

*Anna BUCZEK, Jowita JANKOWSKA, Dorota JAROSZ, Anna KALATA, Andrzej OCIEPA, Mikołaj PROTASOWICKI, Hanna STASZEWSKA*

## DWUTLENEK SIARKI W KRAJOWYCH I IMPORTOWANYCH NAPOJACH ALKOHOLOWYCH

## SULPHUR DIOXIDE IN DOMESTIC AND IMPORTED ALCOHOLIC BEVERAGES

Katedra Toksykologii, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie  
ul. Papieża Pawła VI, 71-459 Szczecin

**Abstract.** In period 2001–2006, the content of sulphur dioxide was determined in 90 assortments of wine and beer bought randomly at retail shops and wholesale outlets in Szczecin and West Pomeranian Province, Poland. Sulphur dioxide concentrations were analysed by titration after distillation from acidified samples. Sulphur dioxide was present in all the wines examined. The lowest concentrations, within the range of 1.2–18 mg SO<sub>2</sub> · dm<sup>-3</sup>, were found in the domestic wines. Imported wines contained more sulphur dioxide, with concentrations varying from 4.4 to 217 mg SO<sub>2</sub> · dm<sup>-3</sup>. The highest concentrations were detected in Rhine wines. Concentrations in beers ranged from 0.0 to 8 mg SO<sub>2</sub> · dm<sup>-3</sup>. However in all the wines examined, sulphur dioxide concentrations were below the maximum permitted level, while in beers the detected values were below 10 mg · dm<sup>-3</sup>, which is the level of technological importance. Concluding the results, the wines and beers examined were safe for consumers' health, considering sulphur dioxide content.

**Słowa kluczowe:** dwutlenek siarki, piwo, wino.

**Key words:** beer, sulphur dioxide, wine.

### WSTĘP

W ostatnim okresie w Polsce rośnie spożycie wina i piwa, przy równoczesnym spadku spożycia wódek i innych napojów wysokoalkoholowych. Produkcja piwa znana była już 6 tysięcy lat przed nową erą w państwie Sumerów. Czasów starożytnych sięgają także ślady istnienia winiarstwa. Już wówczas napoje te były wysoko cenione za ich właściwości smakowe, a także za działanie zdrowotne, oczywiście pod warunkiem zachowania umiaru w picciu, na co w odniesieniu do wina zwracał uwagę Hipokrates. Pozytywny wpływ składników wina na zdrowie człowieka potwierdziły prowadzone współcześnie badania naukowe. Zarówno wino czerwone, jak i białe wykazują dużą zdolność wyciągania wolnych rodników (Wasek i Wawer 2002).

Wiadomo, że w starożytności w Egipcie, Grecji i Rzymie pojemniki przeznaczone do przechowywania i transportu wina dezynfekowano przez spalanie w nich siarki. Współcześnie obecność dwutlenku siarki w żywności, która wynika ze stosowania siarczynów sodu i wapnia, wodorosiarczynów sodu, wapnia i potasu lub piroosiarczynów sodu i potasu, jako konserwantów czy piroosiarczynu sodu, jako przeciwutleniacza lub substancji spulchniającej, jest bardzo powszechna. Substancje z tej grupy używane są także we

wszystkich fazach produkcji wina, jako czynnik dezynfekujący, konserwujący, stabilizujący, poprawiający walory barwne wina, zapewniający lepsze wykorzystanie cukru, a nawet poprawiający bukiet wina (Mayén i in. 1996; Wzorek i Bielecka 1998; Pogorzelski i in. 1999; Rutkowski 1999; Barata i in. 2008). Siarczynów używa się również do zabezpieczania chmielu piwowarskiego i jego przetworów. Zła sława dwutlenku siarki w naszym kraju rozpoczęła się w latach 1970, kiedy to zaczęto stosować jego nadmierne ilości przy uproszczonej technologii produkcji win owocowych (Berdowski 1983). Nadmiar SO<sub>2</sub> może jednak pogorszyć aromat i smak wina, a u osób wrażliwych wywołać reakcje uczuleniowe. Dlatego też prowadzone są badania nad możliwościami zredukowania dodatku SO<sub>2</sub> w procesie produkcji wina (Constanti i in. 1998).

Celem niniejszych badań była analiza zawartości SO<sub>2</sub> w winach oraz piwach krajowych i importowanych.

