Przetwory owocowe i warzywne – Przygotowanie próbek i metody badań fizykochemicznych – Oznaczanie zawartości dwutlenku siarki. – 8. *Silva K.R.B., Raimundo I.M., Jr Gimenez, I.F., Alves O.L.*: Optical Sensor for Sulfur Dioxide Determination in Wines, *J. Agric. Food Chem.*, 2006; 54: 8697-8701. – 9. *Legin A., Rudnitskaya A., Lvova L., Vlasov Y., Di Natale C., D'Amico A.*: Evaluation of Italian wine by the electronic tongue: recognition, quantitative analysis and correlation with human sensory perception, *Anal. Chim. Acta*, 2003; 484: 33-44. – 10. *Gomes M.T., Rocha T.A., Duarte A.C., Oliveira J.P.*: Determination of Sulfur Dioxide in Wine Using a Quartz Crystal Microbalance, *Anal. Chem.*, 1996; 68: 1561-1564.
11. *Palenzuela B., Simonet B. M., Rios A., Valcarcel M.*: Determination of free and total sulphur dioxide in wine by use of an amalgamated piezoelectric sensor, *Anal. Chim. Acta*, 2005; 535: 65-72. – 12. *Piekut M.*: Preferencje, częstotliwość oraz okoliczności spożywania napojów alkoholowych wśród studentów, *Przem. Ferm. Owocowo-warzywne*, 2007; 12: 18-20. – 13. *Decnop-Wéeever L.G., Kraak J.C.*: Determination of sulphite in wines by gas-diffusion flow injection analysis utilizing spectrophotometric pH-detection, *Anal. Chim. Acta*, 1997; 337: 125-131. – 14. *Mataix E., Castro M.D.L.*: Determination of total and free sulfur dioxide in wine by pervaporation-flow injection. *Analyst*, 1998; 123: 1547-1549. – 15. *Zhi Z.I., Rios A., Valcarell M.*: Direct Determination of Free Sulfur Dioxide in Wine and Dried Apple Samples by Using a Gas Generating and Purging Device Coupled to a Continuous Flow (Injection) System, *Analyst*, 1995; 120: 2013-2018.

Adres: 85-067 Bydgoszcz, ul. Jagiellońska 13-15.