

Inž. Ante Gazzari,

Institut za jadranske kulture i melioraciju krša, Split

PRILOG ISPITIVANJU NATRIJA U VINIMA PRIOBALNOG POJASA I UTVRĐIVANJE KORELACIJE SA KALIJEM

UVOD

Kod prerade vina nekad se primjenjuju postupci i radnje koje nisu u skladu s postojećim propisima ZOV. Time se mijenja anorganski sastav vina i odnos između pojedinih kationa koji analitičaru služi kao kriterij za prosuđivanje prirodnosti vina, tj. da li je vino podvrgnuto postupcima u cilju popravke organoleptičkih svojstava (boje i bistroće) ili postizavanja bolje stabilizacije.

Pored graničnih vrijednosti za pojedine katione je utvrđeno da u prirodnom vinu postoji stanoviti odnos između natrija i kalija, koji se prema francuskim, talijanskim, njemačkim i američkim statističkim podacima za prirodna vina uglavnom kreće u granicama 1:10. Međutim, prema istim podacima ovaj omjer može pasti ispod 1:6 i prijeći 1:30.

Postoji mnogo uzroka koji utječu na ovakav široki raspon u odnosu na sadržaj natrija i kalija u vinu. Jedni su uvjetovani specifičnim prirodnim uvjetima sredine u kojoj loza raste i dozrijeva, a drugi podrumarskim i tehnološkim radnjama i postupcima, od pripreme vinskih sudova do enoloških zahvata u cilju popravka kemijskog sastava i stabilizacije vina.

Stanoviti tehnološki zahvati suvremenog vinarstva mogu utjecati na promjenu anorganskog sastava tretiranih vina u tolikoj mjeri da osjetljivo pomaknu granične vrijednosti pojedinih elemenata i poremete njihove međusobne odnose utvrđene statističkim podacima prirodnih vina, što enološke stručnjake može dovesti do stvaranja pogrešnih zaključaka u pogledu prirodnosti vina.

U cilju da se u spornim slučajevima pruži stručna dokumentacija, ispitali smo sadržaj natrija, kalija i klora u vinima proizvedenim u neposrednoj blizini morske obale, gdje je zemljište obilato natopljeno s NaCl, a loza i grožđe obloženi naslagama morske soli koju jaki vjetrovi nanose za vrijeme vegetacionog perioda.

TEHNOLOŠKI POSTUPCI KOJI POVISUJU SADRŽAJ NATRIJA U VINU

Sadržaj natrija u prirodnom vinu vrlo je nizak u odnosu na kalij i kreće se uglavnom u granicama od 20—200 mg/l, ali ga većina vina sadrži ispod 100 mg/l.

Međutim, njegov se sadržaj može znatno povećati raznim nedozvoljenim postupcima, i uobičajenim enološkim radnjama npr.:

- Dodatkom moštu hranjivih natrijevih spojeva kao hrana vinskom kvascu.
- Sterilizacijom mošta i vina natrijevim bisulfitom ili metabisulfitom.
- Bistrenjem vina tekućom želatinom koja sadrži NaCl.
- Bistrenjem bjelancetom od jajeta kada je dozvoljeno dodavanje soli da se pospješi bistrenje.
- Vino se može obogatiti natrijem prilikom stabilizacije primjenom natrijevih smolastih mjenjača iona, koji nalaze sve veću primjenu u stabilizaciji tartrata, a tada se kalij i kalcij iz vina zamjenjuje natrijevim kationom iz smola. Stvoreni natrijev bitartarat mnogo je topljiviji od kalijeva bitartarata, pa je otežana sedimentacija. Tim se postupkom tretirano vino obogaćuje natrijem približno ekvivaletno sadržaju kalija, kalcija i magnezija koji se ovim postupkom odstranjuju.
- Primjenom kationskih mjenjača postizava se potpuna stabilizacija, koja je kod mladih vina poremećena stvaranjem kalijeva i kalcijeva tartrata.
- U nekim južnim vinogradarskim područjima postoji praksa »solenja« vina, jer se smatra da sol bistri vino dajući mu poseban sjaj i sprečava razvoj patogenih mikroorganizama.
- Izuzetno velike količine natrija mogu doći u vino iz grožđa koje raste u blizini morske obale. Prema Carpentieru i Vitaglianu veći dio morske soli taloži se na grožđu nošen vjetrovima, a samo mali dio dolazi resorpcijom iz zasoljenih tala.
- U Primorju radi nestašice vode je uobičajeno da se more upotrebljava za pranje vinskog suđa i ostalog podrumarskog pribora.
- Konačno i prevoz vina u bačvama morskim putem povećava sadržaj natrija u vinu prodiranjem morske soli u bačve.