## MATERIAŁ I METODY

W latach 2001–2006 badano zawartość dwutlenku siarki w różnych asortymentach wina i piwa. Napoje zakupiono losowo w sklepach i hurtowniach na terenie Szczecina i województwa zachodniopomorskiego. Ogółem badano 50 asortymentów wina, w tym 4 z Bułgarii, 1 z Węgier, 1 z RPA, 6 z USA, 6 z Francji, 6 z Hiszpanii, 5 z Włoch, 11 z Niemiec i 10 z Polski (tab. 1).

Tabela 1. Badane asortymenty wina  
Table 1. Studied assortments of wine

Kraj Country	Asortyment – Assortment
Bułgaria Bulgaria	Sophia Riesling; Sophia Riesling; Bear Wine; Marica
Węgry Hungary	Kadarka
RPA South Africa	Green Cape
USA	California; Carlo Rossi (czerwone – red); Carlo Rossi (białe – white); Sequoia Ridge Chardonnay; Sequoia Ridge Cabernet Sauvignon; Rocky Creek
Francja France	Bordeaux; Chateau de Montrabech Corbieres; J. B. Buisson Bordeaux; Domaine de Borel Cotes de Bergerac Moelleux; Chabret Rose; Fleur de France Moelleux
Hiszpania Spain	La Mancha; Azua-Blanco Joven; El Campil (białe – white); El Campil (czerwone – red); Gran Oro; Torres
Włochy Italy	Bianco; Il Conte (białe – white); Il Conte (czerwone – red); Sangiovese di Romagna; Rosso-Semi Dolce
Niemcy Germany	Müller Thurgau; Liebfraumilch (Doctor Peter); Liebfraumilch (Saint Urban); Drathen (Weinschoppen); Liebfraumilch (Marienburger); Riesling (Peter Mertes); Kabinet (Peter Mertes); Riesling (Franz Reh & Sohn); Hock (Franz Reh & Sohn); Spätlese (Sommerrauer GmbH); Rhein (Rebian'S)
Polska Poland	Wino Niechcickie – Wine Niechcickie; Wino Cherry-Pewin – Wine Cherry-Pewin; Wino Granat – Wine Granat; Wino Cavalier – Wine Cavalier; Wino Czarna Perła – Wine Czarna Perła; Wino Owocowe (białe słodkie) – Wine Owocowe (white sweet); Wino Oskar Cherry – Wine Oskar Cherry; Wino Cherry Wid & Win – Wine Cherry Wid & Win; Wino Mustak – Wine Mustek; Wino Kat – Wine Kat

Badane 40 asortymentów piwa pochodziło z: Australii 1, Belgii 2, Czech 3, Danii 2, Francji 2, Hiszpanii 1, Holandii 3, Meksyku 1, Niemiec 2, Polski 20, USA 1, Irlandii 1 i Wielkiej Brytanii 1 asortyment. Przy tym 20 asortymentów reprezentowały próbki piwa w butelkach i puszkach (tab. 2).

Tabela 2. Badane asortymenty piwa  
Table 2. Studied assortments of beer

Kraj Country	Asortyment (*) – Assortment (*)
Australia Australia	Foster1 (b, p)
Belgia Belgium	Palm (p); Hoegaarden (b)
Czechy Czech Republic	Pilsner Urquell (b, p); Budweiser (b); Staropramen (b, p)
Dania Denmark	Carlberg (b, p); Faxe Premium (b)
Francja France	Desperados (b); Konnenbourg 1664 (b, p)
Hiszpania Spain	San Miguel (b, p)
Holandia Netherlands	Grolsh (b, p); Heineken (b, p); Patrona (b)
Meksyk Mexico	Corona (b)
Niemcy Germany	Beck's (b, p); Bitburger Premium (b, p)
Polska Poland	Dębowe Mocne (b, p); Harnaś (b); Piwo jasne Lider Price (b); Koźlak (b); Lech mocny (b, p); Tyskie (b); Warka jasne (b, p); Wojak (b); Volt (b, p); Żywiec (b, p); Bosman Special (b, p); Warka Strong (b, p); Tatra Mocne (b, p); Żubr (b, p); Dragon Premium (b); Brok Sambor (b); Sokół (b, p); Jabłonowo Mocne (b); Okocim Mocne (b); Łomża (b)
USA	Miller (b)
Irlandia Ireland	Guinness (b)
Wlk. Brytania UK	Bud (b)

\* – rodzaj opakowania: b – butelka, p – puszka (\* – type of packaging: b – bottle, p – can)

Łącznie zbadano 110 próbek napojów. Analizy zawartości SO<sub>2</sub> wykonano metodą miareczkowania po jego oddestylowaniu z zakwaszonej próbki zgodnie z Polską Normą (PN-90/A-75101/23). Względny błąd metody mieścił się w przedziale do 4%.

