

**STUDIJ HORTIKULTURA  
MODUL AG1163 VINARSTVO**

**INTERNA SKRIPTA  
vježbe**

## **SADRŽAJ**

1. ODREĐIVANJE ROKA BERBE, KONCENTRACIJA ŠEĆERA I UKUPNE KISELOSTI GROŽĐA I MOŠTA .....	3
2. ODREĐIVANJE ŠEĆER U MOŠTU .....	8
3. ODREĐIVANJE KISELOSTI MOŠTA I VINA.....	13
4. METODA PAPIR KROMATOGRFIJE .....	15
5. METODE ODREĐIVANJA SUMPORNOG DIOKSIDA U VINU.....	17
6. POSTUPCI OTKISELJAVANJA, DOKISELJAVANJA, POJAČAVANJA/DOSLAĐIVANJA .....	24
POJAČAVANJE .....	24
B) DOSLAĐIVANJE.....	25
C) DOKISELJAVANJE.....	28
D) OTKISELJAVANJE .....	30
7. BISTRENJE I BISTRILA .....	33
8. FILTRACIJA VINA .....	38
9. ODREĐIVANJE REDUCIRAJUĆEG ŠEĆERA U MOŠTU I VINU.....	50
a) Metoda po Lane-Eynon-u .....	50
b) Metoda po Rebeleinu .....	52
10. ODREĐIVANJE HLAPIVE KISELOSTI.....	55
11. ODREĐIVANJE ALKOHOLA .....	57
Određivanje količine alkohola pomoću ebulioskopa po Malligand-u: .....	57
Određivanje alkohola metodom destilacije vina (referentna metoda).....	59
Određivanje specifične težine vina .....	60
Određivanje ekstrakta vina (ukupne suhe tvari).....	61

## 1. ODREĐIVANJE ROKA BERBE, KONCENTRACIJA ŠEĆERA I UKUPNE KISELOSTI GROŽĐA I MOŠTA

Zdravo i tehnološki zrelo grožđe jedan je od preduvjeta u proizvodnji kvalitetnog vina. Tehnološka zrelost grožđa ne mora se podudarati sa punom zrelošću grožđa. Puna zrelost nastupa u trenutku kada u razmaku od nekoliko dana koncentracija šećera ne raste što je prvenstveno vezano uz odrvenjavanje peteljke te prekid asimilacijskih tokova između bobice grozda i vinove loze. U tom trenutku usporava se i pad ukupne kiselosti koji je do tada bio intenzivan uslijed disanja bobice. Uglavnom se kod proizvodnje većine vina puna zrelost poklapa sa tehnološkom zrelošću. Do odstupanja dolazi kod proizvodnje pjenušavih vina, predikatnih vina te vina pojedinih aromatičnih sorata kada tehnološka zrelost može nastupiti pred ili po punoj zrelosti grožđa.

U trenutku prekida asimilacijskih tokova koncentracija šećera još može rasti uslijed isparavanje vode iz bobice tj zahvaljujući koncentriranju sastojaka.

Visoko kvalitetno vino rezultat je djelovanja više faktora i to sinteze voćnih aroma u grožđu, redukcije nezrelih tanina kod crnog grožđa te nakupljanje željenih koncentracija šećera i pada kiselina. Međutim rijetko se u bobici grožđa do njihovih optimalnih koncentracija dolazi u istom trenutku jer bi nam tada određivanje roka berbe bilo vrlo jednostavno. Ne smijemo zaboraviti i klimatske prilike u pojedinoj godini, posebice u vremenu neposredno prije berbe jer one uz to što značajno utječu na dinamiku dozrijevanja grožđa uvjetovati će i trenutak berbe (npr. iznenadna kiša dan prije određenog roka odgoditi će početak berbe za najmanje jedan dan )

### ZRELOST GROŽĐA

- *Fiziološka zrelost grožđa*- kada je njegova sjemenka sposobna klijeti te u mogućnosti sa svojim rezervnim tvarima ishraniti klicu dajući novu biljku.
- *Puna zrelost*- kada se u bobici prestane povećavati sadržaj šećera a ukupna kiselost opadati.
- *Prezrelost grožđa*- u tom periodu u bobicama se povećava sadržaj šećera, no ono je relativno pošto se javlja zbog isparavanja vode iz bobica. Prezrelost grožđa može biti praćeno i razvojem plemenite plijesni (*Botrytis cinerea*).
- *Tehnološka zrelost grožđa*- kada utvrđeni sadržaj šećera i kiselina najviše odgovara za proizvodnju vina određenog tipa. Ta zrelost najčešće se poklapa sa punom zrelošću.

## **INDEKS ZRELOSTI**

Zrelost grožđa najčešće se određuje analizom sadržaja šećera i ukupnih kiselina u moštu dobivenom od reprezentativnog uzorka grožđa.

### a) PREMA BENVENIGNU

$$R = \frac{^{\circ}\text{Oe} \times 10}{\text{ukupna kiselost (g/L)}}$$

$^{\circ}\text{Oe}$  - Oechslorovi stupnjevi dobiveni mjerenjem gustoće mošta Oechslorovim moštomjerom

$R > 100$ , grožđe odlične kvalitete

$R = 70$  do  $100$ , grožđe vrlo dobre kvalitete

$R < 70$ , grožđe loše kvalitete

### b) PREMA FEREU

$$R = \frac{\text{šećer (g/L)}}{\text{ukupna kiselost (g/L)}}$$

$R > 45$ , grožđe odlične kvalitete

$R = 35$ - $45$ , grožđe zadovoljavajuće kvalitete

$R < 35$ , grožđe nije dobre kvalitete

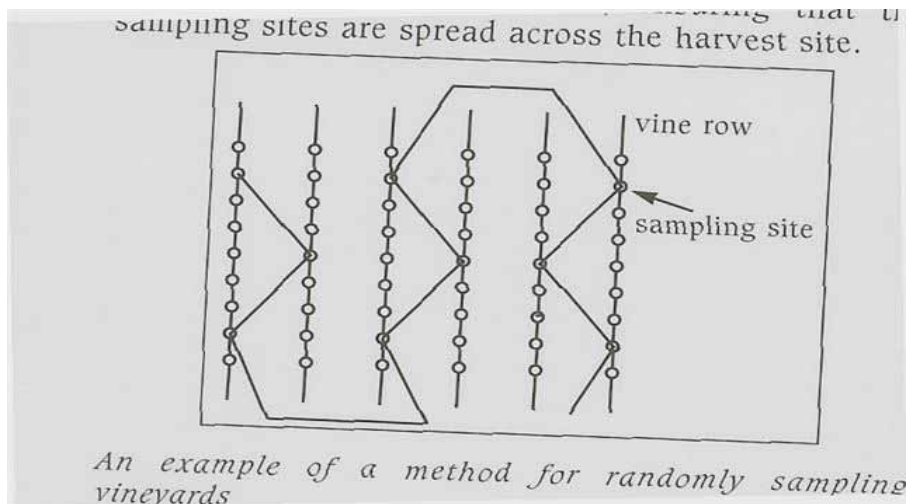
Trenutak berbe grožđa može se odrediti i praćenjem pojedinih parametara i to:

- masa 100 bobica
- koncentracija šećera
- ukupna kiselost
- pH
- puferni kapacitet
- sastavu pojedinačnih organskih kiselina
- aromi grožđa (sortnost i intenzitet)
- fenolnoj zrelosti
- zrelosti sjemenki

Ono što je jako važno je i pravilno uzorkovanje tj. uzimanje reprezentativnog uzorka za analizu.

### Uzorkovanje grožđa

- možemo uzimati cijele grozdove ili samo bobice
- izbjegavati prve redove u vinogradu, te prve loze u redu
- uzimati uzorak s obje strane vinove loze
- obratiti pažnju na položaj grozda (u sjeni ili na suncu)
- uzimati bobice s dna, sredine i vrha grozda



### 1. Masa 100 bobica

Izvaže se 100 bobica, koje predstavljaju reprezentativni uzorak iz vinograda, u trenutku kada masa bobica više ne raste grožđe je u punoj zrelosti. Nakon toga grožđe počinje gubiti na težini no što ne znači da će i njegova kakvoća opadati.



Na slici je vidljiva razlika u veličini bobica u trenutku uzorkovanja te na to posebice treba obratiti pažnju, tj. tijekom uzimanja obuhvatiti jednaki omjer većih i manjih bobica.

### 2. Koncentracija šećera

Šećer u bobicu dolazi u obliku disaharida saharoze koja se odmah hidrolizira na heksoze i to glukozu i fruktozu. Tijekom dozrijevanja sadržaj šećera raste a mjeri se pomoću:

- refraktometra
- aerometara (moštomjera ili moštinih vaga)
  - a najčešće se izražava u :
- Oechselima (°Oe)
- Babo ili Klosterneuburg (°Kl)

### **3. Ukupna kiselost**

Čine ju organske kiseline i to najvećim dijelom vinska i jabučna kiselina. Tijekom dozrijevanja grožđa vinska kiselina je puno stabilnija dok se koncentracija jabučne kiseline smanjuje, prvenstveno radi procesa disanja u kojem kao glavni izvor energije zamjenjuje glukozu.

### **4. Puferni kapacitet i pH**

Puferni kapacitet se tijekom dozrijevanja grožđa i pada ukupne kiselosti također smanjuje. Opisujemo ga kao sposobnost groždanog soka, mošta ili vina da se odupire promjeni pH vrijednosti uslijed dodavanja kiseline ili baze. Definiira se potrošnjom lužine koja je potrebna za povećanje pH za jednu jedinicu.

Suprotno pufernom kapacitetu uslijed smanjenje ukupne kiselosti, pH vrijednost tijekom dozrijevanja grožđa raste.

### **5. Odnos između vinske i jabučne kiseline**

Odnos između pojedinačnih organskih kiselina određuje se metodom tekućinske kromatografije, enzimatski, metodom papir kromatografije. Odnos između pojedinačnih organskih kiselina definiran je sortom, položajem, klimatskim prilikama tijekom dozrijevanja. Koncentracija vinske kiseline kreće se od 3 pa u nekim slučajevima sve do 10 g/L dok jabučne ima od 1 pa do 4 g/L.

Vinska kiselina	5,87	5,42	4,70	5,62
Jabučna kiselina	2,98	2,58	3,50	2,43
Limunska kiselina	0,23	0,20	0,21	0,22
Vinska/jabučna	1,96	2,10	1,34	2,31

### **6. Fenolni spojevi u grožđu (fenolna zrelost)**

Važna je kod određivanja roka berbe crnoga grožđa. Antocijani kao glavni nosioci boje nalaze se u kožici bobice dok su tanini jednim dijelom smješteni u kožici a jednim dijelom u sjemenki bobice. Za visoko kvalitetna crna vina poželjno je prisutnost „zrelih“ polimeriziranih tanina koji više nisu toliko gorki, grubi već su na okus mekani. Tijekom dozrijevanja tanini iz kožice polimeriziraju prelazeći u molekule velike molekularne mase čime na okus postaju puno nježniji za razliku od niskomolekularnih tanina koji su tvrdi, grubi, astringentni. Astringencija tanina smještenih u sjemenki tijekom dozrijevanja značajno se ne mijenja no mijenja se razina njihovog izdvajanja tijekom proizvodnje vina. Tijekom dozrijevanja sjemenka bobice mijenja boju iz zelene u smeđu a paralelno sa tom promjenom smanjuje se i ekstraktibilnost tanina. Utvrđivanje fenolne zrelosti može se obaviti jednostavnim spektrofotometrijskim metodama određivanja sadržaja ukupnih fenola, ukupnih antocijana, visokomolekularnih i niskomolekularnih tanina ili senzornom ocjenom kožice te sjemenke pojedine bobice.



## **7. Aroma grožđa**

Stupanj zrelosti grožđa utječe i na koncentracije aromatskih komponenti koje su uglavnom smještene u kožici bobice. Jednostavan način njihovog utvrđivanja je :

- izdvojiti približno 200 bobica
- odvojiti kožicu od mesa i koštica te staviti u približno 200 ml 10-15% otopine etanola te dodatkom vinske kiseline svesti pH na 3,0
- dobro zatvoriti i ostaviti nekoliko dana
- odvojiti alkoholnu otopinu i mirisanjem ocijeniti intenzitet i kakvoću mirisa

## 2. ODREĐIVANJE ŠEĆERA U MOŠTU

Određuje se:

- kemijskim metodama
- fizikalnim metodama

Kemijske metode su preciznije, a baziraju se na kemijskim reakcijama šećera sa odgovarajućim reagensima

- metoda po Rebeleinu
- metoda po Lane & Eyon

Fizikalne metode su brze su i jednostavne. Iako su manje točne od kemijskih, u praksi daju zadovoljavajuće rezultate i najčešće se koriste. Mjere ukupnu topivu tvar u moštu što je direktni pokazatelj sadržaja šećera, pošto šećer predstavlja oko 95% ukupne topive tvari mošta.

- pomoću aerometra ili moštne vaga (Babo, Oechsle) čiji rad je baziran na Arhimedovom zakonu koji kaže da objekt postavljen u tekućinu će istisnuti volumen tekućine jednak svojoj težini
- pomoću refraktometra (optički instrument)

### **Baboo-va (Klosterneuburgova) moština vaga**

-izražava sadržaj šećera u masenim postocima (w/w) tj. stavlja u odnos masu otopljene tvari (šećera) sa masom otopine (mošta)  $\times 100\%$ .

°**KI** predstavljaju težinski % šećera

°**KI** = koliko grama šećera ima u 100 g mošta

Baždaren je na 17.5°C ili na 15°C.

Korekcija:

-za svaka 2 °C **ispod** označene temperature, oduzme se od očitane brojke 0.1%

-za svaka 2 °C **iznad** označene temperature, očitanoj brojci se dodaje 0.1%

## Oechsllova moštna vaga

-daje vrijednost specifične težine mošta, pokazuje za koliko grama litra mošta ima veću masu od litre vode pri istoj temperaturi tj. temelji se na razlici u specifičnoj težini 1 L mošta i 1 L vode

Baždarena je za rad na 17.5°C ili na 15°C.

Korekcija:

za svaki 1°C **ispod** označene temperature odbije se 0.2 °Oe

za svaki 1°C **iznad** označene temperature dodaje se 0.2 °Oe

Stupnjevi °Oe predstavljaju brojčane vrijednosti decimalnih mjesta specifične težine mošta

-drugu i treću decimalu kada je očitavanje < 100  
npr 80 °Oe = 1.080

-prvu, drugu i treću decimalu, kada je očitavanje >100  
npr 103 °Oe = 1.103

## Formule za izračunavanje

$$\% \text{ šećera (g/100 mL)} = \text{°Oe} \times 0,266 - 3$$

$$\% \text{ šećera (g/100 mL)} = \text{°Oe} / 4 - 3$$

$$\text{°Oe} / 6 - 2,5 = \text{vol\% alkohola}$$

$$\text{°Oe} / 8 = \text{vol\% alkohola}$$

-za pretvoriti °Kl u °Oe treba °Kl x 5 = °Oe

-količina alkohola u vinu se izražava u vol%. Vol% (ml /100 mL x 100) npr. 10 vol% etanola znači 10 ml etanola otopljenih u 100 ml otopine

$$\text{vol\% alkohola u budućem vinu} = \text{vol \% šećera} \times 0.59 = \text{vol \% alkohola}$$

Dodatkom 1 kg šećera na 100 L mošta nastaje oko **0.59** vol.% alkohola

Sadržaj šećera u moštu ili volumni postotak alkohola u budućem vinu možemo očitati i direktno iz Salleronovih ili Oechsllovih tablica. Postoje male razlike u očitanim vrijednostima, a temeljene su u razlici u kiselinskom sastavu mošta. Zato se Oechsllove

tablice preporučuju za kontinentalnu regiju gdje je sadržaj kiselina nešto viši (svojim prisustvom povećava specifičnu težinu mošta) u odnosu na primorsku regiju gdje je koncentracija kiselina u moštu niža

Razlika u očitanoj vrijednosti biti će i između korištenih moštnih vaga pošto °Kl pokazuju težinske%, a °Oe se temelje na specifičnoj težini mošta. Razlika proizlazi iz toga što 1 L mošta nije jednaka 1 kg mošta tj. 1 L mošta je teža od 1 kg te će samim time i očitane vrijednosti šećera °Oe moštnom vagom biti veća u odnosu na °Kl. Pošto u praksi određujemo koliko kg šećera sadržava 100 L mošta onda nam se i °Oe čine puno preciznijim izborom.

