

Ing ANTE GAZZARI –
Institut za jadranske kulture – Split

DOKAZIVANJE SAHAROZE U VINU

Vino je veoma podesan materijal za mnogobrojna krivotvorenja i patvorenja.

Između raznih nedopuštenih manipulacija, vino se najčešće patvori dodatkom repnog šećera.

Pored zakonodavca, ovaj problem naročito interesira enologa analitičara, jer je do danas poznatim analitičkim metodama šecerjenje mošta teško dokazati, naročito ako su zakonske granice elastične.

Član 8. Z.O.V. koji je stupio na snagu 1957. god. zabranio je zasladiavanje mošta i kljuka dodavanjem šećera ili drugih slatkih materija. Iznimno u lošim godinama, može se izdati odobrenje da se mošt ili kljuk mogu pojačati koncentriranim (ukuhanim) moštom.

Tom odredbom Z.O.V. izričito zabranjeno upotrebu repnog šećera (saharoze) u cilju popravka mošta kao i u svim ostalim radnjama u vinarstvu.

Međutim propisane metode za vršenje analize i ocjenjivanje vina (Pravilnik III Čl. 43.) propisuju, da se kao saharoza smatra samo količina šećera koja se može invertirati, a koja premašuje 2 g/l za prevrela vina, a 4 g/l za vina koja sadrže više od 50 g. šećera po litri.

Taj visoki postotak invertirajućih materija koje naš Z.O.V. ne smatra saharozom predložen je i prihvaćen na internacionalnoj konvenciji za unifikaciju analitičkih metoda u Parizu 1954. godine, a odnosi se na vina namijenjena međunarodnom prometu.

Za naša vina namijenjena unutrašnjem prometu ove su granice pretjerano visoke, jer je provedenim ispitivanjima utvrđeno, da i loše napravljeni falsifikati sadrže gotovo uvijek ispod 2 g/l saharoze.

Prirodno vino, kako je poznato, ne sadrži ni tragova saharoze, već samo smjesu heksoza i pentozu, u glavnom glukozu, fruktozu i arabinozu. Ovi šećeri zajedničkim se imenom zovu reducirajući šećeri (jer mogu reducirati alkalno – bakrene, živine ili bizmutove otopine).

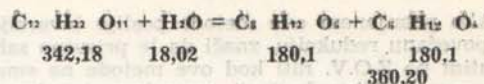
Saharoza koja se stvara u lišću putem fotosinteze, hidrolizira se u glukozu i fruktozu, te u obliku reducirajućih šećera putuje i gomila se za vrijeme zriobe u bobicama grožđa.

U soku grožđa evropske loze saharoza je dokazana samo iznimno i u tragovima. U stadiju industrijske zrelosti grožđa saharoza nije nikada dokazana, osim ako je dodana u cilju patvorenja vina.

U koliko je dodana za vrijeme fermentacije, saharoza se hidrolizira u prisustvu kiselina potpuno, tako da je u prevrelom vinu, i ako je dodana moštu, često nema ni u tragovima.

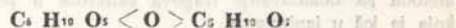
Obzirom na to postavlja se pitanje: ako je u prirodnom vinu domaće loze isključeno prisustvo saharoze, kako se međunarodnoj konvenciji u prevrelom vinu dozvoljava prisustvo reducirajućih šećera, koji se ne smatraju saharozom (do 2 g/l).

Poznato je, da se klasična Felingova metoda za određivanje saharoze u vinu osniva na inverziji (hidrolizi) ovog šećera pomoću klorovodične kiseline (HCl). Time iz saharoze (disaharida) koja može direktno alkoholno prevreti i koja nema sposobnosti da reducira Felingovu otopinu nastaju ekvivalentne količine glukoze i sluzoze (monosaharida) prema jednažbi:



Iz ovoga izlazi, da od 342,18 grama saharoze nastaje, 360,20 grama invertnog šećera, što odgovara odnosu 19:20. Pema tome inverzijom 1 g saharoze nastaje 1,0526 invertnog šećera, koji može alkoholno prevreti i koji reducira Felingovu otopinu.