## WYNIKI I DYSKUSJA

We wszystkich badanych winach stwierdzono obecność SO<sub>2</sub>, którego stężenia mieściły się w przedziale od 1,2 do 216,8 mg · dm<sup>-3</sup> (tab. 3). Porównanie danych wskazuje, że pod tym względem badane napoje można podzielić na cztery grupy. Najwięcej SO<sub>2</sub> zawierały wina niemieckie, w tym reńskie, w których był on obecny w stężeniach od 98,4 do 216,8 mg · dm<sup>-3</sup>. Mniejsze ilości (8,0–153,6 mg · dm<sup>-3</sup>) odnotowano w winach z RPA, Stanów Zjednoczonych, Francji, Hiszpanii i Włoch. W następnej grupie mieściły się wina z Bułgarii i Węgier (4,4–94,0 mg · dm<sup>-3</sup>), a najmniejsze stężenia SO<sub>2</sub> (1,2–18,0 mg · dm<sup>-3</sup>) odnotowano w winopodobnych napojach polskich.

Powyższe porównanie wskazuje, że obecnie nie stosuje się w Polsce tak znacznych dodatków związków siarki jak w latach 1970. Wykazane stężenia SO<sub>2</sub> w winach dostępnych na naszym rynku nie przekraczają dopuszczalnych wartości, które w zależności od rodzaju wina generalnie mieszczą się w granicach do 150 mg · dm<sup>-3</sup> dla win czerwonych i 200 mg · dm<sup>-3</sup> dla win białych i różowych (Rozporządzenie Komisji WE 606/2009). Od tej zasady mogą być

odstępstwa i tak, w winach o zawartości cukru resztkowego równej lub większej niż  $5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$  dopuszczalne zawartości są wyższe o  $50 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ , a dla niektórych gatunków wina dopuszcza się zawartość  $\text{SO}_2$  do 300, 350 czy nawet  $400 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Dopuszczalna całkowita zawartość dwutlenku siarki, w zależności od kategorii, w winach likierowych wynosi  $150$  i  $200 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ , zaś w musujących  $185$  i  $235 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Komisja dopuszcza zwiększenie całkowitej zawartości dwutlenku siarki ze względów klimatycznych o  $50 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  (wina musujące o  $40 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), jednak nie powinno to powodować przekroczenia stężenia  $300 \text{ mg SO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$  (Rozporządzenie Komisji WE 606/2009).

Tabela 3. Stężenie dwutlenku siarki w winach z różnych krajów  
Table 3. The sulphur dioxide content in wine from different countries

Kraj producenta Contry of producer	Liczba asortymentów Number of assortments	Stężenie, $\text{mg SO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ Concentration, $\text{mg SO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$			
		min	max	$\bar{x}$	s
Bułgaria – Bulgaria	4	4,4	94,0	46,2	20,4
Węgry – Hungary	1	–	–	47,6	–
RPA – South Africa	1	–	–	92,4	–
USA	6	67,2	132,8	89,8	25,5
Francja – France	6	8,0	153,6	98,0	50,8
Hiszpania – Spain	6	66,0	124,4	97,9	20,5
Włochy – Italy	5	84,8	112,8	98,7	13,2
Niemcy – Germany	11	98,4	216,8	145,4	34,8
Polska – Poland	10	1,2	18,0	8,4	6,4

Uzyskane wyniki są porównywalne z rezultatami badań Sperkowskiej i Bazylaka (2009), którzy w winach zagranicznych, zakupionych na terenie Bydgoszczy, stwierdzali dwutlenek siarki w stężeniach  $38,7$ – $195,8 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Również Sarudi i Keleman (1998) w badaniach przydatności metody ICP-AES do analizy zawartości  $\text{SO}_2$  wykazali, że jego zawartość mieściła się w przedziale od  $44,4$  do  $224,9 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Na podobne zróżnicowanie stężeń wskazywały także badania win brazylijskich, w których zawartość  $\text{SO}_2$  wynosiła od  $<10$  do  $235 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  (Machado i in. 2009).