TEHNOLOŠKI POSTUPCI KOJI MIJENJAJU SADRŽAJ KALIJA U VINU

Mineralne tvari iz tla preko korijenovog sistema odlaze u grozd, a zatim preradom prelaze u mošt i vino, gdje učestvuju u mnogim veoma važnim procesima fizičko-kemijskog i biokemijskog karaktera.

Poznata je uloga nekih metala u stabilizaciji vina kao katalizatora i regulatora reakcije oksidoreduktivnih procesa, među kojima najvažnije mjesto zauzimaju kalij i kalcij koji su u indirektnoj vezi sa stabilizacijom vina.

Kao u svim biljkama, tako i u lozi najviše je zastupljen kalij koji čini oko 3/4 ukupnih kationa vina, a kreće se u granicama od 200—2000 mg/l. Od svih soli u grožđu ima najviše kalijevih soli u obliku bitartarata i tartrata. Učestvuje u stvaranju šećera, ekstraktivnih tvari, intenzivnije boje i uopće na izgradnji kvalitetnijih organoleptičkih osobina vina. Osim toga ima naročitu ulogu za normalan tok alkoholnog vrenja, jer je potreban za normalan razvoj kvasca. Važno svojstvo kalija je i to što se sedimentacijom striješa smanjuje kiselost, pa odviše kisela vina postaju harmoničnija i pitkija.

Sadržaj kalija u grožđu, moštu i vinu zavisi uglavnom o sorti vinove loze, a naročito o ekološkim faktorima pod kojima se vinova loza gaji, od kojih su najvažniji sastav tla, gnojidba i količina vodenih taloga koji omogućuju prelazak većih količina kalija u grožđe.

Veće količine kalija dolaze u vino primjenom enoloških postupaka koji su uobičajeni u nekim južnim vinogradarskim područjima (južna Italija, Francuska, Španija) gdje je uvriježena praksa sadrenja mošta u cilju popravke niske ukupne kiselosti, boljeg i bržeg bistrenja i postizavanja življe obojenosti crnih vina. Tim se postupkom kalij ne gubi taloženjem u obliku striješa, već ostaje otopljen u vinu kao K_2SO_4 . Međutim sulfati su štetni za ljudsko zdravlje jer djeluju kao purgativ, pa po zakonskim propisima vino ne smije sadržati više od 2 g/l sulfata (izraženih kao K_2SO_4).

Osjetljivo povećanje kalijevog iona u vinu postiže se dodatkom fosfata moštu koji se sastoji u upotrebi sekundarnog Ca-fosfata. Nastali monokalijev fosfat vrlo je disociran i daje prividan utisak da je vino kiselije, ali s enotehničkog gledišta nema veće važnosti.

Osim toga sadržaj kalija u vinu se može povećati uobičajenim enološkim postupcima, koji imaju za cilj biološku stabilizaciju i popravak kemijskog sastava vina, kao sterilizacija kalijum metabisulfitom, stabilizacija kalijum sorbatom, neutralizacija kalijevim solima itd.

Navedeni postupci vrlo malo povišuju sadržaj kalija u vinu dok, naprotiv, stabilizacija primjenom smolnih mjenjača iona uvjetuje jako sniženje ovog kationa.

Prema Fessleru koji je vršio pokuse stabilizacije vina kontinuiranim kolonom sistemom primjenom natrijevih smolnih mjenjača, sadržaj kalija nakon tretiranja se snizio za oko 5,5 puta, a istovremeno se vino obogatilo natrijem.

REZULTATI ISPITIVANJA

Kako se u suvremenom vinarstvu raznim tehnološkim postupcima mijenja sadržaj kalija i natrija u vinu, izvršili smo nekoliko ispitivanja ovih kationa u jednogodišnjim prirodnim vinima koji nisu podvrgnuti nikakvim podrumarskim zahvatima.

U dalmatinskim vinima može doći do poremećenog odnosa kalija i natrija, uglavnom utjecajem morske soli u vinogradima u blizini morske obale. Zato smo ispitali dva uzorka vina proizvedena od grožđa koje je za vrijeme jakih južina u neposrednoj blizini obale zaprašivano morem; i to jedan iz vinograda koji je smješten sasvim blizu obale, a drugi udaljen oko 200 m. Ostala dva potječu iz vinograda udaljenih od obale 500 m i do 2000 m, pa je morska sol u trećem uzorku mogla samo djelomično alterirati sastav vina a u četvrtom nije utjecala na prirodni sastav vina.