### **Primjer**

Očitali smo 80 °Oe. Gledano u Oechslonovoj tablici to odgovara 172 g/L ili 17,2 % šećera. Ista vrijednost gledana u Salleronovoj tablici biti će 183 g/L ili 18,3 Do tog rezultata mogli bismo doći i računski

$$80 \times 0,266 - 3 = 18,28 \text{ \% (prema Salleronovoj tablici)}$$

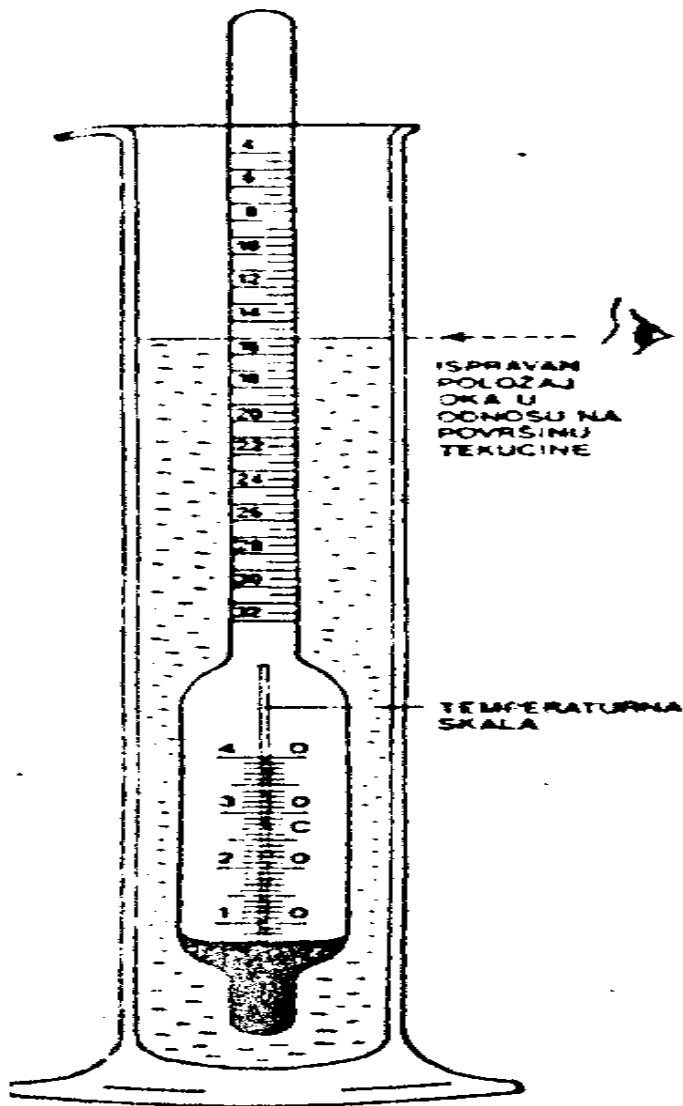
ili

$$80 / 4 - 3 = 17,0 \text{ \% (prema Oechslonovoj tablici)}$$

Množenjem dobivenih % sa 0,59 dobiti ćemo buduće vol% alkohola u vinu tj

$$18,28 \times 0,59 = 10,78 \text{ vol\%}$$

<b>Oechslova tablica</b>				<b>Salleronova tablica</b>			
Baboov moštomjer [%]	Spec. težina - Oechslovi stupnjevi [Oe°]	Šećer [g/l]	Alkohol [%]	Baboov moštomjer [%]	Spec. težina - Oechslovi stupnjevi [Oe°]	Šećer [g/l]	Alkohol [%]
10,50	50	97	5,8	10,40	50	103	6,0
10,70	52	99	5,9	10,85	52	108	6,3
11,10	54	104	6,2	11,25	54	114	6,7
11,50	56	110	6,5	11,66	56	119	7,0
12,00	58	116	6,9	12,06	58	124	7,3
12,40	60	121	7,2	12,47	60	130	7,6
12,80	62	126	7,5	12,87	62	135	7,9
13,30	64	133	7,9	13,26	64	140	8,2
13,70	66	136	8,1	13,66	66	146	8,6
14,10	68	143	8,5	14,05	68	151	8,9
14,40	70	147	8,8	14,45	70	156	9,2
14,80	72	152	9,1	14,83	72	162	9,5
15,20	74	158	9,4	15,22	74	167	9,8
15,60	76	163	9,7	15,60	76	172	10,1
15,90	78	167	10,0	15,99	78	178	10,5
16,30	80	172	10,3	16,38	80	183	10,8
16,70	82	178	10,6	16,76	82	188	11,0
17,10	84	183	10,9	17,15	84	194	11,4
17,40	86	187	11,2	17,53	86	199	11,7
17,80	88	192	11,5	17,91	88	204	12,0
18,20	90	198	11,8	18,28	90	210	12,3
18,50	92	202	12,1	18,65	92	215	12,6
18,80	94	206	12,3	19,04	94	220	12,9
19,00	96	209	12,5	19,42	96	226	13,3
19,30	98	213	12,7	19,78	98	231	13,6
19,70	100	218	13,0	20,17	100	236	13,9
20,10	102	223	13,3	20,53	102	242	14,3
20,50	104	229	13,7	20,89	104	247	14,6
21,00	106	236	14,1	21,26	106	252	14,9
21,40	108	242	14,5	21,63	108	258	15,2
21,80	110	248	14,8	21,99	110	263	15,5
22,20	112	254	15,2	22,35	112	268	15,9
22,60	114	259	15,5	22,71	114	274	16,2
23,00	116	264	15,8	23,07	116	279	16,4
23,40	118	270	16,1	23,44	118	284	16,7
23,80	120	276	16,5	23,80	120	290	17,1
24,10	122	280	16,7		122	294	17,4
24,50	124	286	17,1		124	300	17,7



Kod bijelih moštova očitavamo donji meniskus kod crnih gornji meniskus. Očitavanje se vrši u visini očiju.

### **RAD S REFRAKTOMETROM**

Rad se zasniva na prelamanju svjetlosti koja prolazi kroz sloj mošta. Veličina kuta pod kojim se svjetlost lomi zavisi od gustoće mošta.

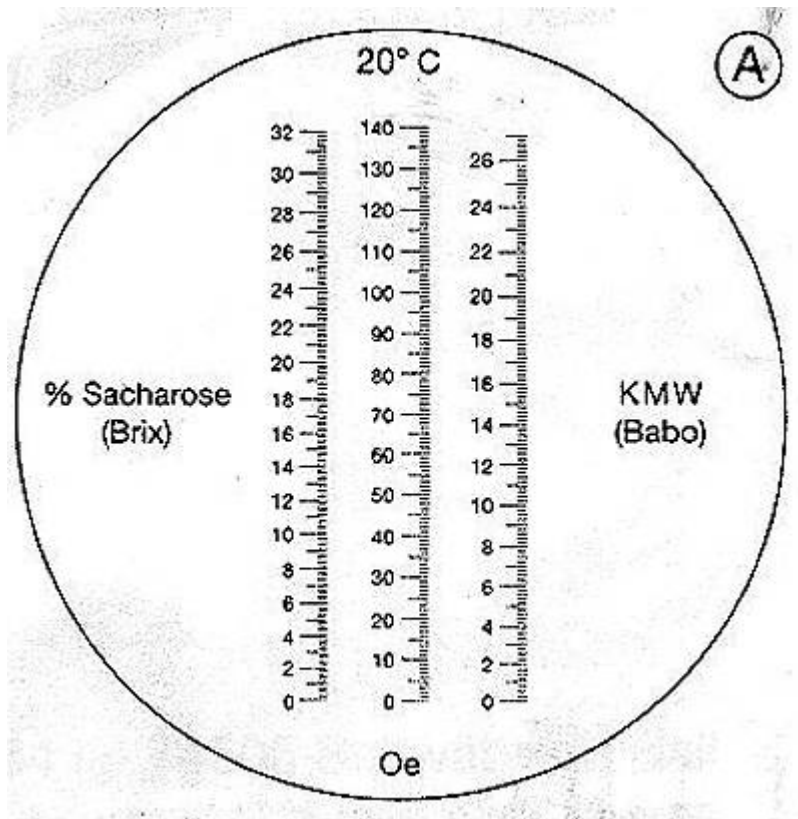
Ako je gustoća veća to je lom svjetla veći i obrnuto.

Lom svjetla se na skali refraktometra vidi u obliku manjeg ili većeg stupca sjene. Očitavaju se vrijednosti koje se nalaze na granici svijetlog i tamnog polja.

Stariji refraktometri na skali imaju postotak suhe tvari do se kod novijih modela direktno očitavaju °Oe.

Formula za preračunavanje postotka suhe tvari u °Oe je

$$\% \text{ suhe tvari} \times 4,25 = \text{°Oe}$$



### 3. ODREĐIVANJE KISELOSTI MOŠTA I VINA

Dva najvažnija načina izražavanja kiselosti su:

**Ukupna kiselost (titracijski aciditet)**  
**Realna kiselost (pH vrijednost)**

Ukupnu kiselost čine slobodne organske i neorganske kiseline te njihove soli kao i druge kisele tvari koje se mogu titrirati bazom

Određuju se:

- metodom direktne titracije
- metodom potenciometrijske titracije

### **Metoda direktne titracije**

Ova metoda bazira se na neutralizaciji svih kiselih frakcija otopinom neke lužine.

Na osnovi utroška lužine (NaOH) izračunava se ukupna kiselost.

Kao indikatori najčešće se koristi bromtimolplavi.

Titracijska kiselost izražava se u **g/L (kao vinska)**

### **Metoda potenciometrijske titracije**

Zasniva se na neutralizaciji kiselina i njihovih kiselih soli dodavanjem lužine (NaOH) do postizanja ekvivalentne točke titracije. Ekvivalentna točka titracije će biti pri pH 7 samo kod titracije jakih kiselina s jakim lužinama i obrnuto, dok će u svim drugim slučajevima ekvivalentna točka biti pomaknuta u kiselu ili lužnato područje. U slučaju neutralizacije vina ekvivalentna točka je pri pH 8,2

Kod ove metode nije potreban indikator.

Realna kiselost (pH)

Pod realnom kiselošću (aciditetom) mošta ili vina podrazumijeva se koncentracija slobodnih vodikovih iona u moštu ili vinu. Kreće od pH 2,8 do pH 4,0

Vrijednost ovisi o stupnju disocijacije pojedinačnih organskih kiselina te koncentraciji kalijevih i natrijevih iona

### **POSTUPAK TITRACIJE**

U laboratorijsku čašu odpipetira se

- 10 ml uzorka

- doda 2 do 3 kapi indikatora brom timol plavog

- titrira sa 0,1 M NaOH do pojave **maslinasto zelene boje**.

$$\text{Ukupna kiselost ( g/L kao vinska) = ml utrošene 0,1 M NaOH} \times 0,0075 \times 100$$

$$= \text{ml utrošene 0,1 M NaOH} \times 0,75$$

**1000 mL M NaOH neutralizira 75 g vinske kiseline**

**1 mL M NaOH neutralizira 0, 075 g vinske k.**

**1 mL 0,1 M NaOH neutralizira 0, 0075 g vinske k.**

Sa 100 se množi kako bi se mL preveli u litre pošto se ukupna kiselost izražava u g/L

#### 4. METODA PAPIR KROMATOGRAFIJE

Metoda dokazivanje određenih tvari u nekoj smjesi. Spada u grupu fizikalnih metoda razdvajanja, temelji se na raspodjeli komponenata neke smjese između dvije faze.

1. faza nepokretna (može biti kruta ili tekućina)
2. faza pokretna (tekućina ili plin).

Odjeljivanje kiselina vina u kromatografskom sustavu temelji se na različitoj sposobnosti kretanja mobilne i nepokretne faze.

U vinarstvu ima praktično značenje pri utvrđivanju početka i tijeka biološke razgradnje jabučne kiseline.

**POTREBNI UVJETI:** -tvar koju ispitujemo mora biti u tekućoj fazi, a u smjesi mora biti zastupljena sa najmanje 1%. Uz to potrebno je otapalo, koje je karakteristično za svaku tvar. Ono otapa pojedine tvari u smjesi i povlači ih sa sobom po krutoj fazi različitom brzinom koja ovisi o njihovoj topivosti, vrsti otapala i sl.

Princip papir kromatografije:

Kromatogram se stvara nanošenjem uzorka u obliku točke blizu jednog kraja trake specijalnog kromatografskog papira i ishlapljivanjem viška otapala.

Papir se unosi u dobro zatvorenu komoru čiji je prostor zasićen smjesom otapala koji služi za razvijanje kromatograma. Vrh papira uroni se u smjesu otapala. Penjući se kroz pore papira, otapalo nosi sobom topive komponente koje će se kretati različitim brzinama ovisno o njihovim koeficijentima raspodjele, i na taj će se način na papiru razdvojiti.

Po završetku penjanja komponente se raspodjeljuju u paralelnim zonama duž trake kromatografskog papira. Mjesto na kojem se javlja određena kiselina stalno je, a određeno je tzv.  $R_f$  vrijednošću

**$R_f$  vrijednost mjerilo je za brzinu puta neke tvari na kromatografskom papiru.**

Te su vrijednosti uvijek manje od 1 ili jednake 1, bez obzira na dužinu papira (varira do 10% radi promjene temperature, koncentracije i onečišćenja otapala, homogenosti papira...)

$R_f$  vinska = 0, 28  
 $R_f$  limunska = 0, 45  
 $R_f$  jabučna = 0, 54  
 $R_f$  mliječna = 0, 75

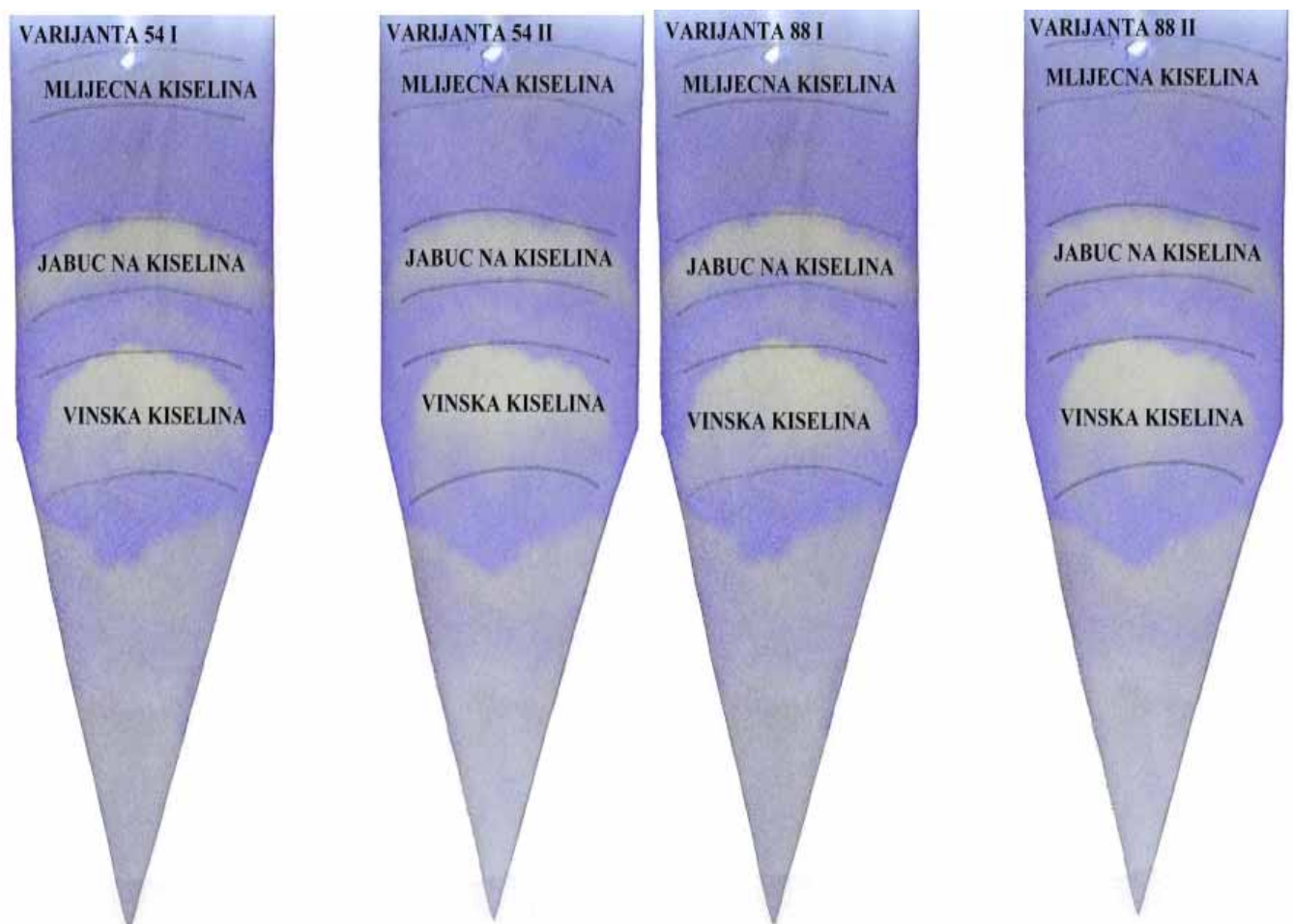
**POTREBAN MATERIJAL:**

- filter papir Wathman No.1
- otapalo
- mikrošprica
- kromatografska kutija

**Otapalo:**

-otopina n-butanola, octene kiseline i vode u omjeru 4:1:5. Otopina se priprema miješajući komponente pri čemu slijedi njihova separacija u dva sloja, vodeni(onaj niži) se odstranjuje. Bromfenol se dodaje u koncentraciji od 1 g/L butanola. Ako tijekom toga dođe do ponovnog stvaranja odvojene vodene faze treba ju ukloniti

Pod optimalnim uvjetima dužina trajanja procesa je oko 3 sata tj. dok se papir umočen u otopinu njome ne namoči do približno jednog centimetra ispod ruba papira. Nakon toga papir se suši na prozračnom mjestu a ako je dan vlažan poželjno ga je smjestiti između dva lista papira. Napomena: Ukoliko otapalo namoči papir do vrha povući će se i komponente pa se postupak mora ponoviti.



## 5. METODE ODREĐIVANJA SUMPORNOG DIOKSIDA U VINU

Primjena SO<sub>2</sub> u vinarstvu seže daleko u prošlost, 1487godine u Prusiji je kraljevskom odlukom legalno dopuštena primjena SO<sub>2</sub> u vinarstvu no to ne znači da nije i prije korišten (Engleski i Nizozemski trgovci vinima odavno su palili sumporne trake u bačvama-trik koji su naučili još od starih Rimljana). Sumporni dioksid danas je univerzalno enološko sredstvo oznake E220 ili E202.

Njegovo djelovanje u vinarstvu je antiseptično (baktericidno i fungicidno), koagulacijsko te antioksidativno.