W opinii ekspertów dopuszczalne dzienne pobranie (ADI) dwutlenku siarki nie powinno przekraczać  $0,7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  masy ciała (WHO 2000). Przekroczenie tej wartości nastąpiłoby po wypiciu przez człowieka o masie  $70 \text{ kg}$  ok. 2 kieliszków wina ( $225 \text{ cm}^3$ ) o najwyższej stwierdzonej zawartości dwutlenku siarki. Jak podają Sperkowska i Bazylak (2009), odruch wymiotny występuje u człowieka po jednorazowym spożyciu  $250 \text{ mg SO}_2$ , a zatrucie ostre po dawce od 4 do 5 gramów, czyli 8–10-krotnie większej.

Związki siarkowe, w tym dwutlenek siarki, wpływają na jakość i walory smakowo-zapachowe piwa. Związki te mogą pochodzić z surowców, ale też  $\text{SO}_2$  jest przede wszystkim produkowany przez drożdże w procesie fermentacji (Baca i Baranowski 2000; Salamon 2009). Przeprowadzone badania wykazały, że zawartość dwutlenku siarki w piwie mieściła się w granicach od 0 do  $8 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  (tab. 4). Najwyższe stężenie odnotowano w piwie belgijskim, zaś niektóre asortymenty piw duńskich (1) i polskich (2) nie zawierały tego związku w stężeniu wyższym od wykrywalnego zastosowaną metodą. Zasadniczo różnice między zawartością  $\text{SO}_2$  w piwie w zależności od kraju producenta nie mają istotnego znaczenia. Zawartość dwutlenku siarki w piwie w stężeniu do  $10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  ma pozytywny wpływ na smak i aromat oraz stabilność bukietu napoju (Salamon 2009), zatem z tego

punktu widzenia zawartość w zakresie bliskim tego stężenia jest pożądana. Przepisy krajowe określają najwyższe dopuszczalne stężenie  $\text{SO}_2$  w piwie, łącznie z niskoalkoholowym i bezalkoholowym, na poziomie do  $20 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ , zaś w piwie drugiej fermentacji w beczce do  $50 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  (DzU 2008). Porównanie wyników własnych z powyższymi danymi wskazuje, że badane piwa spełniały wymagania przepisów prawnych. Wyniki potwierdzają także to, że stężenie  $\text{SO}_2$  nie przekraczało wartości, przy której wykazuje on pozytywne działanie na jakość piwa.

Tabela 4. Stężenie dwutlenku siarki w piwach z różnych krajów  
Table 4. The sulphur dioxide content in beer from different countries

Kraj producenta Country of producer	Liczba asortymentów (liczba próbek) Number of assortments (number of samples)	Stężenie, $\text{mg SO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ Concentration, $\text{mg SO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$			
		min	max	$\bar{x}$	s
Australia – Australia	1 (2)	1,6	4,0	2,8	–
Belgia – Belgium	2 (2)	4,4	8,0	6,2	–
Czechy – Czech Republic	3 (5)	0,8	5,6	3,2	2,0
Dania – Denmark	2 (3)	0,0	6,4	2,9	–
Francja – France	2 (3)	0,8	3,2	2,1	–
Hiszpania – Spain	1 (2)	2,4	2,8	2,6	–
Holandia – Netherlands	3 (5)	0,8	4,0	1,8	1,3
Meksyk – Mexico	1 (1)	–	–	0,8	–
Niemcy – Germany	2 (4)	0,8	4,0	2,3	1,4
Polska – Poland	20 (30)	0,0	6,0	2,1	1,6
USA	1 (1)	–	–	0,0	–
Irlandia – Ireland	1 (1)	–	–	0,0	–
Wlk. Brytania – UK	1 (1)	–	–	2,4	–

W przypadku 20 asortymentów piwa badano próbki napoju butelkowanego i puszkowanego (tab. 5).

Tabela 5. Porównanie stężeń dwutlenku siarki w piwach butelkowanych i puszkowanych  
Table 5. Comparison of the sulphur dioxide content in bottled and canned beer

Rodzaj opakowania Type of packaging	Liczba asortymentów Number of assortments	Stężenie, $\text{mg SO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ Concentration, $\text{mg SO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$			
		min	max	$\bar{x}$	s
Butelki – Bottle	20	0,0	5,6	2,6	1,5
Puszki – Can	20	0,0	4,0	1,6	1,0

Porównanie zawartości wskazuje, że piwo w butelkach zawierało nieco więcej dwutlenku siarki niż piwo w puszkach. Niewielkie różnice stwierdzono w 15 na 20 asortymentów, w pozostałych przypadkach stężenia były jednakowe (3 przypadki) lub nieco więcej  $\text{SO}_2$  notowano w piwie puszkowanym (2 przypadki). Przyczyną tego może być wchodzenie tego związku w reakcje z opakowaniem.