Saharoza ne reducira Feling, jer su se glukoza i fruktoza združile u molekulu običnog šećera tako, da su izgubile svoju aldehidsku odnosno ketonsku skupinu i to ovako:



Zato prije reakcije na repni šećer moramo izvršiti inverziju (cijepanje) saharoze, što se postizava duljim zagrijavanjem sa razrijeđenom HCl.

Solna kiselina (HCl) vrši kod te hidrolize ulogu katalizatora.

Tek nakon inverzije Trommerova reakcija sa Felingom ispada pozitivno, jer se u otopini nalazi inverzijom olobođena glukoza, koja zbog aldehidске skupine ima očita reduktivna svojstva. Međutim u nekim slučajevima inverzijom pomoću kiselina dobije se veća reducirajuća moć vina, premda vino ne sadrži ni tragova saharoze. To se tumači prisustvom hidrolizirajućih materija (dekstrana, guma i sl.) koje se nekada u većim količinama stvaraju u grožđu koje je napadnuto od plemenite plijesni »Botrytis cinerea«. Naime, kao sve plijesni izgaranjem šećera, Botrytis izlulučuje veliku količinu diastaza. Moštovi i vina dobiveni iz takvog grožđa vrlo su bogata oxydazom i cytazom ili celulozom.

U vinu koje je proizvedeno iz grožđa napadnutog plemenitom plijesni, djelovanjem cytaze nastaju prema nekim autorima dekstrani. To su sluzaste materije koje se stvaraju djelovanjem cytaze Botrytisa na vlastito, tkivo, ili na tkivo grožđa na kojemu se razvija. Utjecajem diastaza dekstrani se dalje hidroliziraju, pretvarajući se u materiju sličnu dekstrinu, a koja dolazi u vinu dobivenom od natrulog grožđa.

Dekstrane nalazimo i u moštu od potpuno zdravog grožđa, ali samo u neznatnim količinama.

Radi toga, i to samo u nekim iznimnim slučajevima, radi prisustva veće količine dekstrana u prirodnom prevrelom vinu, inverzijom pomoću kiselina može doći do povećane reducirajuće moći vina, a prema tome do prividnog prisustva saharoze (koja može iznositi i preko 2 g/l.)

Međutim kako je poznato, vrlo su ograničena područja u kojima Botrytis uspješno razvija svoju djelatnost, a što u prvom redu ovisi o klimatskim uvjetima. Tako na pr. u Francuskoj naročito su infekciji podložna područja Sauternes, Bergeracois, Anjou i Touraine, a u Njemačkoj se manifestira naročito na obalama Rajne i Moselle.

Vrlo rijetko susrećemo tu pojavu u suhom južnom podneblju, gdje dominiraju crne orte grožđa, jer plemenita pljesan napada naročito bijele sorte s tankom pokožicom.

Da se izbjegnu eventualna pogriješna tumačenja, koja mogu nastati inverzijom repnog šećera pomoću kiselina, postoji pored prije spomenute metode tačnija metoda, koja se osniva na primjeni vrlo aktivne otopine saharaze (invertaze), (diastaze koju izlučuju stanice grožđa i kvasca) a sastoji se u mjerenju povećane reducirajuće moći vina nastale ovom inverzijom.

Ova je metoda također propisana po Z.O.V i njenom primjenom izbjegavaju se eventualne griješke koje mogu nastati inverzijom sa kiselinama jer saharaza kao specifični enzim djeluje isključivo na saharozu.

Na ovaj su način isključene griješke, koje mogu nastati inverzijom sa kiselinama, kao rezultat eventualnog prisutnih dekstrana.

Ako primjenom ove metode poslije inverzije vino ima povećanu redukciju, znači da je prisutna saharoza. Međutim po Z.O.V. niti kod ove metode ne smatra se saharozom količina do 2 g/l, premda se i najmanji dokazani tragovi odnose isključivo na prisustvo ovog šećera.