### OBLICI SO<sub>2</sub> U PRIMJENI:

- elementarni sumpor (prah i trake sa sumporom)
- plinoviti sumporni dioksid
- 5 % sumporasta kiselina H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>
- enološki čisti kalijev ili natrijev metabisulfit

### Elementarni sumpor

- Uglavnom za sumporenje praznih bačava
- Zaštita podruma od plijesni i mikroorganizama
- Najvjerojatnije najstariji oblik upotrebe
- 1 g sumpora daje 2 g SO<sub>2</sub>
- Paljenjem 10 g sumpora dobije se 13-14 g SO<sub>2</sub>
- Gubitak oko 30 % uslijed nepotpunog sagorijevanja traka, jedan dio sumpora niti ne izgori već direktno pada u vino (mogućnost pojave sumporovodika) dok se jednim dijelom sintetizira sumporna kiselina

### Plinoviti SO<sub>2</sub>

- Mogućnost točnog doziranja- sulfitometri
- Visoka čistoća dodanog SO<sub>2</sub>
- Dolazi u čeličnim bocama
- Pod pritiskom od 4-5 bara na 15-20 °C je u tekućem stanju
- Kod sumporenja dolazi do smanjenja pritiska pri čemu prelazi u plinovito stanje

### Kalij metabisulfit (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)- trgovački naziv Vinobran

- sadrži 57 % SO<sub>2</sub>
- dodatkom npr 10 g kalijmetabisulfita na 100 L vina osloboditi će se 5 g SO<sub>2</sub> u 100 L što odgovara 50 mg/L
- dodatak teoretski može smanjiti kiselost vina za 0,3-0,5 g uslijed oslobađanja K koji se veže na vinsku kiselinu

### 5% otopina sumporaste kiseline (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)

- Najčešće u primjeni
- Dobiva se otapanjem 1 kg kalijmetabisulfita u 10 L vode (trgovački naziv Sumpovin)
- 5% zato jer pri manjem postotku dolazi do unošenja previše vode

## PAŽNJA

1 g kalij metabisulfita / L oslobađa 0,5 g SO<sub>2</sub> / L=500 mg SO<sub>2</sub> / L

1 g kalij metabisulfita / 100 L oslobađa 500/100=5 mg SO<sub>2</sub>/ L

1 mL 5% H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/ L oslobađa 50 mg SO<sub>2</sub>/ L

10 mL 5% H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/ L oslobađa 500 mg SO<sub>2</sub>/ L

10 ml 5% H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/100 L oslobađa 500/100=5 mg SO<sub>2</sub>/ L

1 g plinovitog SO<sub>2</sub> /L oslobađa 1000 mg SO<sub>2</sub>/L

1g plinovitog SO<sub>2</sub> /100 L oslobađa 1000/100=10 mg SO<sub>2</sub>/L

Iz toga slijedi da:

**- za povećanje sadržaja SO<sub>2</sub> u vinu za 10 mg/L treba na 100 L vina dodati**

- **20 ml 5% sumporaste kiseline**
- **2 g kalij metabisulfita**
- **1 g plinovitog SO<sub>2</sub>**

ILI

*-formula za izračunavanje potrebne količine plinovitog sumpornog dioksida*

potrebna količina u g= željena količina SO<sub>2</sub> (mg/L) × količina vina(L)/1000

npr. količina (g) plinovitog SO<sub>2</sub> za 2000 L da bi se postigla razina od 100 mg/L

= 100 × 2000/1000=200 g

*-formula za izračunavanje potrebne količine 5% otopine H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>*

potrebna količina (mL)= željena količina SO<sub>2</sub>/10 × količina vina (L)/ koncentracija otopine

npr. količina (ml) 5% otopine za 5000 L da bi se postigla razina od 100 mg/L

=100/10 × 5000/5=10 000 mL =10 L

*-formula za izračunavanje potrebne količine kalijevog metabisulfita*

količina kalijmetabisulfita (g) =željena količina SO<sub>2</sub>/0,5 × količina vina (L)/1000

npr. količina kalijevog metabisulfita za 2000 L da bi se postigla količina od 50 mg/l

=50/0,5×2000/1000=200 g

## PAŽNJA

Određivanje potrebne količine sumpornog dioksida ovisi o velikom broju faktora (zdravstveno stanje grožđa, ukupna kiselost, koncentracija alkohola i šećera, temperatura u podrumu, pH.)

Među njima pH je jedan od značajnijih pošto će postotak slobodnog molekularnog SO<sub>2</sub> uvelike ovisi od pH.

*Odnos između pH i preporučene koncentracije slobodnog SO<sub>2</sub>*

pH	slobodni SO <sub>2</sub> (mg/L)
3,0	13
3,1	16
3,2	21
3,3	26
3,4	32

Metode određivanja sumpornog dioksida u vinu su

- metoda po Ripperu (uobičajena)
- metoda po Paulu (referentna)

## **METODA PO RIPPERU**

- Temelji se na reakciji joda s SO<sub>2</sub>
- $\text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$
- Kao indikator škrob
- Titrira se do pojave plave boje
- Nije primjenjiva za crna vina zbog teškog određivanja točke neutralizacije
- Nije primjenjiva kod vina koja sadrže askorbinsku kiselinu jer će jod i s njom reagirati

Tijekom titracije s 0,01 M I<sub>2</sub> dolazi do reakcije između njega i sumpornog dioksida. u trenutku kada više nema slobodnog dioksida jod reagira sa škrobom što se prikazuje u obliku plavog obojenja. Dodatak natrij bikarbonata formira «pokrivač» CO<sub>2</sub> u tikvici čime se sprečava interferencija kisika iz zraka s jodom. Dodatkom 1 M NaOH pH uzorka postaje izrazito bazičan što uvjetuje otpuštanje HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> iona koji su bili vezani na acetaldehid čime se omogućuje određivanje koncentracije slobodnog, ali i vezanog sumpornog dioksida. Ova metoda nije toliko precizna kao metoda po Paulu pošto jedan dio joda dodan u uzorak može stupiti u reakciju s fenolima, šećerima, aldehydima te drugim reduktivnim tvarima. prednost ove metode je njezina brzina izvođenja. metoda po Ripperu ne može se koristiti u slučaju kada je u vino kao antioksidacijsko sredstvo dodavana askorbinska kiselina.

Postupak:

a) određivanje slobodnog sumpornog dioksida

- 50 ml uzorka vina
- dodati 3 ml otopine škroba
- 5 ml 25% otopine sumporne kiseline, dobro promiješati
- neposredno prije titracije dodati na vrhu žličice natrij bikarbonata te odmah titrirati sa 0,01 M otopinom joda do pojave plave boje koja je postojana 30 sekundi

Rezultat je

$$\text{slobodni SO}_2 \text{ (mg/L)} = \text{utrošak joda} \times 12,8$$

b) određivanje ukupnog sumpornog dioksida

- 20 ml uzorka + 25 ml 1M NaOH staviti u tikvicu i dobro zatvoriti te pustiti 15 minuta
- dodati 3 ml otopine škroba
- 10 ml 25% otopine sumporne kiseline, dobro promiješati
- neposredno prije titracije dodati na vrhu žličice natrij bikarbonata te odmah titrirati sa 0,01 M otopinom joda do pojave plave boje koja je postojana 30 sekundi

Rezultat je

$$\begin{aligned} \text{ukupni SO}_2 \text{ (mg/L)} &= \text{utrošak joda} \times 32 \\ \text{vezani SO}_2 \text{ (mg/L)} &= \text{ukupni-slobodni SO}_2 \end{aligned}$$

Faktori **12,8** i **32** proizlaze iz formule:

$$\text{Molaritet I}_2 \times \text{titar I}_2 \text{ (mL)/1000} \times 1000 / \text{volumen vina (mL)} \times 64 \times 1000$$

$$0,01 \times \text{titar I}_2 \text{ (mL)/1000} \times 1000 / 50 \times 64 \times 1000 = \text{titar I}_2 \times 12,8$$

$$0,01 \times \text{titar I}_2 \text{ (mL)/1000} \times 1000 / 20 \times 64 \times 1000 = \text{titar I}_2 \times 32$$

## **METODA PO PAULU**

Temelji se na oslobađanju sumpornog dioksida iz zakiseljenog uzorka vina (dodatkom 25% ortofosforne kiseline) u struji zraka te njegovog vezanja na vodik peroksid pri čemu nastaje sumporna kiselina



Kao indikator koristi se mješavina metilen crvenog i metilen plavog, a titrira se sa 0,01 M NaOH.

### **Postupak**

U okruglu tikvicu doda se 10 mL 25% fosforne kiseline i 10 mL vina, ispod nje postavimo led. U tikvicu kruškolikog oblika doda se 10 mL mješavine indikatora zajedno sa vodik peroksidom (ta mješavina pripremi se ranije te se titrira sa 0,01 M NaOH do pojave maslinasto zelene boje)

Uključi se hladilo te vakuum pumpa i pusti raditi 15 minuta

Sadržaj u kruškolikoj tikvici koji je u međuvremenu poprimio ljubičastu boju ponovno se titrira sa 0,01 M NaOH do pojave maslinasto zelene boje

Račun:

$$\text{Slobodni SO}_2 \text{ (mg/L)} = 0,01 \text{ M NaOH (mL)} \times 32$$

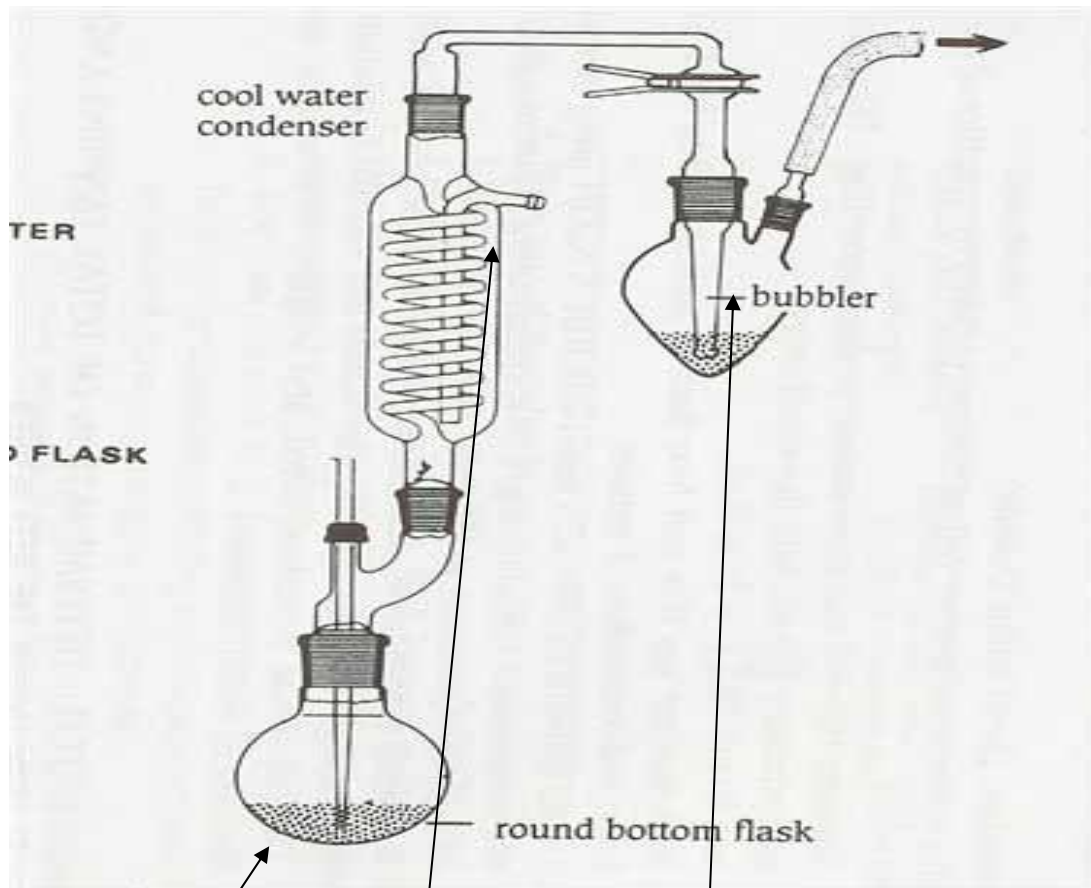
Vezani sumporni dioksid određuje se iz istog uzorka s time da se u kruškoliku tikvicu stavlja nova količina miješanog indikatora te se uzorak zagrijava 15 minuta kako bi se pospješilo oslobađanje vezanog sumpornog dioksida

$$\text{Vezani SO}_2 \text{ (mg/L)} = 0,01 \text{ M NaOH (mL)} \times 32$$

$$\text{Ukupni SO}_2 \text{ (mg/L)} = \text{slobodni SO}_2 \text{ (mg/L)} + \text{vezani SO}_2 \text{ (mg/L)}$$

*Osnovna formula za izračunavanje faktora*

$$\text{Konc. NaOH(M)/2} \times \text{titar NaOH (mL)/1000} \times 1000/\text{volumen vina (mL)} \times 64 \times 1000$$



-okrugla tikvica u koju se stavlja uzorak vina  
sa 25 % fosfornom kiselinom

-kruškolika tikvica u koju se stavlja mješavina  
indikatora sa  $H_2O_2$  na koji se veže sumporni  
dioksid

-hladilo koje sprečava prelazak hlapive kiselosti iz uzorka

## PAŽNJA

Kod određivanja sumpornog dioksida kod crvenih vina može doći do nešto većih vrijednosti slobodnog SO<sub>2</sub>. razlog tome je što se dio dodanog SO<sub>2</sub> veže na antocijane no ta veza za razliku od one s acetaldehidom nije toliko jaka.

Prema Pravilniku o vinu:

Ukupni sadržaj sumpornog dioksida u vinima, osim kod pjenušavih, gaziranih i specijalnih vina u prometu ne smije biti veći od:

- 160 mg/L kod crnih vina, od toga slobodnog najviše do 30 mg/L;
- 210 mg/L kod ružičastih i bijelih vina, od toga slobodnog najviše do 40 mg/L.

Iznimno od stavka 1. ovog članka ukupni sadržaj sumpornog dioksida kod vina sa ostatkom šećera većim od 5 g/L, izraženo kao invertni šećer, može biti:

- 210 mg/L kod crnih vina, od toga slobodnog najviše do 40 mg/L,
- 260 mg/L kod ružičastih i bijelih vina, od toga slobodnog najviše do 50 mg/L;
- 300 mg/L , od toga slobodnog najviše 50 mg/L kod vina sa oznakom kasna berba;
- 350 mg/L , od toga slobodnog najviše 60 mg/L kod vina sa oznakom izborna berba;
- 400 mg/L , od toga slobodnog najviše 70 mg/L kod vina sa oznakom izborna berba bobica, izborna berba prosušenih bobica i ledeno vino.

## **6. POSTUPCI OTKISELJAVANJA, DOKISELJAVANJA, POJAČAVANJA/DOSLAĐIVANJA**

### **A) POJAČAVANJE**

Pojačavanje mošta dozvoljeno je dodatkom saharoze ili koncentriranog mošta u zakonski određenim granicama. Dozvolu za pojačavanje u svakoj godini izdaje Hrvatski zavod za vinogradarstvo i vinarstvo, državna institucija koja temeljem podataka za svaku godinu te temeljem zahtjeva proizvođača izdaje rješenje. Pravilnikom i Zakonom o vinu definirane su maksimalne količine i to prema zonama proizvodnje.

Tako je u mošt, masulj ili mošt u vrenju za zone C1, C2, C3 maksimalno dozvoljena količina saharoze 3,4 kg/100 L mošta ili 3 kg /100 L masulja dok je u zoni B ta količina 4,2 kg/100 L. Preračunato u vol% to povećanje iznosi 2 vol% u zonama C1, C2 i C3 te 2,5 vol% u zoni B. Međutim Zakonom i Pravilnikom o vinu definirane su i maksimalne količine alkohola koja tako pojačana vina smiju imati te ona iznose

- 12,0 vol% u zoni B
  - 12,5 vol% u zoni C1
  - 13,0 vol% u zoni C2
  - 13,5 vol% u zoni C3
- iznimno kod crnih vina u zoni B može do 12,5 vol%

#### **Stolna vina**

Povećanje prirodne volumne alkoholne jakosti za stolna vina bez kontroliranim zemljopisnim podrijetlom te stolna vina sa kontroliranim zemljopisnim podrijetlom može se dopustiti ukoliko je njihova minimalna prirodna alkoholna jakost 8,5 vol.%.

Povećanje prirodne volumne alkoholne jakosti stolnog vina i stolnog vina s kontroliranim zemljopisnim podrijetlom obavlja se postupcima pojačavanja, pri čemu je povećanje volumne alkoholne jakosti ograničeno do 2 vol.% iznimno za crna vina u zoni B 2,5 vol%.

Postupak pojačavanja provodi se u masulju, moštu, moštu u vrenju i mladom vinu u vrenju dodavanjem šećera, koncentriranog mošta ili rektificiranoga koncentriranog mošta. Pojačavanje koncentriranim ili rektificiranim koncentriranim moštom ne smije povećati početni volumen proizvoda koji se pojačava za više od 8 %. Pojačavanje djelomičnim koncentriranjem postupkom hlađenja smije smanjiti početni volumen proizvoda koji se pojačava najviše do 20%.

#### **Kvalitetna vina**

U godinama s nepovoljnim vremenskim prilikama za dozrijevanje grožđa može se u proizvodnji kvalitetnih vina dopustiti povećanje prirodne volumne alkoholne jakosti za najviše 2 vol.%. Postupak pojačavanja provodi se sa šećerom (suhi postupak, koncentriranim moštom, rektificiranim koncentriranim moštom). U postupku pojačavanja, pri dodavanju mošta, koncentriranog mošta i rektificiranog koncentriranog mošta, isti moraju potjecati iz vinogradarske podregije kao i predmetno vino. Postupak pojačavanja provodi se temeljem rješenja Hrvatskog zavoda za vinogradarstvo i vinarstvo.

#### **Vrhunska vina**

Vrhunska vina ne smiju se pojačavati

## **B) DOSLAĐIVANJE**

Pod pojmom doslađivanje podrazumijeva se korekcija sadržaja šećera u vinu nekim od dozvoljenih postupaka a zavisno od kategorije kakvoće samog vina. Pojam doslađivanje prvenstveno je vezan na korekciju okusa koja se mijenja dodatkom određene količine šećera i to najvećim dijelom u proizvodnji specijalnih vina (likerska vina, aromatizirana vina).

### **Stolna vina**

Doslađivanje stolnog vina i stolnog vina s kontroliranim zemljopisnim podrijetlom dopušteno je:

– dodavanjem šećera (suhi postupak), mošta, koncentriranog mošta, rektificiranog koncentriranog mošta.

Zabranjeno je doslađivanje uvoznih vina namijenjenih potrošnji na području Republike Hrvatske

### **Kvalitetna vina**

Doslađivanje kvalitetnih vina dopušteno je ako u njihovoj proizvodnji prethodno nije primijenjen niti jedan postupak pojačavanja.

Doslađivanje kvalitetnih vina može se obaviti dodavanjem šećera (suhi postupak), mošta, koncentriranog mošta, rektificiranog koncentriranog mošta, koji potječu iz iste vinogradarske podregije kao i predmetno vino, a prirodna se volumna alkoholna jakost može povećati najviše za 2 vol.%. Postupak doslađivanja provodi se temeljem rješenja Hrvatskog zavoda za vinogradarstvo i vinarstvo.