## WNIOSKI

1. Wszystkie asortymenty wina oraz większość asortymentów piwa (z wyjątkiem trzech) wykazywały obecność dwutlenku siarki.

2. Pod względem poziomu zawartości SO<sub>2</sub> wina można podzielić na cztery grupy, przy czym wina importowane zawierały więcej tego związku niż winopodobne napoje krajowe.

3. Zawartość SO<sub>2</sub> w piwie była wielokrotnie mniejsza niż w winie i mieściła się w zakresie uznanym za pożądany z technologicznego punktu widzenia. Pewien wpływ na stężenie tego związku miał też rodzaj opakowania, generalnie nieco więcej niż piwa puszkowane zawierały piwa butelkowane.

4. Zawartość SO<sub>2</sub> we wszystkich badanych napojach alkoholowych mieściła się w granicach dopuszczalnych obowiązującymi przepisami i nie stwarzała zagrożenia dla zdrowia konsumenta.

## PIŚMIENNICTWO

- Baca E., Baranowski K.** 2000. Związki siarkowe w brzeczce i w piwie. Cz. 1. Przem. Ferment. Owoc.-Warz. 44 (2), 20–23.
- Barata A., Caldeira J., Botelho R., Pagliara M., Malferito-Ferreira M., Loureiro V.** 2008. Survival patterns of *Dekkera bruxellensis* in wines and inhibitory effect of sulphur dioxide. Food Microbiol. 121, 201–207.
- Berdowski J.** 1983. Można i trzeba mówić dobrze o winie owocowym. Przem. Ferment. Owoc.-Warz. 27 (10), 20–21.
- Constantí M., Reguant C., Poblet M., Zamora F., Mas A., Guillamón J.M.** 1998. Molecular analysis of yeast population dynamics: Effect of sulphur dioxide and inoculum on must fermentation. Int. J. Food Microbiol. 41, 169–175.
- Dziennik Ustaw** 2008. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 18 września 2008 r. w sprawie dozwolonych substancji dodatkowych. Nr 177, poz.1094.
- Machado R.M.D., Toledo M.C.F., Vicente E.** 2009. Sulphite content in some Brazilian wines: analytical determination and estimate of dietary exposure. Eur. Food Res. Technol. 229, 383–389.
- Mayén M., Mérida J., Medina M.** 1996. Influence of the addition of sulphur dioxide and must hyperoxidation on the phenolic fractions during vinification of Sherry wines. Food Chem. 56 (1), 7–13.
- PN-90/A-75101/23.** Oznaczanie zawartości dwutlenku siarki.
- Pogorzelski E., Czyżycki A., Koch M.** 1999. Stabilizacja win zawierających zmętnienia dekstranopodobne. Przem. Ferment. Owoc.-Warz. 43(8), 23–25.
- Rozporządzenie Komisji WE 606/2009** z dnia 10 lipca 2009 ustanawiające niektóre szczegółowe zasady wykonania rozporządzenia Rady (WE) nr 479/2008 w odniesieniu do kategorii produktów winiarskich, praktyk enologicznych i obowiązujących ograniczeń.
- Rutkowski A.** 1999. Dodatki w przetwórstwie owoców i warzyw. Przem. Ferment. Owoc.-Warz. 6, 12–15.
- Salamon A.** 2009. Dytlenek siarki w piwie. Cz. 1: Wada produkcyjna, czy jednak... zaleta? Przem. Ferment. Owoc.-Warz. 53 (2), 14–15.
- Sarudi I., Keleman J.** 1998. Determination of sulphur and total sulphur dioxide in wines by an ICP-AES method. Talanta 45, 1281–1284.
- Sperkowska B., Bazylak G.** 2009. Ocena zawartości dwutlenku siarki w popularnych białych winach pochodzenia zagranicznego. Bromat. Chem. Toksykol. 42 (3), 1067–1072.
- Wasek M., Wawer I.** 2002. Badania antyoksydacyjnych właściwości win owocowych i gronowych metodą EPR. Przem. Ferment. Owoc.-Warz. 46 (1), 22–23.
- World Health Organization (WHO).** 2000. Evaluation of certain food additives (fifty-first report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives). WHO Techn. Rep. Ser. No. 891, WHO, Geneva.
- Wzorek W., Bielecka K.** 1998. Wpływ wybranych środków na stabilizację polifenolową czerwonego wina gronowego. Przem. Ferment. Owoc.-Warz. 42 (6), 24–28.