Cilj ispitivanja bio je utvrđivanje sadržaja natrija i kalija u vinima priobalnog pojasa, njihov međusobni odnos, te sadržaj klorida i klorida u odnosu na statistički utvrđene vrijednosti za inozemna vina.

Budući za dalmatinska vina ne postoje podaci o sadržaju ovih elemenata, bilo je potrebno utvrditi da li se statistički podaci i utvrđene norme za inostrana vina mogu primijeniti za dalmatinska vina proizvedena u priobalnom pojasu. Analizirani uzorci su dali slijedeće rezultate:

Crna dalmatinska vina

	I Vinograd neposredno blizu morske obale	II Vinograd udaljen oko 200 m od mora	III Vinograd udaljen oko 500 m od mora	IV Vinograd u unutrašnjosti oko 2000 m od mora
R e z u l t a t i u mg/l				
K	870	1410	860	800
Na	360	120	60	20
Cl	432	182	167	49
NaCl	913	304	152	55
Na : K	1 : 2,4	1 : 11,7	1 : 14,3	1 : 40

Određivanje Na i K izvršio je agrokemijski odsjek Instituta spektrometrijski plamenom tako da se priredila matična otopina koja sadrži tačno 1 g/l kalija odnosno natrija. Razređivanjem matične otopine priređeni su standardi koji sadrže: 0,025—0,05—0,1—0,15—0,2 g/l kalija, odnosno: 0,02—0,05—0,1—0,15—0,2 g/l natrija, a uzorci vina su razrijeđeni 1:10. Sadržaj klora je određen Mohrovom metodom iz pepela, a sadržaj NaCl je dobiven računski iz natrija.

RAZMATRANJE DOBIVENIH REZULTATA I DISKUSIJA

Provedena ispitivanja su pokazala da u vinima priobalnog pojasa sadržaj ispitanih elemenata i njihov međusobni odnos može osjetljivo odstupati od inostranih normi. Naime, strani su uvoznici prigovorili jednom našem vinu da sadrži previše natrija (110 mg/l) i da u odnosu na kalij (680 mg/l) predstavlja vino za koje se sumnja da je podvrgnuto izvjesnim nedopuštenim manipulacijama. Ta je sumnja potkrijepljena činjenicom da odnos između natrija i kalija iznosi svega 1:6,2, pa prema tome odstupa od statistički utvrđenog odnosa za prirodna vina 1:10.

Premda su ispitivanja obuhvatila vrlo ograničen broj uzoraka da bi se utvrdile granične i prosječne vrijednosti za ispitane elemente i njihov međusobni odnos, ipak se na temelju dobivenih rezultata mogu stvoriti stanoviti zaključci, karakteristični za vina priobalnog pojasa.

Naročito je karakterističan uzorak br. I proizveden iz grožđa koje dozrijeva u neposrednoj blizini morske obale obilno nakvašen morskom solju, koju na grožđe nanose jake južine za vrijeme vegetacije. Ovaj uzorak sadrži 360 mg/l natrija, što u uspoređenju s francuskim, talijanskim, austrijskim i američkim statističkim podacima iznosi gotovo dva puta više od najveće ustanovljene količine za navedena vina, a oko 6—7 puta više od utvrđenog prosjeka za prirodna vina koji iznosi 40—50 mg/l.

Prema Amerinu, iznimku čine samo neka američka vina, u kojima je nađeno do 443 mg/l natrija. Razlog tako visokom sadržaju natrija u prirodnom vinu leži u primjeni natrijevih smolnih mjenjača u stabilizaciji vina. Međutim, prirodna vina koja nisu podvrgnuta ovom postupku sadrže natrij u prirodnim granicama (ispod 100 mg/l). Na temelju istih podataka, prirodna vina sadrže u prosjeku 40—60 mg/l klora, dok je u uzorku br. I nađeno 432 mg/l klora, što je preko osam puta više. Isti uzorak karakterističan za naše ispitivanje, sadrži veliku količinu klorida (izražen kao NaCl 913 mg/l) koji daleko premašuju gornje granice inozemnih zakonskih propisa. Osim toga, analizirani uzorak pokazuje jako odstupanje od statistikom utvrđenog odnosa između natrija i kalija (1:10)

koji bi trebao da posluži kao dokaz prirodnosti vina i u našem slučaju iznosi tek 1:2,4.