### **Vrhunska vina**

Vrhunska vina ne smiju se doslađivati

*Izračun potrebnih količina šećera u postupku pojačavanja/doslađivanja*

#### **a) Prema °Oe**

Za podizanje vrijednost šećera u moštu za 10 °Oe potrebno je dodati **240 g saharoze /100 L**

$$X = \frac{(b-a) \times 240v}{100}$$

a = oechslorvi stupnjevi mošta koji treba popraviti

b = oechslorvi stupnjevi mošta koju želimo imati

v = količina mošta u L čiji slador treba popraviti

x = količina saharoze koju treba dodati u g

**b) Prema °Kl**

Za podizanje vrijednost šećera u moštu za **1 °Kl** potrebno je dodati **1,25 kg sahara /100 L**

**c) Prema željenim vol% alkohola**

Za 1 vol% alkohola treba na 100 L mošta dodati 1,7 kg sahara tj. 1 kg sahara stvorit će 0,59 vol% alkohola

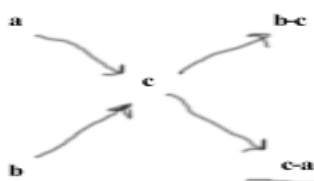
Važno

- kod doslađivanja masulja računa se da u 100 L masulja ima približno 70-80 L mošta
- 1 kg šećera povećati će volumen tekućine za 0,6 L

**d) Dodatkom koncentriranog mošta**

Izračun se temelji na pravilu zvijezde

a = % šećera mošta koji treba popraviti  
b = % šećera koncentriranog mošta  
c = željeni % mošta



*Primjer*

Koliko je potrebno kon. mošta (50%) dodati moštu od 15% šećera da bismo dobili mošt sa 20% šećera. Količina mošta kojeg tretiramo je 5 00 L

$$\begin{array}{r} 15 \qquad 30 \\ \qquad 20 \\ \hline 50 \qquad 5 \\ \qquad 35 \end{array}$$

Znači 5 dijelova mošta s 50 % treba dodati da bi se dobilo 35 mošta s 20%

$$35:5=500:X$$

$$X=500 \times 5/35=71,4$$

Da bismo dobili 500 L mošta s 20 % treba pomiješati 71,4 L mošta s 50 % +428,6 L mošta s 15 %

### Načini koncentriranja mošta

Načini koncentriranja mošta: topli način  
hladni način  
reverzibilna osmoza

#### Topli način

- koncentracije šećera do 65-70%.
- niz nedostataka pošto se mošt mora kuhati na vrlo visokim temperaturama te dolazi do karameliziranja mošta te se javlja miris na kuhano.
- zagrijavanjem iz glukoze stvara se hidroxymetilfurfural, prisustvo ovog spoja u vinu direktno utječe na kakvoću mirisa.
- specijalni uređaji koji rade na principu vakuuma, omogućili smanjenje temperature zagrijavanja na 40 °C

#### Hladni način

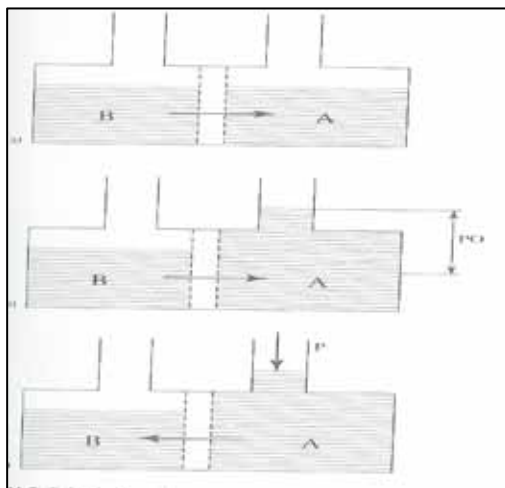
- hlađenjem mošta do točke ledišta dolazi do izdvajanja kristala vode
- nije moguća koncentracija mošta iznad 40%
- nije našlo veću primjenu

#### Reverzibilna osmoza

Koncentriranje mošta primjenom specijalnih polupropusnih membrana djelovanjem pritiska većeg od osmotskog pritiska tretiranog mošta. Osmoza podrazumijeva prelazak vode iz manje koncentrirane otopine u otopinu veće koncentracije do trenutka izjednačenja osmotskog tlaka. reverzna osmoza podrazumijeva obrnuti tok vode uslijed djelovanja većeg osmotskog pritiska pri čemu dolazi do koncentriranja mošta.

- a) direktna osmoza
- b) postizanje osmotskog pritiska
- c) reverzna osmoza

otopina B- manje koncentrirana otopina (više vode)  
otopina A- koncentrirana otopina



Razlika između koncentriranog i rektificiranog mošta

Tijekom postupka koncentriranja mošta uz povećanja šećera dolazi do koncentriranja i svih drugih sastojaka mošta, prvenstveno pojedinačnih organskih kiselina, kalija, željeza, bakra... Rektificirani mošt dobiva se pročišćavanjem koncentriranog mošta postupkom dehidracije pri čemu se iz njega eliminiraju sve tvari izuzev šećera.

### **C) DOKISELJAVANJE**

U masulju, moštu, moštu u vrenju i mladom vinu u vrenju može se provesti postupak:

- djelomičnog otkiseljavanja u zoni B,
- djelomičnog otkiseljavanja i dokiseljavanja u zoni C1 i C2,
- djelomičnog dokiseljavanja u zoni C3.

Dokiseljavanjem ukupna kiselost u g/L izražena kao vinska smije se maksimalno povećati za 2,5 g/L. Ukupna kiselost vina u prometu mora biti najmanja 4 g/L, izraženo kao vinska kiselina, a najviše do 14 g/L

Istovremeno dokiseljavanje i pojačavanje, kao i dokiseljavanje i otkiseljavanje istog proizvoda nije dopušteno.

Dodatak kiselina u mošt ili vino rezultira smanjenjem pH te povećanjem ukupne kiselosti.

Nizak pH utječe na:

- veću učinkovitost SO<sub>2</sub>
- smanjuje mogućnost oksidacije i mikrobiološkog kvarenja
- povećava intenzitet i nijansu boje crnih vina
- povećava učinkovitost rada enzima te bentonita
- povećava potencijal starenja

Uslijed *razlike u disocijaciji* pojedinih organskih kiselina promjene u pH biti će direktno vezane na organsku kiselinu koja je dodana te će se smanjenje pH razlikovati zavisno od toga da li je dodana vinska, jabučna ili neka druga kiselina. samim time znači da dodatak 1 g/L pojedine organske kiseline ne znači da će i povećanje ukupne kiselosti iznositi 1g/L. Do toga dolazi uslijed *razlike u njihovoj ekvivalentnoj masi* (kod kiselina to je masa tvari koja sadrži jedan mol supstituirajućeg vodikovog iona npr.  $\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$  pri čemu je ekvivalentna masa jednaka molarnoj masa;  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$  pri čemu je ekvivalentna masa polovica molekularne mase  $98/2 = 49$  g .

Primjer:

Dodatak 1 g/L jabučne kiseline-smanjenje pH neće biti toliko izraženo kao pri dodatku vinske kiseline-povećanje ukupne kiselosti (kao vinska) iznositi će 1,12 g

Dodatak 1 g/L limunske kiseline-smanjenje pH neće biti toliko izraženo kao pri dodatku vinske kiseline- povećanje ukupne kiselosti(kao vinska) iznositi će 1,17 g

Formula za preračunavanje određene količine dodane kiseline u vrijednost ukupne kiselosti izražene kao vinska glasi:

$$\begin{aligned} \text{g/L (kao vinska)} &= \text{količina dodane kiseline (g/L)} \times \text{ekv. masa vinske} / \text{ekv. masa dodane} \\ &= 1 \text{ g/L jabučne} \times 75 / 66,9 \\ &= 1,12 \text{ g/L} \end{aligned}$$

ILI

$$\begin{aligned} &= 1 \text{ g limunske} \times 75 / 64,1 \\ &= 1,17 \end{aligned}$$

ili kod preračunavanja hlapive kiselosti (kao octena ) u hlapivu kiselost (kao vinska)

$$\begin{aligned} &= 1 \text{ g/L (octene)} \times 75 / 60 \\ &= 1,25 \end{aligned}$$

### **Određivanje potrebne količine pojedine kiseline**

Promjene u pH kao rezultat dodatka kiseline nije direktno vezan na dodanu količinu same kiseline. Uslijed različitog pufernog kapaciteta vina promjene u pH je teško u potpunosti predvidjeti. Dodatak kiseline će također uvjetovati taloženje vinskog kamena (kalij-hidrogen tartarata) što će utjecati na krajnju vrijednost pH i ukupne kiselosti. zato obavezno treba provesti „probu na malo“.

kontrola-100 mL čistog mošta

1. – 100 mL mošta+ 1 mL 10 % vodene otopine vinske kiseline što odgovara dodanoj količini od 1g/L

2. 100 mL mošta+ 2 mL 10 % vodene otopine vinske kiseline što odgovara dodanoj količini od 2 g/L

3. 100 mL mošta+ 3 mL 10 % vodene otopine vinske kiseline što odgovara dodanoj količini od 3 g/L

Dobro promiješati te odrediti pH i ukupnu kiselost. Senzorno isprobati u odnosu na kontrolu. Odrediti optimalnu količinu s obzirom na promjene u kiselosti te senzornu ocjenu harmoničnosti okusa.

## **Određivanje organske kiseline koja će se dodati**

Prije same fermentacije najčešće i najuobičajenije je dodavanje vinske kiseline. Dodaje se L vinska kiselina s obzirom na to da DL vinska kiselina može uzrokovati kasniju nestabilnost u vinu vezano uz probleme sa taloženjem DL kalcij-tartarata. Dodatak vinske kiseline treba biti u svakom slučaju prije provođenja postupka hladne stabilizacije pošto dodatak nakon može uzrokovati naknadno taloženje tartarata u boci.

Jabučna kiselina dodaje se više zbog utjecaja na senzorna svojstva vina te provođenje malolaktične fermentacije. Komercijalno dostupna je DL-jabučna kiselina te pošto bakterije razgrađuju isključivo L-jabučnu kiselinu D-izomer će i po završetku MLF-a ostati prisutan u vinu i utjecati na ukupnu kiselost te okusna svojstva.

Limunska kiselina rijetko se dodaje prije alkoholne fermentacije ili prije malolaktične fermentacije pošto uslijed njezine razgradnje od strane kvasaca ili bakterija vino može sadržavati veće koncentracije hlapive kiselosti. Najčešće se dodaje prije samog punjenja vina u bocu sa ciljem manjih korekcija kiselost pošto je njezin sadržaj u vinu limitiran Pravilnikom o vinu. Prema njemu vino u prometu smije imati najviše 1 g/L.

## **D) OTKISELJAVANJE**

Otkiseljavanje vina može se provoditi do granice od 1,0 g/L izraženo kao vinska kiselina.

Metode otkiseljavanje:

- kemijsko otkiseljavanje
- biološko otkiseljavanje

### **Kemijsko otkiseljavanje**

Pod kemijskim otkiseljavanjem podrazumijevamo smanjenje aktualne kiselosti, uz povećanje pH, primjenom neutralnog kalij tartarata, kalij hidrogen karbonata ili kalcij karbonata koji može sadržavati malu količinu kalcijevih dvosoli L(+) vinske i L(-) jabučne kiseline (O.I.V., 2001). Po završetku procesa kemijskog otkiseljavanja vina i dalje moraju sadržavati minimalno 1 g/l vinske kiseline. Pod kemijskim otkiseljavanjem se prvenstveno podrazumijeva neutralizacija vinske kiseline, jabučna kiselina nije toliko upletena pošto su njezine soli puno topljivije. Do neutralizacije dolazi pošto kationi (pozitivno nabijeni ioni) neke dodane anorganske soli se izmjenjuju sa vodikovim ionima neke organske kiseline. Formirane soli smanjuju topivost kiselina te potiču kristalizaciju i taloženje. Uklanjanje istaloženih kristala pretakanjem, filtracijom ili centrifugiranjem čini reakciju ireverzibilnom.

Otkiseljavanje se vrši pomoću:

- Kalcij karbonatom ( $\text{CaCO}_3$ )
- Kalij hidrogenkarbonatom ( $\text{KHCO}_3$ )
- Primjenom dvosoli L(+) vinske i L(-) jabučne kiseline
- Kupažiranjem

#### *Kalcij karbonat*

Dolazi do neutralizacije vinske kiseline koja s kalcij karbonatom formira sekundarni kalcijev tartarat pri čemu dolazi do njegovog taloženja.

0,66 g/L  $\text{CaCO}_3$  smanjit će sadržaj vinske kiseline za 1 g/L.

Dodatak kalcij karbonata učinkoviti je ako se dodaje u vino u odnosu na mošt. Razlog je u tome što je topivost kalcijevih soli puno manja u vinu te je i mogućnost kasnije pojave nestabilnosti puno manja. Općenito glavni nedostatak korištenja kalcijevog karbonata je u sporom taloženju te mogućnost pojave neugodne arome i mirisa na kedu, ploču. Također može doći do sinteze Ca-malata (koji ne taloži), ali koji vinu daje neugodan okus na zeleno. U vinima sa izrazito visokom kiselošću, ali i naglašenim pH preporuča se upotreba  $\text{CaCO}_3$ , dodavanjem u vino direktno ili u obliku otopine. Međutim, za vina sa sadržajem malata preko 4 g/L preporuča se provođenje malolaktične fermentacije u odnosu na kemijsko otkiseljavanje sa kalcij karbonatom.

#### *Kalij hidrogenkarbonat*

Prednost je u tome što ne sadrži Ca koji može uzrokovati pojavu nestabilnosti u vinu. Kao i kod  $\text{CaCO}_3$  potrebno je 0,66 g/L  $\text{KHCO}_3$  za smanjenje sadržaja vinske kiseline za 1 g/L. Primjena kalij hidrogen karbonata u otkiseljavanju vina nema utjecaja na aromatska svojstva te je vrlo interesantna pošto njegovom primjenom dolazi jedino do povećanja sadržaja  $\text{K}^+$  te smanjenja ukupne kiselosti i koncentracija vinske kiseline. Također, a što je od velikog značenja, ne dolazi do značajnijeg povećanja pH vrijednosti vina. Njegov jedini nedostatak je što mu učinkovitost nije zagwarantirana u svim slučajevima tj. kod vina sa izrazito visokom koncentracijom ukupne kiselosti.

#### *Primjena dvosoli*

Primjenom ove metode paralelno se smanjuje koncentracija vinske i jabučne kiseline pri čemu dolazi do taloženja duple kalcij tartarat malat soli. Glavni uvjet formiranja ove soli je pH iznad 4,5. Zbog toga se u prvom koraku jednoj manjoj količini vina dodaje  $\text{CaCO}_3$  u tolikoj količini da podigne pH kako bi se potaknulo formiranje i taloženje „duple“ soli. Tada se vino filtrira i kupažira sa ostalom količinom. Teoretski trebala bi se istaložiti jednaka količina vinske i jabučne kiseline međutim u praksi dolazi do nešto većeg izdvajanja vinske kiseline u odnosu na jabučnu.

## **Biološko otkiseljavanje**

- Maloalkoholna fermentacija-MAF
- Malolaktična fermentacija-MLF

Tijekom biološkog otkiseljavanja vina dolazi do smanjenja koncentracije L-jabučne kiseline.

### Maloalkoholna fermentacija-MAF

Smanjenje kiselosti vina primjenom selekcioniranih sojeva kvasaca iz roda

*Saccharomyces cerevisiae*

*Schizosaccharomyces pombe*

*Schizosaccharomyces malidevorans*

### *Schizosaccharomyces pombe*

Tijekom alkoholne fermentacije prevodi jabučnu kiselinu u etanol i CO<sub>2</sub>. Posjeduje aktivni malatni transportni sistem te veliki afinitet prema supstratu. Razgrađuje jabučnu kiselinu u potpunosti. Negativno utječe na aromatski profil vina. Česta pojava sumporovodika

### *Saccharomyces cerevisiae*

Put razgradnje jednak kao kod *Schizosaccharomyces pombe*. Nedostatak aktivnog malatnog transporta (ulazi u stanicu difuzijom) te mali afinitet prema supstratu. Razgrađuje maksimalno do 45% ukupne količine jabučne kiseline

### Malolaktična fermentacija-MLF

Razgradnju jabučne kiseline provode mliječno kisele bakterije iz roda *Oenococcus oeni*. Tijekom razgradnje prevode L-jabučnu kiselinu u L-mliječnu uz oslobađanje CO<sub>2</sub>. Provođenje MLF može biti :

- zajedno s AF- koinokulacija
- nakon AF - inokulacija

## 7. BISTRENJE I BISTRILA

Sredstva za bistenje dodaju se u mošt ili vino sa ciljem smanjenja koncentracije tvari koja će inače uzrokovati probleme bilo u organoleptičnim svojstvima vina bilo u postizanju njegove stabilnosti.

Tako npr. mogu biti dodana:

- radi postizanja veće bistroće
- za uklanjanje fenolnih tvari koje uzrokuju gorčinu
- za uklanjanje sumporovodika
- za popravak kakvoće okusa i mirisa

Važno je naglasiti da djelovanje sredstva za bistenje nije usko specifično, te uz smanjenje sadržaja željene grupe spojeva reagirati će i sa drugim tvarima vina pri tome utječući na senzorna svojstva u većoj ili manjoj mjeri.

Određivanje količine bistrila koje će se dodati može biti objektivno (temeljem kvantitativnih mjerenja) ili subjektivno (temeljem senzorne ocjene). Izbor pojedinog bistrila temelji se jednim dijelom i na prethodnim iskustvima i zabilješkama kako ono djeluje na pojedina vina. Tvari koje se koriste za bistenje tijekom vremena precipitiraju i talože se, a mošt ili vino prolaze postupak pretoka, filtracije ili centrifugiranja sa ciljem odvajanja nastalog taloga.

Prije dodatka pojedinog bistrila u mošt ili vino obavezno treba provesti «probu na malo» kako bi se odredila točna količina pojedinog bistrila te utvrdilo njegovo djelovanje na senzorna svojstva vina.

