

Inž. Jana Pintar,
Kmetijski inštitut, Slovenije

VARIJABILNOST METANOLA U VINIMA WITIS VINIFERE I HIBRIDA

Metanol je normalni sastojak vina, ali ga u pojedinim alkoholnim pićima nalazimo u različitim koncentracijama.

Flanzy et Y. (Loisel (1) ustanovili su prisutnost metanola u određenim količinama već u širi, prije fermentacije. Prema Segalu i Grageu (2), za nastajanje metanola odlučujuće su količine pektina u grožđu i jačina djelatnosti poligalakturonaze i pektinesteraze. Aktivnost ove posljednje pet puta je veća od poligalakturonaze, pa se zbog toga pripisuje pektinesterazi glavni utjecaj kod nastajanja metanola. Ista se kod viših temperatura (kraće grijanje kod 80°C) pretežno inaktivira.

Iako je metanol stalna komponenta vina, on je nepoželjan u većim koncentracijama. Njegovo negativno djelovanje na ljudski organizam je vrlo jako, u većim dozama čak smrtonosno. Grab, (3) Ribereau-Gayon, Peynaud (13) navode, da je metanol oko dva puta otrovniji od etanola. Prema hipotezi Pohla se oksidira u aldehyd mravlje kiseline, taj se pretvara u mravlju kiselinu, dok se kao konačan proizvod oksidacije u organizmu javljaju ugljikovodici koji su smrtonosni. Kao smrtna doza se smatra od 50 do 100 g metanola kod odraslih, a oštećenje vidnog živca je često jako i kod manjih doza. Brojne zemlje zbog toga zakonskim propisima određuju najvišu dozvoljenu količinu metanola u vinu i drugim alkoholnim pićima.

Utvrđeno je, da je metanol proizvod encimatske hidrolize metilne grupe pektina.

Njegov sadržaj u vinu zavisi od više činilaca, ipak najveći dio autora smatra da je najvažniji činilac njegovog stvaranja vrijeme kontaktiranja šire sa čvrstim dijelovima grožđa.

Našim istraživanjima željeli smo utvrditi koje količine metanola su prisutne u vinima *Vitis vinifera* glavnih rajona Slovenije, kao i alkoholnom proizvodu novih i starih hibrida, kako on količinski varira, u zavisnosti od sorte i godišta, i u kolikoj mjeri neki enološki postupci i sredstva utječu na njegov sadržaj u vinu.

MATERIJAL I METODIKA RADA

Kao sirovina za ispitivanje uzeti su uzroci vina iz zbirke statističnih uzoraka vlastite laboratorijske vinifikacije i od vina iz društvenih podruma kod kojih su vršeni pokusi na različite načine vinifikacije godišta 1968, 1969, 1970. i 1972. Provenijenca i sorte analiziranih uzoraka prikazani su u tabelama 1.

* Najljepše zahvaljujemo drugarici Mili Ermenc za izvanrednu tehničku suradnju.

Tabela 1 — Sadržaj metanola u bijelim i crnim vinima vitis vinifere
Der Methanolgehalt in Weiss., — Rot — Weinen Vitis Vinifera u g/l
(prikaz po razredima u %)

Broj uzor.	Sorta-Kraj	do 0,05	0,051- 0,10	0,101- 0,15	0,151- 0,20	0,201- 0,25	0,251- 0,30
2	bijelo stolno nam. v. -Koper		100				
3	rebula-malvaz. -Brda	33	67				
6	reb., malvaz., pinela-Vipava		66	16	16		
19	sortna vina- -Podravski rajon	5	84	11			
11	kraljevina- Posavski rajon	27	73				
ukupno							
41		12	78	7	3		
11	merlot - Brda, Vipava			18	55	9	18
8	merlot - Koper		12	12	12	64	
10	refoško - Koper			30	40	30	
4	kabernet - Koper				100		
17	teran - Kras			12	76	12	
14	Žametna črn. -Posavski rajon		36	36	50	14	24
12	modra frankovka -Posavski rajon			17	42	17	24
2	portugalka -Posavski rajon			50	50		
3	cviček - Posavski rajon			100			
ukupno							
81	u %!		2	23	51	18	6

Uzroke starih hibrida prikupili smo iz cijele Slovenije, dok novi francuski hibridi potječu iz pokusnog nasada u Šempetru kod Gorice i Koprivnice.

Pokusi u podrumima uz dodavanje encima »Ultrazym 100« u količini 1 g/hl vršeni su u 1972. god. u Vipavi, Kopru, Sežani Bizeljskom, Ormožu i Ptujju. Napominjemo da su bila bijela vina kod ovih pokusa prerađivana na način, koji je uobičajen, znači posle runjanja i muljanja slijedi odmah cijedenje. Na isti način radilo se i u laboratorijskim prilikama s tim što je uzeto oko 10 kg grožđa čistih sorata a runjenje izvršeno ručno. U podrumima uporebljavali su Bucher i Wilmes presu. Šira crvenih sorata bila je u dodiru s kominom uglavnom 5 dana u oba slučaja klasične viniifikacije tj. u podrumima i u laboratoriju, osim kod »kraškog terena«, kojeg fermentacija na komini traje od 8 do 10 dana.