Naime, sadržaj ovih kationa u grožđu se mijenja i raste zrenjem grožđa, a stabilizira se potpunom zriobom, kako je prikazano u slijedećoj tabeli (prema Semillonu):

Sadržaj u mg/l

Datum	Natrij	Kalij
26. VIII	34	825
1. IX	93	1395
21. IX	158	1400
12. X	120	1240

Odnos natrija : kalija 12. X = 1 : 10,2

Međutim, dok sadržaj natrija u vinu može na razne načine znatno porasti, ovisno o prirodnim faktorima i suvremenim tehnološkim postupcima, bez mogućnosti da se iz vina ukloni ili djelomično smanji prirodnim putem, kalij rijetko dolazi u vino enološkim postupcima, a njegov se sadržaj stalno umanjuje preko prirodne ili umjetne stabilizacije vina. Zato može lako doći do osjetljivih odstupanja u odnosu ovih kationa.

Sadržaj kalija u uzorku br. I se kreće u granicama utvrđenim za inozemna prirodna vina (srednje vrijednosti 800—1200 mg/l). Veoma niski sadržaj kalija u nekim američkim vinima (oko 100 mg/l) pripisuje se stabilizaciji smolnim mjenjačima iona, a to je postupak koji jako osiromašuje kalij u vinu.

Uzorak br. II iz vinograda udaljenog oko 200 m od mora, pokazuje također povišeni sadržaj natrija, klora i klorida, ali ima gotovo idealan omjer natrija : kaliju (1 : 11,7). Moguća je pretpostavka da su pljusкови u vrijeme zriobe i berbe isprali sa bobica veći dio morske soli i tako indirektno utjecali na sniženje natrija u vinu i sveli odnos Na : K u normalne granice.

Uzorak br. III koji je udaljen oko 500 m od mora i gdje je moguće samo vrlo slabo zaprašivanje morskom vodom, za vrijeme vrlo jakih vjetrova, sadrži natrij u normalnim granicama, a pokazuje samo povišeni sadržaj klora (167 mg/l) i klorida (izraženih kao NaCl 152 mg/l). Odnos natrija i kalija je 1 : 14,3, tj. gotovo u normalnim granicama za inozemna prirodna vina.

Uzorak br. IV proizveden je od grožđa koje je raslo i dozrelo daleko od uticaja morske soli, sadrži sve ispitane elemente u normalnim granicama. Međutim, iz dobivenih rezultata je uočljivo, i kod ovog garantirano prirodnog dalmatinskog vina, poremećenje korelacije između natrija i kalija i daleko prelazi utvrđenu gornju granicu, te iznosi 1 : 40. Prema kriteriju inozemnih stručnjaka i ovo bi vino bilo proglašeno patvorenim, tj. vino podvrgnuto nedopuštenim manipulacijama.

ZAKLJUČAK

Cilj je ispitivanja bio utvrđivanje kako i u kolikoj mjeri blizina mora utječe na povišenje natrija, klora i klorida u vinu, te provjeriti u inozemnim statistikama utvrđenu korelaciju između natrija i kalija u vinima priobalnog pojasa. Naime, prema stranim statistikama u prirodnom vinu postoji stanoviti odnos između ovih kationa, koji služi kao kriterij za prosuđivanje prirodnosti vina, tj. ta li je vino podvrgnuto postupcima i radnjama u suprotnosti sa Zakonom o vinu. Prema tim podacima kao kriterij služi odnos između natrija i kalija koji se za prirodna vina kreće u granicama 1 : 10.

Premda je izvršen vrlo ograničen broj ispitivanja, dobiveni rezultati jasno pokazuju da u prirodnom dalmatinskom vinu proizvedenom u blizini morske obale, dolazi do osjetljivog povišenja natrija, klora i klorida, a utvrđeni odnos za inozemna vina između natrija i kalija može mnogo pasti ispod normalne granice.

Naprotiv, uzorak br. IV (koji predstavlja vino proizvedeno pod normalnim okolnostima) sadrži ispitane elemente u normalnim granicama, ali odstupa u obratnom pravcu od uzorka br. I, zato što sadrži vrlo malo natrija u odnosu na kalij.

Na temelju dobivenih rezultata proizlazi da dalmatinska vina s obzirom na specifične uvjete sredine u kojima loza raste i dozrijeva mogu imati vrlo visoki ili vrlo niski sadržaj natrija, zbog čega dolazi do osjetljivog poremećaja u odnosu na kalij.

S obzirom na vrlo mali broj ispitanih uzoraka, dobiveni rezultati su samo orijentacioni. Za dobivanje statističkih podataka koji bi u slučaju spora mogli poslužiti kao stručna dokumentacija, potrebno je proširiti broj ispitivanja na više godina.