Provođenje «probe na malo»

1. Pripremiti osnovnu otopinu potrebnog bistrila, poznate koncentracije npr. 10 000 mg/L
2. Odrediti broj proba i razlike između pojedinih količina bistrila npr. 0, 20, 40, 60, 80, 100 mg/L
3. Izračunati potrebnu količinu osnovne otopine koja će se dodati u 100 mL uzorka mošta ili vina
4. Pripremiti cilindre ili staklene boce u kojima će se proba provesti
5. Važno je da se proba na malo odvija približno pri istoj temperaturi te sa istim bistrilom koje će se koristiti u samom podrumu
6. Dodati potrebnu količinu osnovne otopine u uzorke te dobro promiješati. Ostaviti da bistrilo izreagira sa vinom te nakon toga otočiti bistrilni dio uzorka.
7. Provesti kemijsku ili senzornu analizu uzorka te utvrditi koja količina bistrila je dostatna za postizanje željenog rezultata.

*Osnovna formula za izračunavanje potrebne količine osnovne otopine:*

$$\text{Osnovna otopina (mL)} = \frac{\text{željena koncentracija bistrila (mg/L)} \times \text{volumen mošta ili vina u koje se dodaje (mL)}}{\text{koncentracija osnovne otopine (mg/L)}}$$

Tako ako imamo osnovnu otopinu čija koncentracija je 10 000 mg/L a u 100 mL vina želimo dodati 60 mg/L

$$\begin{aligned} X &= 60 \times 100 / 10\,000 \\ &= 0,6 \text{ mL osnovne otopine} \end{aligned}$$

tj u 100 mL uzorka dodat ćemo 0,6 mL osnovne otopine što odgovara količini od 60 mg/L. Ako imamo 1000 L vina onda će potrebna količina bistrila iznositi 60 000 mg tj. 60 g / 1000 L

#### *Postupak dodavanja bistrila u podrumu*

Za otapanje bistrila koristi se minimalna količina destilirane ili obične vode. Otapanje bistrila u moštu ili vinu kritično je jer može utjecati na efikasnost kasnijeg postupka bistrenja. Miješanje sredstva najčešće se provodi pomoću pumpe tj. prepumpavanjem uzorka.

Vrijeme potrebno za završetak reakcije između dodanog sredstva i vina kod svakog bistrila je definirano no ono može varirati od vina do vina. Zato je najsigurnija učestala provjera i kušanje kako bi se temeljem organoleptičnih promjena utvrdilo vrijeme završetka reakcije. Tijekom provođenja postupka bistrenja u nekim slučajevima uslijed većeg kontakta vina sa zrakom može doći do oksidativnih promjena. Kako bi se to onemogućilo potrebno je provjeriti razinu slobodnog SO<sub>2</sub> kako prije tako i nakon dodatka bistrila. U nekim slučajevima preporuča se i korekcija pH pošto je aktivnost nekih bistrila (bentonit) puno izraženija pri nižem pH.

Važna je i temperatura pošto je aktivnost većine bistrila najveća pri 10 do 15 °C.

#### *Način djelovanja bistrila*

U vinu nalazimo tvari sa pozitivnim i negativnim električnim nabojem. Samim time za njihovo taloženje i izdvajanje iz vina moramo dodati tvari suprotnog električnog naboja.

Temeljem njihovog podrijetla te osnovne strukture dijelimo ih na :

zemlju: bentonit, kaolin  
bjelančevine: želatina, riblji mjehur, kazein, bjelanjak  
polisaharide: gumiarabika  
aktivni ugljen  
sintetičke polimere: PVPP  
kieselso (silicijev dioksid)  
tanini  
ostale: kalijev ferocijanid (plavo bistrenje), enzimi

Osnovni razlozi bistrenja su:

- odstranjivanje tanina i polimeriziranih fenola dodatkom bjelančevina
- odstranjivanje monomernih ili manjih polimernih fenola dodatkom PVPP
- odstranjivanje bjelančevina dodatkom bentonita
- odstranjivanje negativnih aroma dodatkom aktivnog ugljena
- smanjenje koncentracija teških metala postupkom plavog bistrenja (samo ovlaštena institucija)

### **Bentonit**

Vrlo rašireno sredstvo za bistrenje dobiveno iz glina vulkanskog podrijetla (Mg, Ca, Na,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \times 5\text{SiO}_2$ ). Razlika je najčešće u odnosu između Mg Ca i Na što se očituje u adsorptivnoj moći te kompaktnosti nastalog taloga. U moštu ili vinu upotrebljava se prvenstveno za uklanjanje termolabilnih bjelančevina te uz to smanjuje mogućnost pojave bakrenog loma. Princip rada temelji se na reakciji između negativno nabijene površine bentonita i pozitivno nabijenih bjelančevina pri čemu dolazi do flokulacije i sedimentacije nastalog kompleksa. Dodatak drugih bistrila kao što su kazein ili tanin pospješit će brzinu sedimentacije.

Nedostatak njegove upotrebe je tvorba relativno voluminoznog taloga (5 do 10 % cjelokupne površine), uklanjanje aminokiselina te ostalih hranjiva te djelomični gubitak boje. Uz to nije učinkovit za uklanjanje neutralnih te negativno nabijenih bjelančevina.

### **Kazein**

To je mješavina glavnih proteina mlijeka koji s natrijevim i kalijevim ionima tvore soli topive u vinu. Pošto ima pozitivan naboj veže na sebe negativno nabijene čestice kao što su tanini te fenolni spojevi. Najčešće se upotrebljava za korekciju boje i mirisa bijelih vina.

### **Riblji mjehur**

Dobije se iz proteina ribljeg mjehura te kao većina proteinskih bistrila posjeduje pozitivan naboj te uklanja najvećim dijelom tanine. Prvenstveno se koristi za bistrenje bijelih vina te daje vinu visoki stupanj bistroće, a da pri tome ne djeluje na tijelo i aromu vina tako drastično kao želatina. Prvenstveno reagira sa monomernim te manjim polimernim oblicima polifenolnih spojeva.

### **Bjelanjak od jajeta**

To je jedno od najstarijih sredstava za bistrenje. Aktivna komponenta je protein albumin koja primarno uklanja tanine. Dolazi do formiranja vodikovih veza te brzog taloženja na dnu posude. Uglavnom se koristi za bistrenje crnih vina tj. uklanjanje trpkosti te korekcije boje okusa i mirisa. U slučajevima dugotrajne maceracije može se koristiti i za bistrenje bijelih vina. Ima pozitivan naboj te se može koristiti svježi bjelanjak ili onaj u obliku praha.

Za probu na malo se bjelanjak srednje velikog jaja stepe te otopi u jednoj litri vode. Tako pripremljenu otopinu dodamo u 100 ml vina pri čemu 2,3,4,5 mL otopine odgovara 2,3,4,5, bjelanjaka na 100 l vina. radi veće učinkovitosti u masu bjelanjaka doda se i malo kuhinjske soli.

Tijekom starenja vina dolazi do polimerizacije fenolnih spojeva u veće polimere. Upravo ti polimeri su odgovorni za trpkost vina dok monomerni oblici utječu na gorčinu. Bistrila na bazi bjelančevina kao npr. želatina, kazein i bjelanjak od jajeta prvenstveno odstranjuju te kondenzirane molekule odgovorne za trpkost. Na smanjenje gorčine najčešće se utječe dodatkom nebjelančevinastih bistrila kao npr PVPP.

### **Aktivan ugljen**

To je vrlo agresivno bistrilo te ga upotrebljavamo samo u krajnjoj nuždi. Postoji ugljen dezodorans koji odstranjuje negativne mirise te ugljen dekolorans koji veže tvari boje te utječe na obojenost vina. Njegov najveći problem je neselektivnost te uz negativne spojeve veže na sebe i veći postotak pozitivnih tvari. Niža pH te viša temperatura pospješuju djelovanje ugljena.

### **Tanini**

Najvećim dijelom ih koristimo u kombinaciji sa želatinom za poboljšanje bistroće vina. U otopini je tanin negativno nabijen te u kombinaciji sa želatinom uspješno odstranjuje koloidne bjelančevine. Prvo se dodaje tanin te zatim želatina.

Tanine možemo koristiti i sa ciljem povećanja trpkosti vina koja su s njim siromašna.

### **Gumiarabika**

To je polisaharid u kojem prevladava arabinoza. Može djelomično spriječiti taloženje vinskog kamena no ne tako uspješno kao hladna stabilizacija. Ima i zaštitno koloidno djelovanje te može spriječiti bakreni lom te taloženje bojila crnog vina. Dodaje se u kombinaciji s metavinskom kiselinom neposredno pred punjenje vina u boce.

### **Želatina**

To je derivat kolagena pozitivnog naboja dobiven hidrolizom iz kostiju i kože životinja. Dolazi u obliku praha, listića ili tekućine. Pozitivnog je naboja. U osnovi se koristi za uklanjanje suvišnih tanina te smanjenje trpkosti. Koristi se i kod bistrenja oksidiranih bijelih vina koja su dugo bila na talogu. Kod bistrenja bijelih vina može doći do pojave maglušastog замуćenja uslijed dodavanja prevelike količine što se rješava istovremenim dodatkom tanina ili silicijevog dioksida.

### **Silicijev dioksid (kieselso)**

To je vodena otopina silicijevog dioksida s negativnim nabojem. Koristi se kao zamjena za tanine te u odnosu na njih ima i neke prednosti. Tvori manje taloga te se brže taloži, uvjetuje bolju bistroću vina. U kombinaciji sa želatinom poboljšava okus vina. Posebno dobre

rezultate daje u vinima dobivenim od grožđa napadnutog sivom plijesni. Prvo se dodaje kieselsol a zatim nakon 2-3 sata želatina. Može se koristiti i u kombinaciji s bentonitom.

### **PVPP**

Polivinilpolipirrolidon, sintetički polimer koji se koristi za uklanjanje fenola i to posebice nepolimerizirane oblike. Time se sprječava posmeđivanje i pojava neželjene gorčine. Može se koristiti i u kombinaciji sa aktivnim ugljenom sa ciljem redukcije boje.

### **PROTEINSKA STABILNOST VINA**

Prisutnost nestabilnih proteina u vinu može voditi ka formiranju taloga ili zamućenja u vinu. Ta pojava najčešće je vezana sa denaturacijom proteina koja je puno izraženija pri višim temperaturama. Problem proteinske nestabilnosti uglavnom je vezan uz bijela vina. Kod crnih vina proteini stupaju u reakciju s taninima te najčešće talože tijekom fermentacije i starenja te samim time u završnom proizvodu ne uzrokuju probleme. Međutim preporučuje se provjeriti rose vina te vrlo svijetla crna vina pošto uslijed nedostatka tanina u takvim vinima može doći do pojave nestabilnosti.

Postoji veliki broj testova za utvrđivanje proteinske stabilnosti no one se uglavnom temelje na denaturaciji proteina ili zagrijavanjem ili dodatkom kiseline ili alkohola. Nedostatak tih testova je što nisu usko specifični već i drugi spojevi kao npr. tanini ili polisaharidi također mogu uzrokovati zamućenje uslijed zagrijavanja.

#### **Test stabilnosti zagrijavanjem**

Važno je da je vino prije zagrijavanja kristalno bistro. To se može postići ili centrifugiranjem (10 minuta na 3500 rpm) ili filtriranjem uzorka (0,45 µm membranski filter). Potrebno je između 20 i 30 mL uzorka.

1. Napuniti odgovarajuću epruvetu uzorkom s time da se ostavi dovoljno otpražnjelog prostora zbog širenja tekućine zagrijavanjem. Dobro začepiti. Izmjeriti stupanj bistroće korištenjem turbidimetra (NTU jedinice). Zagrijavati epruvetu 6 sati na 80 °C.
2. Nakon 6 sati odmah odtrani epruvetu, dobro promiješati te ostaviti da se ohladi na sobnoj temperaturi.
3. Odredite stupanj zamućenja vizualno ili primjenom turbidimetra.
4. Vino se smatra proteinski nestabilnim ako je povećanje NTU vrijednosti veće od 2 jedinice.

## 8. FILTRACIJA VINA

- Prema načinu rada:
- naplavna filtracija (otvorena, zatvorena)
  - filteri sa okvirima ( pločasti filteri )
  - filteri sa membranama

Filtracija vina podrazumijeva odstranjivanje čestica mutnoće i taloga iz vina kako bi ono postalo, te ostalo bistro. To postizemo propuštanjem vina kroz porozne materijale ili pregrade na kojima se zadržavaju čestice mutnoće a prolazi bistro vino.

Materijali za filtraciju moraju ispunjavati sljedeće uvjete:

- da ne mijenjaju organoleptična svojstva vina
- da se lako hvataju i održavaju na filteru
- da brzo ne začepjavaju filter

### Filtracija putem adsorpcije

Glavni predstavnik ovog tipa filtracije je celuloza. Makromolekula nastala polimerizacijom velikog broja molekula glukoze. Ona ima veliku adsorptivnu moć negativno nabijenih čestica (kvasci, bjelančevine i dr.) no njezina adsorptivna moć je ipak ograničena. Ona se relativno brzo iscrpljuje te nakon toga nije u mogućnosti zadržati čestice mutnoće. Zato se celuloza koristi za finu filtraciju vina koja su već prošla neku od drugih tipova filtracije.

### Filtracija putem poroziteta

Kod ovog načina filtracije pore filtracionog sloja su manje od čestica mutnoće te one ostaju na njemu ili u njemu dok s druge strane prolazi bistro vino. Kao materijal najčešće se koristi

- infuzorijska zemlja
- perlit
- sintetičke membrane

### Infuzorijska zemlja (diatomejska zemlja, kieselgur)

Predstavlja ostatke davno izumrlih životinja koje se nalaze u vidu sitnih ljuskica u velikim naslagama na mjestima nekadašnjih velikih morskih dubina. Za upotrebe pri filtraciji sirova infuzorijska zemlja tretira se raznim kemikalijama pri visokim temperaturama a u trgovini se nalazi kao bijeli, žućkasti ili crvenkasti prah i to finije i grublje strukture.

Može se koristiti zajedno sa celulozom pri filtraciji sa naplavnim filterima.

### Perlit

Vulkanskog je podrijetla a u trgovini se javlja u obliku praha, bijele boje. Filtracijska svojstva vrlo su slična infuzorijskoj zemlji te se s njom često i kombinira.

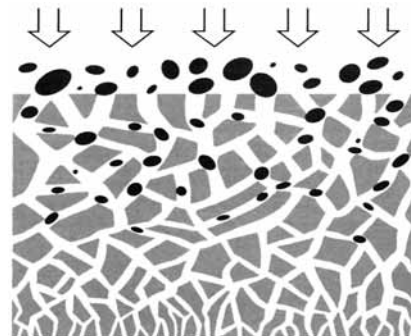
### Sintetičke membrane

- polyamiden
- poliviliden floridne
- prolipropilen
- politetrafluoretilen...

### Mehanizam filtracije putem poroziteta

Kod ovog vida filtracije pore na filtracionom sloju su manje od dimenzija čestica u suspenziji (u našem slučaju vinu). Filtracioni sloj čini sloj naplavne mase upotrijebljenog materijala zajedno sa česticama mutnoće vina zadržanim na površini i unutrašnjosti naplavne mase. Tijekom filtriranja filtracioni sloj se povećava te vino prolazeći kroz njega mora preći određeni put i pri tome svladati određeni otpor. Da bi otpor bio svladan vino kroz filtracioni sloj prolazi pod pritiskom. Kod otvorenih filtera pritisak se postiže slobodnim padom uslijed razlike u visini suda s vinom i filtera. Kod zatvorenih filtera pritisak se postiže putem pumpe te se prolazanjem vina kroz filtracioni sloj javlja razlika u pritisku s jedne i druge strane filtracionog sloja

Pritisak je važan čimbenik za tok i brzinu filtracije. Brzina filtracije proporcionalna je povećanju pritiska do određene granice. Taj pritisak pod kojim se postiže maksimalna brzina filtracije naziva se kritični pritisak. Kod običnih vina pritisak se kreće od 1-1,5 bara dok kod pjenušavih vina doseže vrijednosti od 4,5-6 bara.



Na brzinu filtracije utječu mnogi faktori:

- materijal naplavne mase
- talog vina tj. količina i priroda taloga
- u pravilu mutna vina s više taloga prije začepi filter
- vina koja su bistra a imaju u sebi puno sluzastih tvari kao zaštitne koloide također brzo začepuju filter
- desertna vina, dobivena od grožđa napadnutog plemenitom pljesni teško se filtriraju jer sadrže veće količine dekstrana
- vino bogato bjelančevinama
- crna vina

## **Naplavna filtracija**

Koristi se za filtraciju jače mutnih vina te je to tzv. gruba filtracija. Materijal za filtraciju je infuzorijska zemlja ili perlit u kombinaciji sa celulozom ili pojedinačno.

### *Princip rada:*

Filtracioni materijal se unosi u filter putem naplavlivanja u vidu suspenzije sa vinom tako da suspenzija stvara naplavni sloj na situ te mutno vino prolazi kroz njega i postaje bistro.

Po konstrukciji mogu biti:

- a) otvoreni
- b) zatvoreni

### *a) otvoreni filteri*

To su najstariji tipovi filtera, slični su cjedilu ljevkastog oblika u koji se stavlja filtracioni materijal putem naplavlivanja a preko stvorenog sloja se unosi mutno vino. Rad sa njima ne odgovara današnjim zahtjevima proizvodnje pa se praktički i ne koriste.

### *b) zatvoreni filteri*

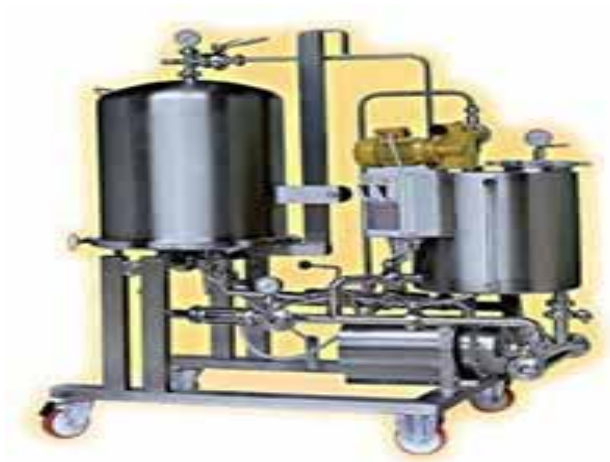
To su naplavni filteri zatvorenog tipa u kojima se nalaze metalne mreže (sita) na koje se nanose naplavni materijali. Ovi filteri rade pod pritiskom tj. vino se u njih uvodi pomoću pumpe.