Za određivanje metanola služili smo se modificiranom metodom, koju je predložio Rebelein (10), i koju je prihvatila i međunarodna komisija za unifikaciju metoda. Prema njemu se metanol oksidira u metanal u kiseloj tekućini pomoću kalijevog permanganata. Ovaj daje s kromotropnom kiselinom u sumpornoj kiselini ljubičastu boju kojeg intenzitet određujemo spektrofotometrički kod 575 nm na Eppendorf aparatu.

Moramo još napomenuti da je bilo kod termovinificiranih uzoraka vina po sistemu Sernagiotto oko 20% šire u kontaktu s kominom, oko pola sata kod povišene temperature na oko 50°C i sa prisustvom »SO₂« dok je oko 70% šire odmah cijedeno-samotok. Pri pokusima prerade u vinifikatorima šira kontaktira s crnom kominom oko 12 sati kod temperature 35—40°C. Upotrebene su kontinuirane prese.

REZULTATI ISPITIVANJA I NJIHOVO RAZMATRANJE

U tabeli 1. prikazujemo rezultate ispitivanja sadržaja metanola po razredima i sortama. Analizirali smo 122 uzorka sortnih vina *Vitis vinifera*, od čega 41 bijelih vina.

Postotno najviše uzoraka bijelih sortnih vina bilo je u razredu od 0,05 do 0,10 metanola. Kod crvenih sortnih vina utvrdili smo bitno viši sadržaj metanola. Od 81 ispitanih crvenih vina pronašli smo najviše da 92% uzoraka sadrži od 0,10 do 0,25 g/l metanola, od toga više od polovine nalazi se u razredu od 0,15 do 0,20 g/l.

Naši rezultati, u podacima o sadržaju metanola, podudaraju se s rezultatima brojnih drugih autora, navodimo: Amerine (4), Begunova (5), Caravella (6), Gigliotti (7), Radovanović—Paunović (8), Rebelein, (9) s time, što ukazujemo na tendenciju kao nešto većoj prisutnosti istog u crnim vinima.

Između pojedinih sorata označenih grupa vina *Vitis vinifera*, kao i između pojedinih godišta, nismo zabilježili većih odstupanja u sadržaju metanola.

U tabeli 2. iznijeti su rezultati ispitivanja o sadržaju metanola kod 37 uzoraka bijelih i crnih hibrida.

Bijela samorodnica »Noah« sadrži kod većine uzoraka nešto više metanola nego kod bijelih sorata plemenite vinove loze. Kod ove hibridne sorte, poslije četvorodnevne fermentacije na komini, dobili smo vino, koje je sadržalo 32% više metanola od vina, paralelno pravljenog na uobičajen način tj. od kljuka odmah cijedenog.

Rezultati o sadržaju metanola u vinu starih, u Sloveniji već više desetljeća poznatih, crnih hibrida, kao što su Clinton, Othelo, Izabela, Jacques itd., uporedo s novim hibridnim križancima, označenim po njihovim selekcionarima: Couderc, Seibel, Seyve Willard, Burdin itd. prikazani su u tabeli 2.

Tabela 2 — Sadržaj metanola kod bijelih i crnih vina hibridnih sorata
Der Methanolgehalt bei Hybriden Weiss, Rot-weinen u g/l
 (prikaz po razredima u %)

Broj uzor.	do								
		0,05-0,10	0,051-0,10	0,101-0,15	0,151-0,20	0,201-0,25	0,251-0,30	0,301-0,40	0,401-0,50
bijele sorte hibrida	8	Noah	12,5	25	25	12,5		25	
crne sorte hibrida	18	stare hibridne sorte		11	50	22	17		
	11	novi francuski hibridi			36	27	9	19	9
ukupno	37	u %	2	11	41	22	11	11	2

Prema količini metanola se crna vina V. V. i stari crni hibridi bitno ne razlikuju, a novi francuski hibridi pokazuju međutim nešto viši sadržaj istog. Cosmo et al. (11) javljaju da kod novih hibridnih križanaca količina metanola vrlo često prelazi zakonom dozvoljeni maksimum.

Kao što vidimo iz podataka u tabeli 3, dodatak encima »Ultrazym 100« bitno ne utječe na sadržaj metanola, bez obzira koji je vinifikacijski postupak upotrebljen. Kod termovinifikacije mogli smo kod sorte refošk-Koper i teran-Kras zabilježiti neosjetno povišenje metanola u slučaju tretmana encimom. Slične rezultate zapazio je kod svojih pokusa i Timofenko et al. (12).

Najniži sadržaj metanola uočili smo kod termovinificiranih vina po sistemu Sernagiotto, što je i razumljivo, pošto je u tom slučaju kontakt samotoka tj. većeg dela šire oko 70 %, s kamionom vrlo kratkotrajan.