LITERATURA

1. AMERINE and CRUESS: The Technology of Wine Making—Westport 1960.
2. AMERINE and WISHABA: Use of the flame photometer for determining the sodium, potassium, and calcium content of wine. Proc. Am. Soc. Enol. 1952.
3. AMERINE, M. A.: Composition of wines. Advances in Food Research — New York 1958.
4. FRESSENIUS, W.: Analyse des Weines. München — 1922.
5. FESSLER, J. H.: Ion exchange resin for tartrate stabilization. Wine Institute Tech. Advis. Committee, May 26—1958.
6. GAROGLIO, P. G.: La nuova enologia. Firenze — 1959.
7. RIBEREAU-GAYON et PEYNAUD: Analyse et controle des vins. Paris-Liege — 1958.
8. WISEMAN, W. A.: Potassium and cream of tartar in wines. Chem. and Ind. — London — 1955.

ZAKLJUČAK

U ovom radu istraženo je ponašanje kiselih kroma i kiselih kroma u enolozima i njihovom utjecaju na postojanje kiselih kroma i kiselih kroma u vinu. Na osnovu statističkih i fizioloških istraživanja dokazano je da kiselih kroma u vinu ponašaju kao kiselih kroma u enolozima i da kiselih kroma u vinu ponašaju kao kiselih kroma u enolozima. Ovo znači da kiselih kroma u vinu ponašaju kao kiselih kroma u enolozima i da kiselih kroma u vinu ponašaju kao kiselih kroma u enolozima. Također je istraženo i ponašanje kiselih kroma u enolozima i njihovom utjecaju na postojanje kiselih kroma i kiselih kroma u vinu. Na osnovu statističkih i fizioloških istraživanja dokazano je da kiselih kroma u vinu ponašaju kao kiselih kroma u enolozima i da kiselih kroma u vinu ponašaju kao kiselih kroma u enolozima. Ovo znači da kiselih kroma u vinu ponašaju kao kiselih kroma u enolozima i da kiselih kroma u vinu ponašaju kao kiselih kroma u enolozima.

Rezultati istraživanja pokazuju da kiselih kroma u enolozima i njihovom utjecaju na postojanje kiselih kroma i kiselih kroma u vinu. Na osnovu statističkih i fizioloških istraživanja dokazano je da kiselih kroma u vinu ponašaju kao kiselih kroma u enolozima i da kiselih kroma u vinu ponašaju kao kiselih kroma u enolozima. Također je istraženo i ponašanje kiselih kroma u enolozima i njihovom utjecaju na postojanje kiselih kroma i kiselih kroma u vinu. Na osnovu statističkih i fizioloških istraživanja dokazano je da kiselih kroma u vinu ponašaju kao kiselih kroma u enolozima i da kiselih kroma u vinu ponašaju kao kiselih kroma u enolozima. Ovo znači da kiselih kroma u vinu ponašaju kao kiselih kroma u enolozima i da kiselih kroma u vinu ponašaju kao kiselih kroma u enolozima.

Kiselih kroma u enolozima i njihovom utjecaju na postojanje kiselih kroma i kiselih kroma u vinu. Na osnovu statističkih i fizioloških istraživanja dokazano je da kiselih kroma u vinu ponašaju kao kiselih kroma u enolozima i da kiselih kroma u vinu ponašaju kao kiselih kroma u enolozima. Također je istraženo i ponašanje kiselih kroma u enolozima i njihovom utjecaju na postojanje kiselih kroma i kiselih kroma u vinu. Na osnovu statističkih i fizioloških istraživanja dokazano je da kiselih kroma u vinu ponašaju kao kiselih kroma u enolozima i da kiselih kroma u vinu ponašaju kao kiselih kroma u enolozima. Ovo znači da kiselih kroma u vinu ponašaju kao kiselih kroma u enolozima i da kiselih kroma u vinu ponašaju kao kiselih kroma u enolozima.

U zaključku možemo reći da kiselih kroma u enolozima i njihovom utjecaju na postojanje kiselih kroma i kiselih kroma u vinu. Na osnovu statističkih i fizioloških istraživanja dokazano je da kiselih kroma u vinu ponašaju kao kiselih kroma u enolozima i da kiselih kroma u vinu ponašaju kao kiselih kroma u enolozima. Također je istraženo i ponašanje kiselih kroma u enolozima i njihovom utjecaju na postojanje kiselih kroma i kiselih kroma u vinu. Na osnovu statističkih i fizioloških istraživanja dokazano je da kiselih kroma u vinu ponašaju kao kiselih kroma u enolozima i da kiselih kroma u vinu ponašaju kao kiselih kroma u enolozima.