Glavni proizvođači naplavnih filtera su SEITZ, GASQUET te PADOVAN.

### *Princip rada:*

Mutno vino zajedno sa naplavnom masom ulazi u filtracioni prostor odozdo te polagano ispunjava prostor pri čemu se formira naplavni sloj na metalnim sitima. Vino prolazi kroz taj sloj, ulazi u međuprostor između sita te preko odvodne cijevi izlazi van. Po završetku filtriranja sita se operu uvođenjem vode u filtracioni prostor.

Kao filtracioni materijal koristi se ili infuzorijska zemlja ili perlit te njihova kombinacija s time da ako se koristi samo infuzorijska zemlja tada filteru treba priključiti i aparat za doziranje radi boljeg učinka filtracije.

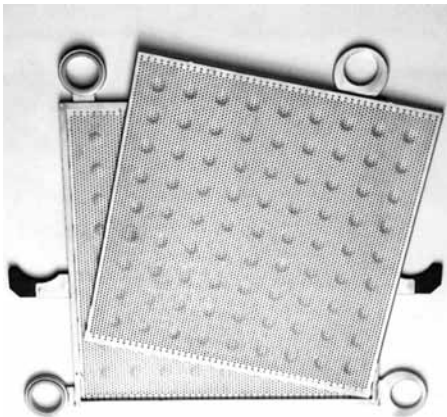


### **Filteri sa okvirima**

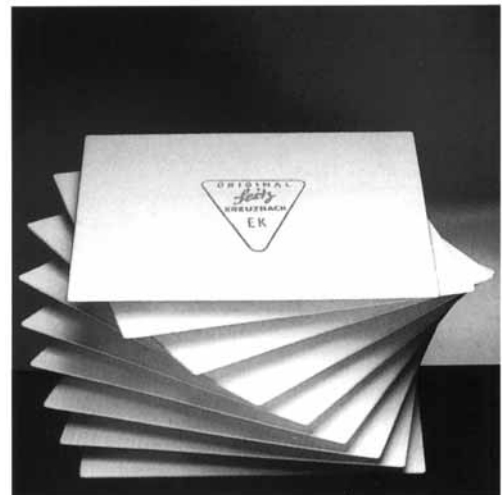
Za razliku od naplavnih filtera koji imaju jedan veliki prostor za mutno vino kod pločastih filtera prostor za mutni i bistro fino formiraju naizmjenično postavljeni okviri sa filter pločama između njih.

Oni su s obje strane vertikalno izbrazdani, a po rubu ploče nalaze se uzdužne i poprečne brazde. Također pri vrhu ili dnu ploče nalazi se jedan prorez te kada se postavljaju pločasti okviri tada se ti prorezi trebaju nadovezivati te tvoriti kanal za protjecanje vina. Ti kanali s jedne strane služe za ulaz mutnog vina a s druge za izlaz bistrog vina.

Filter ploče su s jedne strane glatke a s druge grube te je bitno kada ih se postavlja da hrapava strana susjednog okvira bude okrenuta hrapavoj strani.



pločasti okviri



filter ploče

U toku filtracije mutno vino ulazi u filter s jedne strane okvira preko proreza na toj strani okvira te prolaze kroz vertikalne proreze na okvirima te ulaze u međuprostor između dvije hrapave strane filter ploča. Vino prolazeći kroz filter se čisti te prolazi na glatku stranu filter ploče te se preko izlaznog kanala šalje van.

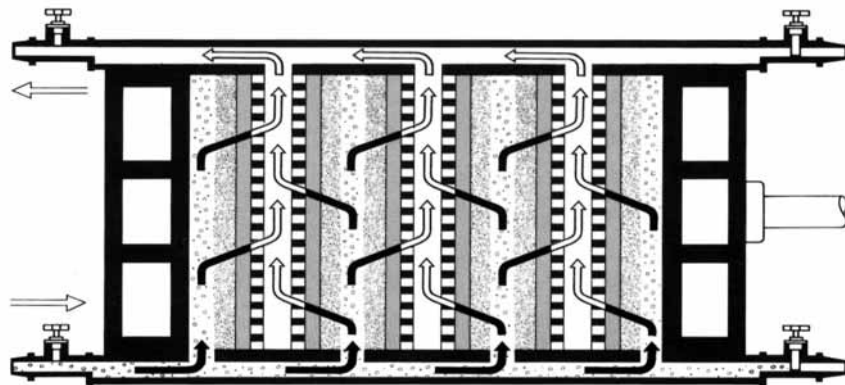
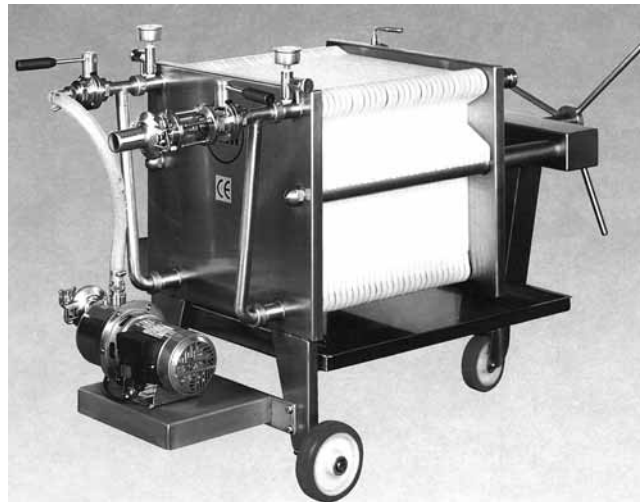
Povećanjem tj. smanjenjem okvira povećava se tj. smanjuje kapacitet filtracije.

Zavisno od vrste filtracije koju želimo provesti izabrat ćemo i odgovarajuću vrstu filter ploča, a njihove oznake različite su zavisno od proizvođača do proizvođača. Tako možemo za primjer navesti oznake filter ploča Seitz:

Gruba filtracija: K-900, K-800, K-700

Fina filtracija: K-300, K-250, K-200, K-150, K-100

Sterilna (EK) filtracija: KS 80, KS 50, EK, EK-1\*



**\* EK-filtracija**

Oznaka EK dolazi od njemačke riječi entkeimen što znači odstraniti mikroorganizme iz neke sredine. EK filtracijom to se može postići zbog vrlo malih pora na filter pločama. EK filtracija ustvari predstavlja jedan oblik biološke stabilizaciju te njezin osnovni cilj nije bistrenje vina već njegova stabilizacija. Vina za ovu filtraciju moraju biti već bistra a ako nisu prvo ih treba filtrirati kroz ploče većeg poroziteta a tek onda kroz EK ploče. Pri provođenju EK filtracije cjelokupan prostor u kojem se odvija filtracija treba biti sterilan.

### *Priprema filtera za rad:*

Prvo se filter sterilizira propuštanjem vodene pare kroz njega u periodu od 10-15 minuta. Nakon toga na otvor kroz koji izlazi bistro vino treba staviti vatu natopljenu u otopini sumporaste kiseline a otvor kroz koji ulazi mutno vino treba zatvoriti kako pri hlađenju ne bi došlo do usisavanja zraka izvana.

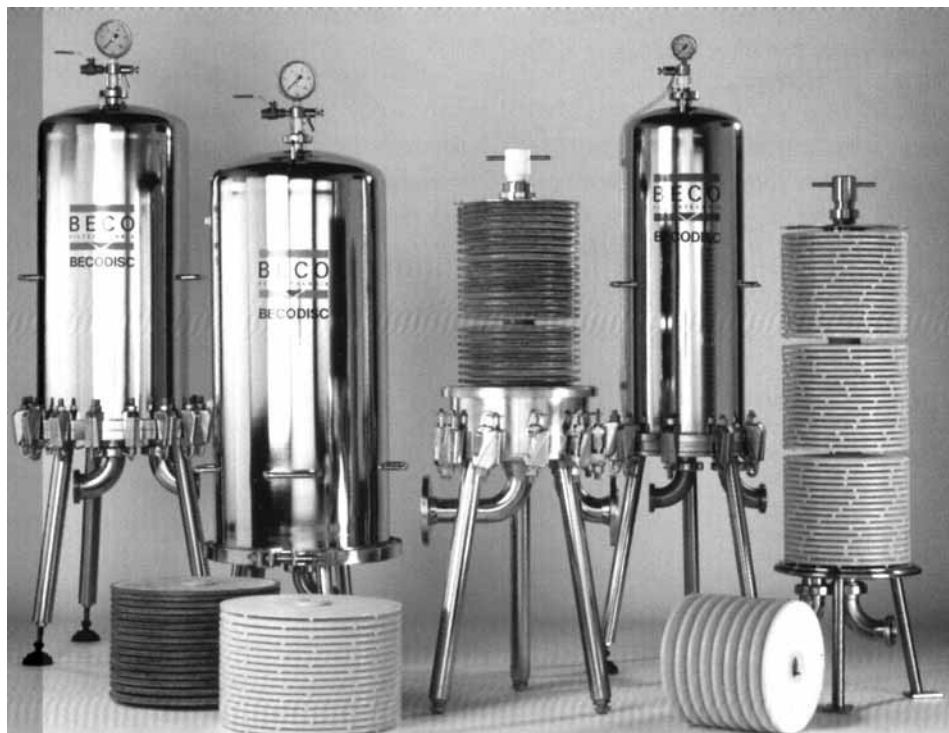
Nakon toga kada se filter u potpunosti ohladi, da bismo sa filter ploča uklonili okus na vodenu paru propušta se kroz filter hladna voda sve dok ona ne izgubi okus na vodenu paru. Tada je filter spreman za filtraciju vina s time da prvu količinu filtriranog vina odvojimo te vratimo nazad na filtraciju kako bismo bili 100% sigurni da smo u vinu izbjegli pojavu okusa na vodenu paru ili filter ploču.

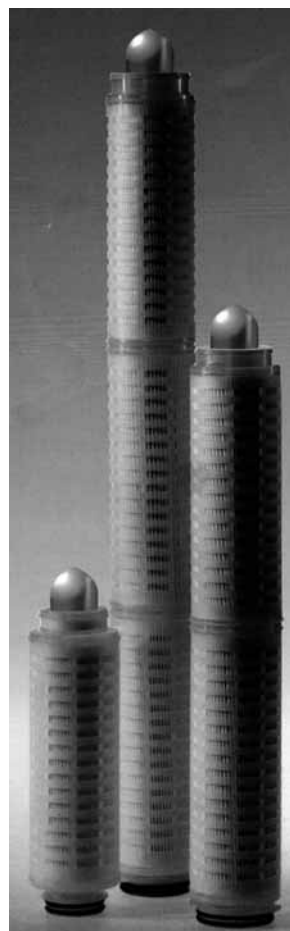
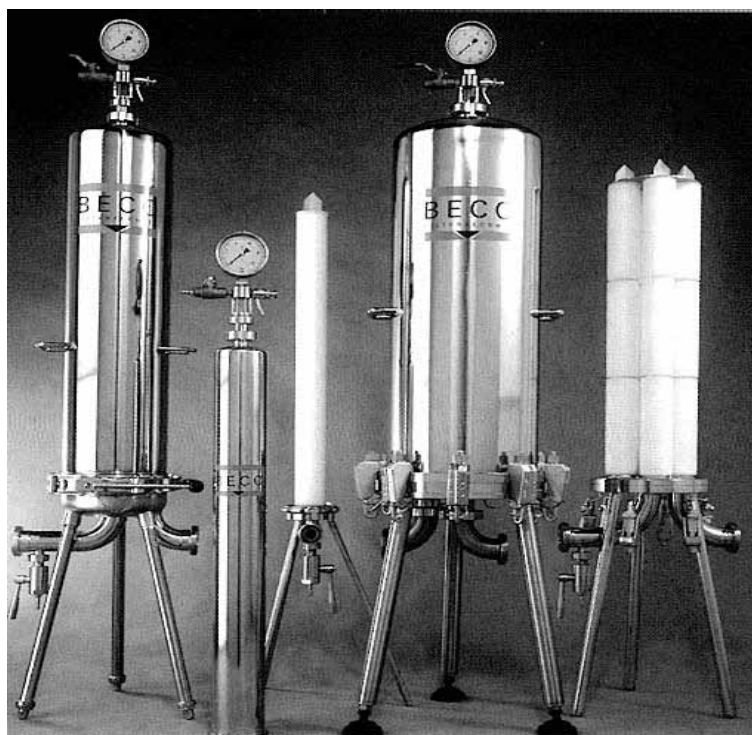
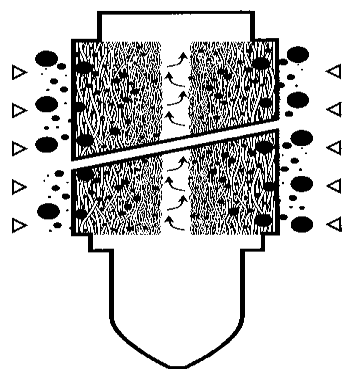
### **Filteri sa membranama**

Karakteristična im je vrlo fina struktura te vrlo mali porozitet koji se kreće između 0,25  $\mu\text{m}$  do 1,4  $\mu\text{m}$ . Tako se za odstranjivanje kvasaca koriste membrane sa porozitetom od 0,8 do 1,5  $\mu\text{m}$  dok se bakterije odstranjuju na 0,45  $\mu\text{m}$ . Oni se uglavnom koriste za uklanjanje mikroorganizama iz vina prije punjenja u boce. U SAD-u ova vrsta filtera poznata je pod nazivom milipor filteri.

Postoje različite vrste ovih filtera no najzastupljeniji su

- filter sa membranama poredanih u obliku vertikalnih ploča koje se nalaze u inox zatvorenoj posudi.
- filteri sa svijećama

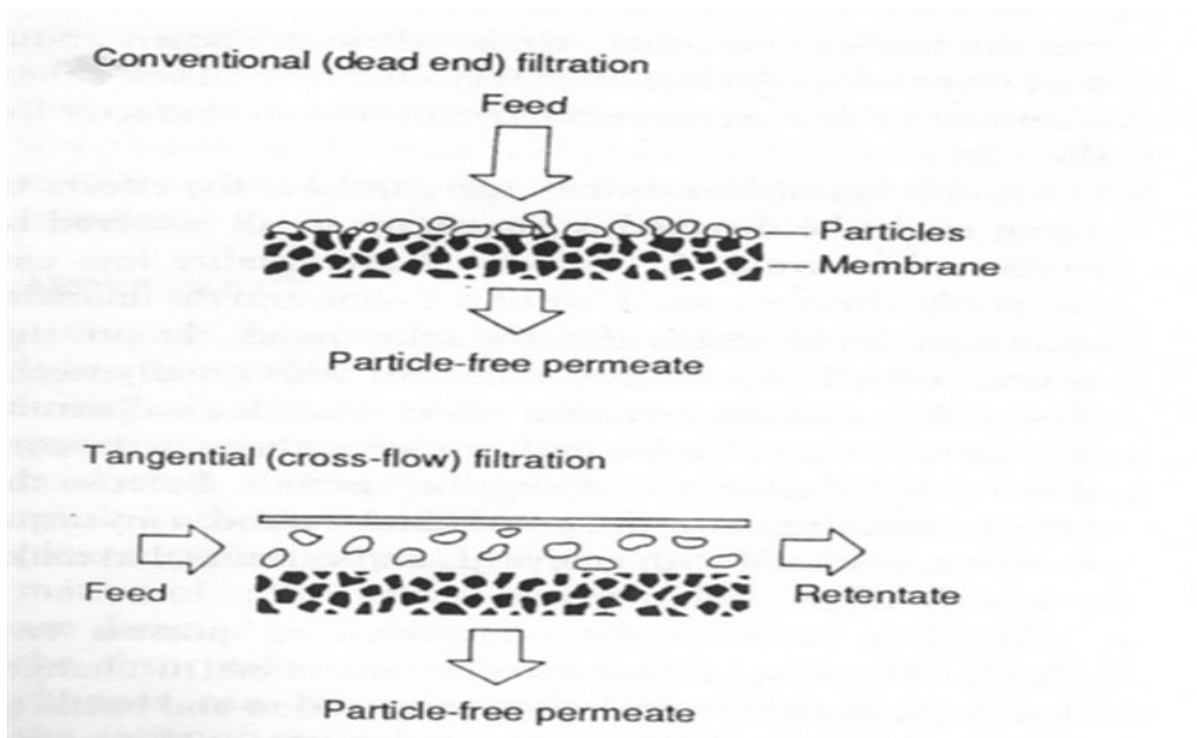




### **Tangencionalna filtracija (cross flow filtracija)**

Kod **tradicionalnih** tipova filtracije tekućina prolazi **preko filter** materijala

Kod **tangencijalne** filtracije tekućina ide **paralelno s filter** materijalom



Efikasnost postupka regulira se:

- pritiskom
- brzinom protoka
- brzinom pražnjenja



Razlikujemo:

- tang. ultrafiltraciju-veličine pora od 0,1 do 0,001  $\mu\text{m}$ , dijelom eliminira i nestabilne proteine iz vina
- tang. mikrofiltraciju-veličina pora od 10-0,1  $\mu\text{m}$ , postiže se sterilnost vina

U vinarskoj upotrebi već desetak godina no glavne zamjerke su:

- modifikacija mirisa i okusa gubitkom hlapivih komponenti
- izuzetno spori tijek filtracije
- relativno visoki troškovi u odnosu na tradicionalne tipove

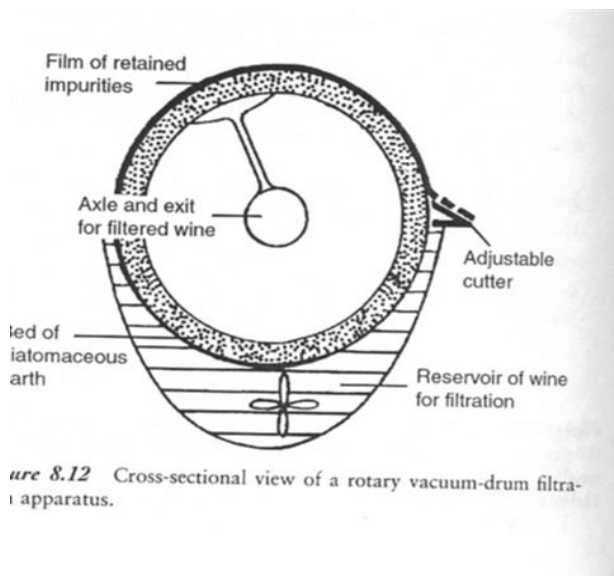
## **Vakuum filteri**

Odvajanje bistrog vina iz taloga putem ovih filtera vrši se uz pomoć vakuuma koji se stvara u filteru.