Za određivanje saharoze u vinu postoji polarimetrijska metoda, koja se sastoji u određivanju polarimetrijskog skretanja vina prije i poslije inverzije. Ako se kut skretanja ne mijenja vino ne sadrži saharoze, ako se povećava u lijevo vino je patvoreno dodatkom repnog šećera.

Nedavno je izrađena nova hromatska (Garoglio-Stella) metoda za dokazivanje tragova saharoze u prevrelim vinima, koja je još u ispitivanju.

Osniva se na kolorimetrijskoj reakciji oksimetilfurfurula koji sa difenilanimom daje plavu boju, a nastaje rastvaranjem saharoze u kiseloj i toploj sredini.

Pored toga Dr Hans Rebelein izradio je jednu metodu za identificiranje zaslađenih vina, a osniva se na Zakonu o zajedničkom djelovanju mase. Prema autoru alkohol, glicerol i butilenglikol međusobno su kvantitativno povezani. Taj odnos izražen je formulom u kojoj je produkt glicerina i butilenglikola proporcionalan kubusu alkohola.

$$\text{Glicerol} \times \text{butilenglikol} = K \cdot \text{alkohol}^3$$

Za njemačka je vina srednja vrijednost konstante $K = 8 \times 10^6$.

Ako je srednja vrijednost ispod normale, radi se o vinu patvorenom dodatkom repnog šećera ili alkohola. I ova je metoda u ispitivanju.

Saharoza koja se u vidu repnog šećera dodaje moštu u cilju pojačavanja (chaptalizacija) nije postojana i utjecajem kvasca i kisele sredine vrlo se brzo hidrolizira. Proces hidrolize ubrzan je povišenom temperaturom za vrijeme vrenja mošta i djelovanjem enzima saharoze kojeg izlučuju stanice kvasca i grožđa.

Obzirom na to, inverzija eventualno prisutne saharoze vrlo je brza za vrijeme burnog vrenja i često je već nakon 24-48 h potpuno razgrađena. Naprotiv u hladnoj sredini H^+ ionj vina djeluju mnogo sporije na inverziju saharoze.

Kod vrenja mošta prisutna saharoza invertira se gotovo paralelno sa razgradnjom invertnog šećera i nakon nekoliko dana ostaju samo tragovi, koji su redovito manji od 1 g/l.

Obzirom na zakonsku granicu falsifikat je teško analitički dokazati, jer je saharoza u vrijeme ispitivanja uzorka daleko unutar propisanih granica, a samo iznimno (prekinuto vrenje) može vino sadržati preko 2 g/l saharoze.

To vrijedi i za petiote («mala vina») gdje se dodaje oko 20 i više kg šećera po 1 hl mase.

U vezi proučavanja tog problema ovaj Institut ispitivao je dugi niz godina sadržaj invertirajućih šećera u vinu iz raznih vinogradarskih područja Dalmacije i to:

1. kod prirodnih potpuno prevrelih vina;
2. kod prirodnih nepotpuno prevrelih vina;
3. kod vina čiji je mošt pojačan do 4 kg. repnog šećera po 1 hl;
4. petioti prerađeni sa ca 20 kg. repnog šećera po 1 hl;
5. vina dobivena od prezrelog grožđa.

Kod ovih analiza primijenjena je Felingova titrimetrijska permanganatska metoda (po Bertrandu) iz slijedećih razloga:

- do danas nemamo prihvaćene preciznije analitičke metode za dokazivanje tragova saharoze u vinu;
- ova metoda daje sasvim zadovoljavajuće rezultate kad se radi strogo po propisu;
- Bertrandova metoda je brza, jeftina i prosta;
- primijenjena je kod vina s najviše 5 g/l šećera, pa su razrednja, a po tome i greške bile male;
- kod ovog određivanja interesantne su samo relativne vrijednosti tj. sadržaj reducirajućih materija prije i poslije inverzije.

Ispitivanjem prirodnih dalmatinskih vina ustanovljeno je, da inverzijom sa HCl ne dolazi do promjena materija koje reduciraju Feling, budući ih naša vina ne sadrže.

Naprotiv, vina tretirana repnim šećerom uvijek su dala pozitivnu reakciju, ali se sadržaj saharoze kreće, uglavnom ispod granice 0,5 g/l, čak i kod petiote.