Kod prerade bijelih vina »runjanje« nije pokazalo nikakav utjecaj na stvaranje metanola.

Nizak sadržaj metanola kod samotoka i velike količine istog kod mošta s prese posljednjih frakcija podudara se s konstatacijom, da su količina pektina i vrijeme kontaktiranja šire sa čvrstim dijelovima grožđa odlučujući faktori za stvaranje metanola.

ZAKLJUČAK

Na osnovu dobijenih rezultata ispitivanja o sadržaju metanola kod različitih enoloških postupaka i različitih vina *Vitis vinifera* i hibrida može se zaključiti sljedeće:

- 1) Uobičajenim načinima vinifikacije bijelih vina, kao i dodavanjem encima »Ultrazym 100« ne povećava se sadržaj metanola u bijelim vinima. Kod 78% analiziranih bijelih vina nije pronađeno više od 0,100 g/l, dok je kod bijele samorodnice »Noah« dobiveno do 0,4 g/l metanola.

Tabela 3 — Utjecaj vinifikacijskog postupka i dodatka encima »Ultrazym 100« na sadržaj metanola u vinu (rač. u g/l)
Der Einfluss verschiedener Enologischer Verfahren auf den Methanolgehalt in Wein.

	klasična vinifikacija sa encima		termovinifikacija sa encima		prer. u vinifikatoru bez encima		preše- vina	samo- tok
	bez encima	0,19	0,15	0,14	0,11	0,12		
Merlot - Vipava	0,18	0,19	—	—	—	0,19	—	—
Merlot - Brda	—	—	—	—	0,11—0,12	—	—	—
Merlot - Koper	—	0,15	—	—	0,11	—	0,23	0,09
Refoško - Koper	0,15	0,24—0,16	0,14	—	0,09	—	—	—
Cabernet - Koper	—	0,18	—	—	0,17	—	—	—
Teran - Kras	—	0,15	0,16	—	0,15	—	—	—
Žametna črnina- Bizeljsko	0,16—0,15	0,17	—	—	—	—	—	—
Bijela sorta vina - Ljutomer, ormoške gor.	0,07	0,06	—	—	—	—	0,08	0,04
	nerunjano		runjano					
Laški rizling — Zavrč	0,06		0,09					
Renski rizlin — Zavrč	0,11		0,10					
Šipon — Zavrč	0-07		0,07					
Muškatni silvanec "	0,09		0,07					

- 2) Sadržaj metanola se u 92% ispitanih crnih vina kretao u količini od 0,10 do 0,25 g/l i to u 76% slučajeva do 0,20 g/l.
- 3) Upotrebe encima »Utrazym 100« 1 g/hl bitno ne utječe na promjenu količine metanola u crnim vinima.
- 4) Sadržaj metanola osjetno je niži kod termovinificiranih crnih vina u upoređenju s vinima, prerađenim na klasičan način.
- 5) Kraćim držanjem šire na komini i izdvajanjem frakcija intenzivnijeg cijeđenja može se smanjiti količina metanola u vinu.
- 6) Kod crnih hibrida količina metanola nije bitno veća od sadržaja istog kod crnih vina vitis vinifere.

VERIABILITÄT DES METHANOLGEHALTES BEI WEINEN VITIS VINIFERA UND HYBRIDEN

Ing. Jana Pintar

Zusammenfassung

Es wird über den bei der Untersuchung von 122 Weinen Slowenischer Provenienz und 37 Hybriden festgestellten Methanolgehalt nach verschiedenen enologischen Verfahren von Weiss-, — Rot—weinen und Hybriden, berichtet.

Der Methanolgehalt hat bei der untersuchten Rotweinen mengenmässig von 0,10 bis 0,25 g/l und bei Weissweinen von 0,05 bis 0,10 g/l variiert. Bei Hybridenweinen ist der Methanolgehalt nicht wesentlich höher, als bei Weinen *Vitis vinifera*, während bei »Noah« bis 0,4 g/l Methanol festgestellt wurde.

Die Verwendung des Enzyms »Ultrazym 100« beeinflusst die Änderung des Methanolgehalts bei Weiss- und Rotweinen nicht wesentlich, während bei termovinifizierten Rotweinen Methanolgehalt merklich niedriger als bei klassischem Verfahren festgestellt wurde.

L I T E R A T U R A

1. M. Flanzly et Y. Loisel: Evolution des pectines dans les boissons et production du methanol.
Annales de Technologie, No 3, 1958, str. 311—321
2. B. in R. Segal in W. Grager: Studium des Faktoren die Bildung des Methylalkohols bei der Behandlung mit pektolytischen Enzymen beeinflussen Flüss. Obst 33/4, 1966, p. 151
3. W. Grab: Pharmakologische probleme beim Weins.
Weinberg und Keller, B. 11, 1964, str. 511—512