Filter se sastoji iz dva dijela : korita za talog, rotirajućeg bubnja.

Prije nego što se počne sa filtriranjem na platneni omotač oko bubnja nanese se sloj infuzorijske zemlje ili perlita.

U toku rotiranja bubanj svojim donjim dijelom prolazi kroz talog te zahvaća jedan njegov dio koji je privučen unutrašnjim vakuumom te se priljubljuje za površinu bubnja. Pod utjecajem istog tog vakuuma vino prolazi kroz filtracioni sloj na kojem ostaje suhi talog koji se kasnije uz pomoć noža odstranjuje sa bubnja. Suhi ostatak poslije filtracije taloga koristi se za izdvajanje soli vinske kiseline.



Djelovanje vakuuma utječe na:

- gubitak hlapivih komponenti
- smanjenje sadržaja slobodnog SO<sub>2</sub>
  - smanjenje sadržaja CO<sub>2</sub>
  - potencijalna opasnost od oksidacije

## **Centrifuge**

Primjenom centrifuga odvajaju se čestice u suspenziji od bistrog vina. Stupanj izdvajanja čestica mutnoće vina odnosno mošta postiže se reguliranjem broja okretaja centrifuge.

*Podjela:*

- otvorene
- poluzatvorene
- zatvorene

Za rad sa vinom u svakom slučaju pogodnije su zatvorene jer na taj način ono manje dolazi u dodir sa zrakom.

*Po načinu rada:*

- diskontinuirane; povremeno se moraju zaustaviti te odstraniti talog
- kontinuirane, pražnjenje vrši automatski tijekom rada

Poznati modeli centrifuga koji se upotrebljavaju u vinarstvu su: De Laval te Westfalia centrifuge.

Na učinak bistrenja mošta i vina utječe specifična težina čestica mutnoće u njima. Ako je razlika u specifičnoj težini čestica mutnoće i bistrog mošta ili vina manja, tada će centrifugiranje trajati duže te obrnuto. U indirektnoj vezi sa specifičnom težinom je i viskozitet mošta i vina. Tako vina sa većim viskozitetom, a posebno moštevici dobiveni od pljesnivog grožđa će se teže centrifugirati a također će doći i do začepeljivanja centrifuge. Da do toga ne bi došlo mošt se mora prije centrifugiranja propustiti kroz dekanter ili pročišćivač

U tehnologiji vina centrifuge imaju višestruku primjenu. Tako služe za odstranjivanje velikih količina taloga iz mošta te iz vina nakon završetka alkoholne fermentacije. Također pri bistrenju sa bentonitom stvoreni talog lagano se odstranjuje centrifugiranjem.

Za bistrenje vina koja su čuvana duže vrijeme centrifuge nisu pogodne jer se ne postiže visoki stupanj bistroće. Moguće ih je koristiti pri čišćenju vina sa grubog taloga s time da se nakon toga podvrgnu filtraciji.

*Prigovori:*

- nisu pogodne pri odjeljivanju vina od bistrila ( želatina, riblji mjehur, K ferocijanid)
- nisu za bistrenje vina namijenjena dužem čuvanju
- tijekom centrifugiranja vino gubi CO<sub>2</sub> te uslijed povećane aeracije prima O<sub>2</sub>

*Prednosti:*

- brzina (kod 10 000 okretaja preko 300 hl/h)
- Izuzetno efikasna u uklanjanju velikih čestica nečistoće

## *UTJECAJ FILTRACIJE NA KVALITETU VINA*

Do negativnog učinka filtracije dolazi uglavnom kada se koristi filtracioni materijal slabe kvalitete, filteri loše konstrukcije te kada se sama filtracija izvodi na pogrešan način. Glavni prigovor filtraciji je tvrdnja da vino poslije filtracije mijenja okus i buke, gubi dio svoje arome i finoće. Do te spoznaje dolazi se uglavnom ako se vino kuša neposredno nakon filtriranja što je u potpunosti krivo jer vino treba kušati nakon određenog vremena mirovanja kada se u njemu ponovno uspostavi ravnoteža koja je filtriranjem u određenoj mjeri poremećena. U tom slučaju uočiti ćemo da je filtrirano vino daleko superiornije u kvaliteti u odnosu na ne filtrirano vino.

### **PAŽNJA!**

1. Prve količine filtriranog vina najbolje je odvojiti te ponovno vratiti na filtraciju kako bi se izbjegla pojava okusa na filtracioni materijal
2. Ako sumnjamo u kvalitetu filter ploča treba ih isprati sa 0, 6% otopinom vinske ili limunske kiseline (filter se napuni otopinom te ostavi oko pola sata te zatim ispere vodom)
3. Čuvati filter ploče na suhom mjestu kako ne bi navukle neki strani miris ili se upljesnivile
4. Poslije završetka filtracije filter odmah oprati sa vodom

## 9. ODREĐIVANJE REDUCIRAJUĆEG ŠEĆERA U MOŠTU I VINU

I Lane-Eynon i Rebelein metoda temelje se na reakciji šećera sa  $\text{Cu}^{++}$  tartaratom. Ostatak bakrenih iona po završetku reakcije određuje se titracijom što nam daje podatak o sadržaj vezanih iona a samim time i koncentraciji šećer.

### **a) Metoda po Lane-Eynon-u**

Razrjeđenje uzorka treba biti toliko da je utrošak titra veći od 10 mL. Samim time povećava se točnost analize.

#### TABLICA RAZRIJEĐENJA

Šećer (g/L)	Faktor razrjeđenja
< 4	-
4-20	1:10
20-50	1:25
50-100	1:50
>100	1:100

#### Vrijeme titriranja

Reakcija titracije uzorka sa standardom glukoze mora se provoditi pod strogo kontroliranim uvjetima zagrijavanja u točno definiranom vremenskom periodu. Otopina treba konstantno kipjeti u periodu od 3 minute.

#### Miješanje tijekom titracije

Samo miješanje uzorka najjednostavnije se postiže primjenom magnetske miješalice koja se nalazi na izvoru topline.

#### Određivanje kraja titracije

Pri kraju titracije plava boja uzorka polagano nestaje te otopina postaje mutna uz izdvajanje bakrenog oksida. Na samom kraju titracije plava boja nestaje.

## Postupak analize

Uzorci koji se analiziraju moraju biti bistri a crna vina moraju se dekolorizirati. Uklanjanje alkohola također se preporučuje međutim prema nekim autorima nije neophodno.

### a) Uklanjanje alkohola

Zagrijavanjem 100 mL uzorka na direktnom plamenu dok ne ostane približno pola dodane količine uzorka. Ohladiti uzorak na sobnoj temperaturi.

### b) Dekoloriziranje i uklanjanje alkohola

Zagrijavanjem 100 mL uzorka u koji je dodana mala količina ugljena dekoloransa. Za dekoloriziranje srednje obojenog vina potrebno je oko 0,2 g na 100 mL. Uzorak zagrijavati dok ne ostane približno pola. Ohladiti na sobnoj temperaturi te profiltrirati kroz filter papir Whatman No5.

Prebaciti uzorak u tikvicu od 100 mL i nadopuniti sa destiliranom vodom pri 20 °C. Dobro promiješati.

## Standardizacija Soxhlet otopine (mješavina Fehling A i Fehling B)

1. Pomiješati 10 mL Fehling A i 10 mL Fehling B otopine u tikvicu od 250 mL.
2. Dodati 2-3 staklene kuglice.
3. Napuniti biretu sa 0,5 % w/v otopine glukoze
4. Smjestiti tikvicu na zagrijanu magnetsku miješalicu. U trenutku kada počne kipjeti početi sa titracijom do približno 18 mL Od te količine polagano i dalje dodavati otopinu glukoze dok plava boja otopine skoro pa ne izbledi. Zatim dodati 5 kapi 1 % w/v metilen plavog indikatora. U tom trenutku plava boja će se ponovo intenzivirati. Nastaviti titraciju dok plava boja ponovno ne nestane te dođe do precipitacije bakrenog oksida što otopini daje crvenu boju.
5. Vrijeme titracije je vrlo važno jer se treba odraditi u periodu od 3 minute
6. Očitati utrošak glukoze-STANDARD TITAR (najčešće između 20 i 23 mL)

## Postupak titracije uzorka vina

U prvom koraku doda se u otopinu Soxhlet 20 mL uzorka vina. Tikvica se smjeti na magnetsku miješalicu i u trenutku kada počne kipjeti počne se sa titracijom s time da od

početka treba titrirati polagano kako bi se točno odredio kraj titracije. Dobiveni utrošak naziva se TITAR UZORKA

Reducirajući šećer (g/l) = faktor razrjeđenja / 4 × (Standard titar-titar uzorka)

Otopine

### **Fehling A**

69,28 g bakar sulfata ( $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ ) pomiješati u destiliranoj vodi i nadopuniti do 1 L. Držati u hladnjaku.

### **Fehling B**

346 g Na K tartarata (Rochell sol) , 100 g NaOH. Otopiti Na K tartarat u 800 ml vode, polagano dodati 100 g NaOH. Pustiti da se ohladi te nadopuniti do 1L. Držati u staklenoj ili plastičnoj boci začepljenoj sa plastični čepom.

### **0,5 % otopina glukoze**

Otopiti 5 g glukoze u destiliranoj vodi i nadopuniti do 1 L. Otopina je mikrobiološki nestabilna te najbolje uvijek pripremiti svježu.

### **1% metilen plavi indikator**

1 g metilen plavog otopiti u 100 mL destilirane vode.

Kao provjera točnosti metode pripremi se standardna otopina glukoze (10 g glukoze u 1000 ml vode) te se rezultat analize smije kretati od 9,5 do 10,5 g/l

REDUCIRAJUĆI ŠEĆERI - su oni koji imaju funkcionalnu grupu koja će reagirati sa ionima bakra u alkalnoj otopini. Prema tome tu spadaju glukoza, fruktoza te pentoze. Pošto kvasci tijekom alkoholne fermentacije ne koriste pentoze one ostaju u vinu po završetku fermentacije te se njihova vrijednost obično kreće oko 2 ili manje.

### **b) Metoda po Rebeleinu**

Metoda je slična Lane & Enyon metodi s time da se kod nje koncentracija  $\text{Cu}^{++}$  iona određuje redukcijom sa jodom ( $2 \text{Cu}^{++} + 2\text{I}^- = 2 \text{Cu}^+ + \text{I}_2$ ) pri čemu se ostatak joda određuje reakcijom sa standardnom otopinom tiosulfata ( $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{--} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{--}$ ).

Kao indikator se koristi škrob. Slobodni jod veže se na škrob pri čemu se formira plavo sivo obojenje. Kada dođe do potpunog vezanja joda plavo sivo obojenje nestaje a javlja se kremasta boja (boja bijele kave). Ta boja pokazatelj je završetka reakcije tj kraja titracije.

Prednosti Rebalainove metode u odnosu na Lane & Enyon su:

- lakše definiranje kraja titracije
- titracija se ne mora provoditi u uzorku koja kipi

Otopine

### **Z1**

Odmjeriti 600 ml destilirane vode te pažljivo dodati 10 ml 0,1 N  $H_2SO_4$ . Dobro promiješati. Odvagati 41,92 g bakrenog sulfata ( $CuSO_4 \times 5H_2O$ ) te dodati u otopinu. Nadopuniti sa vodom do marke.

### **Z2**

Otopina Seignetove soli: 250 g kalijevog-natrijevog tartarata u prahu otopimo u 300 ml destilirane vode, isto tako otopimo 80 g NaOH u 400 ml destilirane vode. Kada se ohladi temperiramo na 20 °C i nadopunimo do marke.

### **Z3**

Otopina kalijevog jodida (KJ): 300 g KJ + 100 ml 0, 1 N NaOH u tikvicu od 1000 ml, dopunimo sa destiliranom vodom do marke (1000 ml)

### **Z4**

16% -tna sumporna kiselina ( $H_2SO_4$ ): 175 ml 96% sumporne kiseline dodamo u 825 ml destilirane vode. Temperiramo na 20 °C te nadopunimo do marke

### **Z5**

Otopina škroba: 10 g topivog škroba, po porcijama dodajemo u 500 ml kipuće vode i kuhamo dok otopina postane bistra. Nakon hlađenja dodamo 500 ml destilirane vode u kojoj je rastopljeno 20 g KJ s dodatkom 10 ml 0, 1 N NaOH

### **Z6**

Otopina natrijevog tiosulfata ( $Na_2S_2O_3 \times 5H_2O$ ): 13,78 g  $Na_2S_2O_3 \times 5H_2O$  otopimo u destiliranoj vodi s dodatkom 50 ml 0, 1 N NaOH temperiramo na 20 °C te nadopunimo do marke (1000 ml)

Postupak analize

Vina koja sadržavaju više od 20 g/l reducirajućeg šećera treba razrijediti prema slijedećem:

20-56 g/l šećera: 25 ml vina razrijedi se u 50 ml destilirane vode

56-112 g/l šećera: 25 ml vina razrijedi se u 100 ml destilirane vode

112-224 g/l šećera: 25 ml vina razrijedi se u 200 ml destilirane vode

224-560 g/l šećera: 10 ml vina razrijedi se u 200 ml destilirane vode

Crna vina treba dekolorizirati pošto fenolni spojevi mogu interferirati tijekom reakcije

1. Odpipetirati 10 mL otopine Z1 i 5 mL otopine Z2 u staklenu tikvicu
2. Dodati 2 mL uzorka vina
3. Zagrijavati na direktnom plamenu do točke vrelišta te pustiti da vrije 30 sekundi
4. Maknuti sa plamena i pustiti da se ohladi
5. Dodati redom po 10 mL otopine Z3, Z4, Z5
6. Titrirati sa otopinom Z6 do pojave *boje bijele kave* ( pri titraciji se koristi bireta koja je graduirana od 30 mL prema 0 ).
7. Sadržaj šećera odgovara količini neiskorištene Z6 otopine koja preostane u bireti
8. Dobiveni rezultat treba eventualno pomnožiti sa faktorom razrjeđenja.

#### PAŽNJA

Metoda po Lane & Eynon te po Rebeleinu određuje samo sadržaj glukoze i fruktoze. U slučaju da se u vinu nalazi i saharoza potrebno ju je razgraditi (invertirati) na glukozu i fruktoze te tek nakon toga pristupiti analizi.

Postupak :

1. Odpipetirati 2 mL uzorka
2. Dodati 2 mL 10 % HCl
3. Zagrijavati te pustiti da kipi približno 1 minutu
4. Ohladiti uzorak
5. Dodati 2 mL 10 % NaOH

Nakon toga je uzorak spreman za daljnju analizu s time da konačni rezultat treba pomnožiti sa faktorom 3 (razrjeđenje tijekom postupka inverzije)

Na osnovi sadržaja šećera vina se mogu svrstati u slijedeće kategorije:

- suho vino do 4 g/L;
- polusuho vino 4 – 12 g/L;
- poluslatko vino 12 – 50 g/L;
- slatko vino više od 50 g/L.

Iznimno, vino s visokom ukupnom kiselosti može imati i veću količinu neprevrela šećera od propisane za:

- suho vino: ukupna kiselost uvećana za 2 g/L, ali ne više od 9 g/L;
- polusuho vino: ukupna kiselost uvećana za 10 g/L, ali ne više za 18 g/L.

## 10. ODREĐIVANJE HLAPIVE KISELOSTI

Hlapivu kiselost vina najvećim dijelom sačinjava octena kiselina te u jednom manjem postotku maslačna, mravlja, propionska... Nazivaju se hlapivima pošto se mogu organoleptički detektirati. Metoda određivanja hlapive kiselosti temelji se na njezinom odvajanju iz uzorka putem destilacije u struji vodene pare. Tijekom same analize povišeni sadržaj  $\text{SO}_2$  ili  $\text{H}_2\text{CO}_3$  može interferirati tj utjecati na točnost rezultata.  $\text{SO}_2$  se iz uzorka uklanja dodatkom vodik peroksida \*\* dok se nastajanje  $\text{H}_2\text{CO}_3$  iz  $\text{CO}_2$  prisutnog u uzorku eliminira degasiranjem samog uzorka prije analize ( primjenom vakuuma jer zagrijavanje će uzrokovati gubitak jednog dijela octene kiseline).

Prije samog rada s aparatom treba provjeriti njegovu ispravnost i to na način da:

1. U tikvicu aparata ulijemo 20 mL uzavrele vode. Sakupimo 250 mL destilata, dodamo 0,1 mL 0,1 M NaOH i dvije kapi indikatora fenolftaleina. Ružičasta boja mora biti postojana najmanje 10 sekundi što je znak da ne sadrži ugljikov -dioksid.
2. U tikvicu ulijemo 20 mL 0,1 M otopine octene kiseline. Sakupimo 250 mL destilata i titriramo s 0,1 M otopinom NaOH. Volumen utrošenog NaOH mora biti najmanje 19,9 mL tj to znači da je prodestilirano najmanje 99,5% octene kiseline
3. U tikvicu ulijemo 20 mL 1 M otopine mliječne kiseline. Sakupljamo 250 mL destilata i titriramo s 0,1 M otopinom NaOH. Volumen utrošene otopine mora biti manji ili jednak 1 mL što znači da se predestiliralo ne više od 0,5% mliječne kiseline.