Obzirom na gore izneseno, u Dalmaciji i ostalim vinogorjima, gdje je razara Botrytisom vrlo rijetka i ograničena, nisu prihvatljive Zakonom predviđene granice za invertirajuće šećere, jer se time analitičaru oduzima mogućnost donošenja pravih zaključaka.

S druge strane, falsifikatori mogu bez straha vršiti šećerenje mošta, jer su propisanim granicama za saharozu Zakonom zaštićeni.

ZAKLJUČAK

Kod analize vina patvorenih dodatkom repnog šećera, najsigurniji je kriterij dokazivanje ostatka nerazgrađene saharoze.

Sve ostale komponente vina, razne norme i odnosi između pojedinih sastojaka, nemaju za analitičara gotovo nikakve vrijednosti, jer tako patvorena vina imaju redovito sve sastojke u zakonskim granicama.

U vinogradarskim rajonima gdje se u grožđu ne stvaraju materije koje mogu reagirati slično saharozu, donja granica za saharozu kako je propisuje Čl. 43. Pravilnika III Z. O. V. pogoduje falsificiranju vina.

Spomenuta granica 2 g/l opravdana je samo u slučaju kad se radi o vinu iz vinogradarskih područja podložnih infekciji Botrytisom, a hidroliza se vrši HCl. U takvom vinu prilikom inverzije s kiselinama hidroliziraju se i dekstrani, pa bi povišenu redukciju mogli pogrešno tumačiti kao prisustvo saharoze.

Naprotiv, ta je granica pretjerano visoka gdje ne dolazi do infekcije plemenite plijesni i kad se hidroliza vrši pomoću aktivne otopine saharaze.

Kod prirodnih dalmatinskih vina inverzijom sa HCl nismo nikada konstatirali povišenu redukciju.

Treba napomenuti, da i kod preciznog rada postupkom inverzije može doći do analitičke greške, koja se očituje u gubitku šećera do 0,2%.

Međutim, ako je prisutna saharoza, uslijed gubitaka pri invertiranju, možemo imati gotovo isti utrošak permanganata prije i poslije inverzije, ali je očito, da se povećani utrošak permanganata odnosi isključivo na prisustvo ovog šećera u vinu (u koliko je isključeno prisustvo stranih reducirajućih materija).

Primjenom vrlo aktivne otopine saharaze ne dolazi do povećane redukcije, ni u slučaju ako su u vinu prisutne hidrolizirajuće materije.

Međutim po čl. 43. ZOV i za ovako tretirana vina vrijedi ista granica saharozu (2 g/l).

Dok ne bude izrađena jedna precizna metoda, s kojom će se sa sigurnošću moći konstatirati tragovi saharoze u vinu, propisane metode pružaju dovoljnu garanciju pri utvrđivanju falsifikata, samo bi za unutrašnji promet propisanu granicu za invertirajuće šećere (koji se ne smatraju saharozom) trebalo sniziti na 0,2 g/l.

Jedino u tom slučaju bit će omogućena uspješnija kontrola falsifikata na koje u praksi najčešće nailazimo.

UPOTREBLJENA LITERATURA

1. Benvegnin: Traité de vinification Lausanne — Paris 1951
2. Bošnjak: Izbor za ispitivanje vina u svrhu unifikacije anal. metoda u enološkim stanicama — rukopis
3. Bulletin de l'office international du vin — Paris 1955
4. Frezenius: Analyse des Weines — München 1922
5. Garoglio: Trattato di enologia Vol. V — Firenze 1942
6. Garoglio-Stella: Rivista di viticoltura e di enologia — Cornigliano, No. 5, 11, 1955, No. 5, 6 — 1957
7. Gligo: Provjeravanje metoda G. — S. na dalm. vina i moštove — rukopis
8. Nikolić: Zakon o vinu — Zagreb 1959
9. Rebelein: Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung — Würzburg 1957
10. Riberean: Gayon et Peynaud: Analyse et controle des vins — Paris 1947.