**\*\*** Prema Pravilniku o fizikalno kemijskim analizama korakcija SO<sub>2</sub> se vrši dodatkom HCl, otopine škroba i kalijevog jodida uz titraciju s N/50 otopinom joda-slobodni SO<sub>2</sub>. Dodatkom natrijevog borata uz titraciju s N/50 otopinom joda –ukupni SO<sub>2</sub>

Postupak analize

*Potrebne kemikalije*

- 0,1 M NaOH

- indikator fenolftalein (1 g fenolftaleina otopi se u 70 mL 96% etanola i 30 mL destilirane vode)

-0,3% otopina H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

U destilacionu tikvicu pipetom se prenese 5 mL uzorka i 0,5 mL 0,3% vodik peroksida te se skuplja 75 mL destilata u Erlenmayer tikvicu koja se smjesti ispod protočnog hladila. U centralnom kotliću zagrijava se voda koja osigurava dovoljnu količinu vodene pare potrebne za destilaciju. Vrlo važno je ne zaboraviti otvoriti vodu u protočnom hladilu.

Destilat se uz nekoliko kapi fenolftaleina titrira sa 0, 1 N NaOH do pojave svijetlo ružičaste boje koja se mora zadržati barem 30 sekundi.

*Račun*

**Hlapiva kiselost (kao octena) g/l = utrošak NaOH × 1,2\***

\*: izračunavanje faktora prema formuli:

Koncentracija NaOH × utrošak NaOH (ml) / 1000 × 1000/volumen uzorka (ml) ×60

Prema Pravilniku o vinu:

Hlapiva kiselost, izražena kao octena kiselina, u proizvodima u prometu ne smije biti veća od:

- 0,8 g/L u moštu u fermentaciji i mladom vinu;
- 1,0 g/L u ružičastim i bijelim vinima;
- 1,2 g/L u crnim vinima, u vinima kasne berbe i vinima izborne berbe;
- 1,8 g/L u desertnim vinima, vinima izborne berbe bobica, vinima izborne berbe prosušenih bobica i ledenom vinu.

Iznimno od odredbe stavka 1. ovog članka, hlapiva kiselost može biti veća, kod vina ukupne alkoholne jakosti veće od 13 vol %.

#### *Određivanje nehlapivih kiselina vina*

Nehlapive kiseline u vinu su znatno više zastupljene u odnosu na hlapive kiseline. Prvenstveno ih sačinjavaju vinska, jabučna, mliječna i dr. Izračunavaju se računski iz razlike ukupnih kiselina i hlapivih kiselina preračunatih kao vinska.

Izračunavanje:

**Hlapive kiseline (kao octena)  $\times$  1,25 = hlapive kiseline (kao vinska)**

**Ukupne kiseline (kao vinska) - hlapive kiseline (kao vinska) = nehlapive kiseline**

## 11. ODREĐIVANJE ALKOHOLA

Količina etanola u vinu određuje se najčešće na dva načina:

- pomoću ebulioskopa
- metodom destilacije (denzimetrijski)

Koncentracija alkohola u vinu izražava se u **vol%** ili u **g/L** vina.

#### ***Određivanje količine alkohola pomoću ebulioskopa po Malligand-u:***

Ebulioskop se sastoji od slijedećih dijelova:

- a) kotlić: s unutrašnje strane kotlića se nalaze dvije oznake koje označavaju nivo vina, tj. nivo vode u kotliću
- b) pomična skala s termometrom: podijeljena je na vrijednosti od 0 do 20, a one označavaju vol% alkohola.

Princip rada:

Temelji se na razlici vrelišta između vode i alkohola. Pri normalnom atmosferskom pritisku voda vrije na 100 °C, a čisti etanol na 78 °C. Vrelište vina nalazi se između ovih dviju temperatura budući da je vino smjesa vode i alkohola. Vino sa većim postotkom alkohola vrije na nižoj temperaturi a ono s manjim na višoj temperaturi.

Da bi se konstruirala skala ebulioskopa većem broju vina određena je količina alkohola metodom destilacije a zatim pomoću ebulioskopa. Na skali ebulioskopa zabilježeni su vol% alkohola na onom mjestu do kuda se je živa popela kod vrenja vina. Nul -točka skale određena je vrenjem čiste vode.

### **Rad s ebulioskopom:**

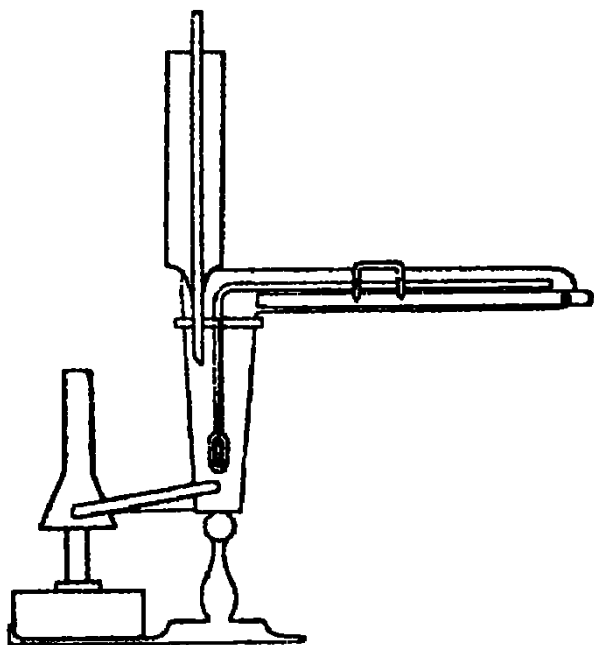
Prije svakog mjerenja potrebno je odrediti nul-točku skale. Kotlić ebulioskopa napuni se čistom vodom do donje oznake, priključi skala s termometrom te kotlić zagrijava na plinu. Zagrijava se tako dugo dok se živa ne zaustavi na jednom mjestu. Tada se pomoću vijka skala otpusti te se vrijednost nula podesi tako da se poklapa sa vrijednošću gdje se zaustavila živa.

Kotlić se zatim isprazni, te se nekoliko puta ispere vinom a zatim napuni do gornje oznake i učvrsti poklopac sa skalom i termometrom. Obavezno treba priključiti i hladilo koje stalno mora sadržavati hladnu vodu. Zagrijavanjem vina živa se penje te na mjestu na kojem se ustali direktno se očitavaju volumni postoci alkohola u uzorku vina. Dozvoljeno odstupanje od količine alkohola utvrđenog destilacijom je 0,3 vol%.

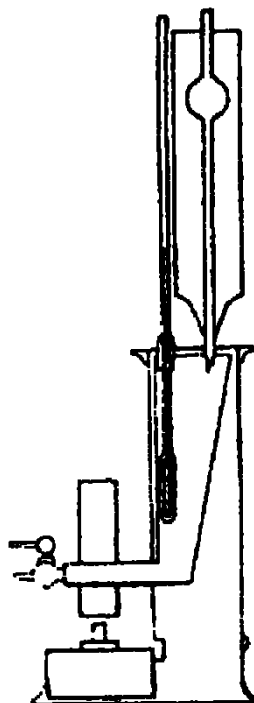
Uz Malligandov postoji i Salleronov ebulioskop. Razlika je jedino u načinu izvedbe (kao što vidite sa slike) dok je princip rada identičan.

Ako ispitivanje ebulioskopom obavljamo duže, nakon svaka dva sata moramo određivati nultu točku, jer nastaje promjena tlaka zraka.

Ebulioskopom se određuje alkohol isključivo u suhim vinima. Za slatka vina to nije moguće jer se pri vrenju u kotliću vino pjenu te izlazi na cjevčicu hladionika.



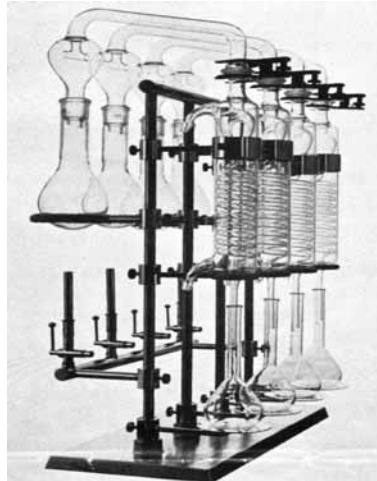
**Malligandov ebulioskop**



**Salleronov ebulioskop**

### **Određivanje alkohola metodom destilacije vina (referentna metoda)**

Za precizno određivanje alkohola u vinu koristi se metoda destilacije, koja se temelji na odvajanju alkohola od drugih sastojaka vina. Vino se destilira do određenog volumena destilata te se količina alkohola određuje na osnovu specifične težine destilata.



Pribor:

- aparatus za destilaciju
- Kjeldahova tikvica
- piknometar
- odmjerne tikvice od 100 ml
- vodena kupelj

Postupak:

Vino se najprije temperira u tikvici od 100 ml na 20 °C te se zatim kvantitativno prenosi u Kjeldahovu tikvicu za destilaciju. Tikvica se priključi na aparat za destilaciju, a pod hladilo se postavi tikvica od 100 ml. Prije početka destilacije treba pustiti vodu kako bi ona neprestano protjecala kroz hladilo. Vino u Kjeldahovim tikvicama zagrijava se u početku slabijim plamenom koji se prema kraju destilacije pojačava. Vino se destilira do otprilike 75 ml destilata. Sadržaj odmjerne tikvice nadopuni se do malo ispod marke sa destiliranom vodom i stavi u vodenu kupelj na 20 °C gdje se temperira oko pola sata. Po isteku vremena tikvica se nadopuni sa destiliranom vodom do marke te dobro promiješa.

Piknometar se dva do tri puta ispere sa destilatom te zatim puni istim i to malo iznad marke. Piknometar se zatim stavi na temperiranje sljedećih pola sata.

Zatim pomoći kapaljke dovedemo nivo destilata na oznaku ili marku piknometra tako da se donji meniskus destilata dodiruje sa oznakom samo u jednoj točki. Unutrašnja površina vrata piknometra osuši se sa filter papirom. Izvana se piknometar dobro obriše čistom i suhom krpom te važe na analitičkoj vagi.

Izračunavanje:

$$\text{Težina piknometra s destilatom} - \text{težina praznog piknometra} = \text{težina destilata kod } 20^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Težina destilata kod } 20^{\circ}\text{C} / \text{težina vode kod } 20^{\circ}\text{C} = \text{specifična težina destilata prema vodi kod } 20^{\circ}\text{C, d } 20/20$$

Iz izračunate vrijednosti pomoću odgovarajućih tablica očitava se količina alkohola u g/L, a potom iz tih vrijednosti vol% alkohola.

### **Određivanje specifične težine vina**

Specifična težina vina redovito je manja od specifične težine mošta, što je i razumljivo. Tijekom alkoholne fermentacije dolazi do pretvorbe šećera u etanol koji ima manju specifičnu težinu.

Specifična težina vina kreće se od 0,9850 do 0,9990. Ukoliko je specifična težina manja od 0,9850 vino je vjerojatno pojačavano dodatkom alkohola, dok uz specifičnu težinu veću od 0,9990 vino sadrži određenu količinu neprevrelog šećera (predikatna vina uvijek imaju specifičnu težinu veću od 1,...)

Specifična težina bijelih vina uvijek je niža u odnosu na crna vina, što je uglavnom vezano uz veću količinu ekstrakta kod crnih vina.

Postupak:

Piknometar se dva do tri puta ispere vinom koje analiziramo te se zatim napuni uzorkom iznad oznake na vratu piknometra. Temperira se u vodenoj kupelji minimalno pola sata. Po isteku vremena kapaljkom se izvadi višak vina tako da donji meniskus dodiruje marku samo u jednoj točki a vrat piknometra se osuši sa filter papirom. Piknometar se izvana obriše sa suhom i čistom krpom te važe na analitičkoj vagi. Odvaga mora biti na 5 decimalnih mjesta.

Izračunavanje:

$$\text{Težina piknometra s vinom} - \text{težina praznog piknometra} = \text{težina vina kod } 20^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Težina vina kod } 20^{\circ}\text{C} / \text{težina vode kod } 20^{\circ}\text{C} = \text{specifična težina vina prema vodi}$$

### **Određivanje ekstrakta vina (ukupne suhe tvari)**

Pod ekstraktom podrazumijevamo sve nehlapive sastojke vina. Oni su vrlo različitog kemijskog sastava te se u vinu nalaze u obliku pravih otopina te kao koloidi.

U vinu treba razlikovati tri vrste ekstrakta:

1. *ukupni suhi ekstrakt* - skup svih tvari vina, koje pod određenim fizičkim uvjetima ne isparavaju.
2. *ekstrakt bez šećera* - to je razlika između ukupnog suhog ekstrakta i ukupnog šećera
3. *rezidualni ekstrakt* predstavlja vrijednost ekstrakta bez šećera minus vrijednost nehlapivih kiselina izraženih kao vinska

Sadržaj ekstrakta u vinu od velike je važnosti za njegovu kvalitetu. Vina bogata ekstraktom su puna i harmonična. Njegov sadržaj uvjetovan je nizom faktora. Prije svega to je sortna karakteristika. Na njega uvelike utječu i klimatske te geomorfološke prilike tako da vina iz sjevernih krajeva su uvijek siromašnija ekstraktom u odnosu na jug. Utjecaj ima i sam način berbe, zdravstveno stanje grožđa te način vinifikacije. Sadržaj ekstrakta izražava se u g/L.

Postupak:

Ostatak vina nakon destilacije (ostatak u Kjeldahovoj tikvici) kvantitativno se prenese u odmjernu tikvicu te nadolije destiliranom vodom do ispod marke. Tikvica se stavi u vodenu kupelj te temperira na 20 °C najmanje pola sata. Nakon toga nadolije se destilirane vode do marke te dobro promiješa. Piknometar se tri puta ispere ekstraktom te napuni malo iznad oznake na vratu piknometra. Ostavi se u vodenoj kupelji najmanje pola sata. Višak ekstrakta iznad oznake izvadi se s kapaljkom na isti način kao što je opisano kod određivanja alkohola te se važe na analitičkoj vagi.

Izračunavanje:

**Težina piknometra s ekstraktom - težina praznog piknometra = težina ekstrakta kod 20 °C**

**Težina ekstrakta kod 20 °C / težina vode kod 20 °C = specifična težina ekstrakta prema vodi  
kod 20 °C d<sub>20/20</sub>**

Iz specifične težine ekstrakta pomoću tablica očita se količina ekstrakta u g/L.

## KONTROLA DESTILACIJE PO TABARIE-u

Točnost rezultata dobivenih destilacijom može se kontrolirati računski preko formula:

Specifična težina vina izračunava se prema formuli:

Specifična težina vina - specifična težina destilata + 1, 0000

Specifična težina ekstrakta izračunava se prema formuli:

Specifična težina destilata + specifična težina ekstrakta - 1, 0000

Primjer:

Specifična težina vina = 0, 99461

Specifična težina destilata = 0, 98551

Specifična težina ekstrakta = 1. 0093

Računski specifična težina ekstrakta = 0, 99461 - 0, 98551 + 1, 0000 = 1, 0091

Razlika između vrijednosti specifične težine ekstrakta dobivenog destilacijom te računski iznosi 0, 0002 tj. razlika je tek na četvrtoj decimali te se piše T=2.

Razlike do T=3 ne smatraju se značajnima no u svakom slučaju poželjno je da T=0.

## **11. ODREĐIVANJE PEPELA U VINU**

Pepeo vina čine mineralne tvari vina (kalijeve, kalcijeve, magnezijeve soli, sumporna, fosforna i ugljična kiselina te oksidi) koje ostaju poslije isparavanja vode te sagorijevanja suhe tvari. Sve te tvari osim ugljične kiseline te jednog dijela sumporne kiseline dospjele su u vino iz grožđa te potječu iz tla.

Pribor:

- platinasta zdjelica
- električna peć
- vodena kupelj
- eksikator

Postupak:

U platinastu zdjelicu poznate težine stavi se 20 mL vina. Izvrši se otparavanje na vodenoj kupelji. Nakon što je prestalo izdvajanje pare, zdjelica se stavlja u električnu peć na 525 °C.

Poslije 5 - 10 minuta kada sadržaj zdjelice potpuno pougljeni, zdjelica se izvadi doda se malo destilirane vode te se ponovno uparava na kupelji te nakon potpunog isparavanja tekućine ponovno vraća u peć.

Ako u roku od 15- 30 minuta ne dođe do potpunog pougljenjena čestica treba ponoviti operaciju isparavanja.

Nakon što je došlo do potpunog sagorijevanja čestica zdjelica tj kada je pepeo bijele boje, zdjelica se prvo drži u eksikatoru dok se ne ohladi te se zatim važe, i to vrlo brzo jer je pepeo vrlo higroskopan.

Rezultat se množi sa 50 kako bi se dobila vrijednost u **g/L**

Prema Pravilniku o vinu

Stolno vino i stolno vino s kontroliranim zemljopisnim podrijetlom u prometu mora sadržavati:

- minimalnu količinu suhog ekstrakta bez šećera:
  - bijelo vino 15 g/L,
  - ružičasto vino 16 g/L,
  - crno vino 17 g/L;
- minimalnu količinu pepela:
  - bijelo vino 1,2 g/L,
  - ružičasto vino 1,3 g/L,
  - crno vino 1,6 g/L;
- prirodnu volumnu alkoholnu jakost najmanje 8,5 vol.%.

Kvalitetna vina u prometu moraju sadržavati:

- a. minimalnu količinu suhog ekstrakta bez šećera:
  - bijelo vino 17 g/L,
  - ružičasto vino 18 g/L,
  - crno vino 19 g/L;
- b. minimalnu količinu pepela:
  - bijelo vino 1,4 g/L,
  - ružičasto vino 1,5 g/L,
  - crno vino 1,7 g/L.
- c. najmanju prirodnu volumnu alkoholnu jakost:
  - 9,5 vol.% u zoni B,
  - 10,0 vol.% u zoni C1,
  - 10,5 vol.% u zoni C2,
  - 11,0 vol.% u zoni C3.

Vrhunska vina u prometu moraju sadržavati:

- a. minimalnu količinu suhog ekstrakta bez šećera:
  - bijelo vino 18 g/L,
  - ružičasto vino 19 g/L,
  - crno vino 20 g/L;
- b. minimalnu količinu pepela:
  - bijelo vino 1,5 g/L,
  - ružičasto vino 1,6 g/L,
  - crno vino 1,8 g/L;
- c. najmanju prirodnu volumnu alkoholnu jakost:
  - 10,0 vol.% u zoni B,
  - 10,5 vol.% u zoni C1,
  - 11,0 vol.% u zoni C2,
  - 11,5 vol.% u zoni C3.

