

**Dr Dubravka Premužić**

Poljoprivredni fakultet — Zagreb

## **VEZANJE SUMPORASTE KISELINE U TOKU FERMENTACIJE**

### **U V O D**

Dosadašnja ispitivanja provedena u svrhu pronalaženja zamjene sumporaste kiseline nisu dala zadovoljavajuće rezultate, te je stoga neophodna i dalja primjena sumporaste kiseline u vinifikaciji i njezi vina. Nastoji se međutim količinu sumporaste kiseline u vinu svesti na najmanju moguću mjeru, jer veći sadržaj slobodnog  $\text{SO}_2$  negativno utječe na kvalitet vina i na zdravlje potrošača.

Sumporasta se kiselina nalazi u vinu u slobodnom i vezanom obliku. Budući da aktivno djeluje samo dio slobodnog  $\text{SO}_2$  koji dolazi u formi nedisociirane sumporaste kiseline, neophodno je da vina sadržavaju određene količine slobodne sumporaste kiseline. Radi jakog afiniteta  $\text{SO}_2$  prema različitim sastojcima mošta i vina, problem je sačuvati dovoljne količine slobodnog  $\text{SO}_2$ . Svako inaktiviranje sumporaste kiseline vezanjem, izaziva potrebu ponovnog sumporenja, iz čega rezultira povećanje ukupne količine sumporaste kiseline.

Poznato je da sumporasta kiselina imade naročito jaki afinitet vezanja acetaldehida. Acetaldehid se javlja kao međuproizvod alkoholne fermentacije, koji se pretežnim dijelom reducira u etilni alkohol, dijelom sudjeluje u stvaranju sekundarnih proizvoda alkoholnog vrenja, a dijelom zaostaje u vinu.

Prema navodima u literaturi, količina zaostalog acetaldehida u vinu ovisi: o kemijskom sastavu supstrata koji fermentira kao i vrsti kvasca koji vrši fermentaciju — Ribéreau — Gayon, Peynaud (1), pristupu kisika u toku vrenja — Lafon (2), te vezanju na sumporastu kiselinu — Paul (3), Kielhöfer i Würding (4), Diemair (5), Amerine (6), Janković (7).

Spoj acetaldehid-sumporasta kiselina je stabilan spoj, koji nakon fermentacije zaostaje u vinu, stoga bi bilo značajno utvrditi vezanje  $\text{SO}_2$  uz acetaldehid u toku alkoholnog vrenja.

Kako se kod nas često primjenjuju velike količine sumporaste kiseline prije i u toku fermentacije, a dosadašnja nam ispitivanja ne pružaju dovoljno informacija o odnosima  $\text{SO}_2$  i acetaldehida u vinu, proveli smo ispitivanja tih odnosa u toku fermentacije moštova bijelog burgundca, traminca i graševine uz različite doze dodane sumporaste kiseline.

## MATERIJAL I METODIKA RADA

Ispitivanja su provedena tokom tri godine: godine 1964. u moštu bijelog burgundca, u godini 1965. u moštu traminca i u godini 1966. u moštu graševine. Grožđe navedenih sorata potječe s fakultetskog dobra Jazbina kraj Zagreba, gdje su sve tri sorte uzgajane pod jednakim uvjetima. U sve tri godine za pokus je uzimano potpuno zrelo i zdrav grožđe. Odmah nakon berbe grožđe je isprešeno, a dobiveni je mošt taložen 6 sati uz dodatak 50 mg/l sumporaste kiselina u formi 5% vodene otopine. Nakon taloženja mošt je pretočen u bačve od 125 l za fermentaciju u podrumu. Paralelno je postavljen pokus u laboratoriju u bocama od 5 l. Poslije rasluzivanja mošt su dodane različite doze sumporaste kiseline:

Tretiranje	Sumporasta kiselina mg/l
I	50 — taloženje sa 50 mg/l SO <sub>2</sub>
II	75 — taloženje sa 50 mg/l SO <sub>2</sub> + 25 mg/l SO <sub>2</sub>
III	125 — taloženje sa 50 mg/l SO <sub>2</sub> + 75 mg/l SO <sub>2</sub>
IV	175 — taloženje sa 50 mg/l SO <sub>2</sub> + 125 mg/l SO <sub>2</sub>

Svako tretiranje provedeno je u 2 bačve i 4 boce. U laboratoriju vršena je fermentacija mošta kojemu nije dodana sumporasta kiselina niti za taloženje. Nakon sumporenja, mošt svih tretiranja je dodan sulfitni kvasac selekcije »Maja«, u količini od 1 litre matičnog kvasca na 100 l mošta.

Fermentacija u bačvama odvijala se u podrumu u kome su se temperature održavale između 11 i 14°C. Boce su za vrijeme vrenja držane u laboratoriju u kome su temperature bile više i nestabilnije (17 do 24°C). Početne temperature mošta iznosile su u bijelom burgundcu i tramincu 11 odnosno 12°C, dok je u graševini temperatura bila nešto viša (16,5°C). Maksimalna temperatura mošta u toku vrenja nije prelazila 21,5°C.

Kemijski sastav mošta određen je u uzorcima uzetim prije taloženja. Određivanje refraktometarske vrijednosti, ukupnog, vezanog, slobodnog SO<sub>2</sub> i aldehida vršeno je kroz mjesec dana svaki drugi dan. Prva analiza provedena je 24 sata nakon sumporenja s različitim dozama sumporaste kiseline.

Slobodni i vezani SO<sub>2</sub> određivan je alkalimetrijski nakon destilacije metodom po Paulu (8). Ukupni acetaldehid određen je metodom po Paulu (9). Slobodni acetaldehid dobiven je računski. Ostali sastojci mošta određeni su uobičajenim metodama.

## REZULTATI ISPITIVANJA I DISKUSIJA

Poznato je da tok vrenja i odnosi slobodnog i vezanog SO<sub>2</sub> zavise od brojnim faktorima kao što su: stupanj zrelosti i zdravstveno stanje grožđa, kemijski sastav mošta, način vinifikacije, temperatura, sumporenja i dr.

U pogledu zrelosti i zdravstvenog stanja grožđa, te načina vinifikacije nije bilo razlika između tri ispitivana mošta. Izrazite diferencije postojale su u kemijskom sastavu mošta. Unutar pojedinog mošta, uvjeti su bili potpuno izjednačeni, varirale su samo količine dodane sumporaste kiseline.

Tabela 1 — Kemijski sastav ispitivanih moštova — Analyses of musts

	Bijeli burgundac Pinot White	Traminac Traminer red	Graševina Wälshriesling
Specifična težina			
Spec. gravity	1,098	1,091	1,079
Refraktometar	23,0	22,2	18,5
Ukupne kiseline			
Total acid g/l	9,38	9,21	6,83
pH	2,92	2,89	3,2
SO <sub>2</sub> ukupni			
SO <sub>2</sub> total mg/l	0	0	0
Acetaldehid ukup.			
Total acetaldehyde mg/l	8,0	7,5	7,0

Kako se iz podataka u tab. 1 vidi, bijeli burgundac i traminac su imali vrlo sličan kemijski sastav, dok se graševina razlikovala manjim sadržajem šećera i ukupne kiseline, te nižim aktuelnim aciditetom.

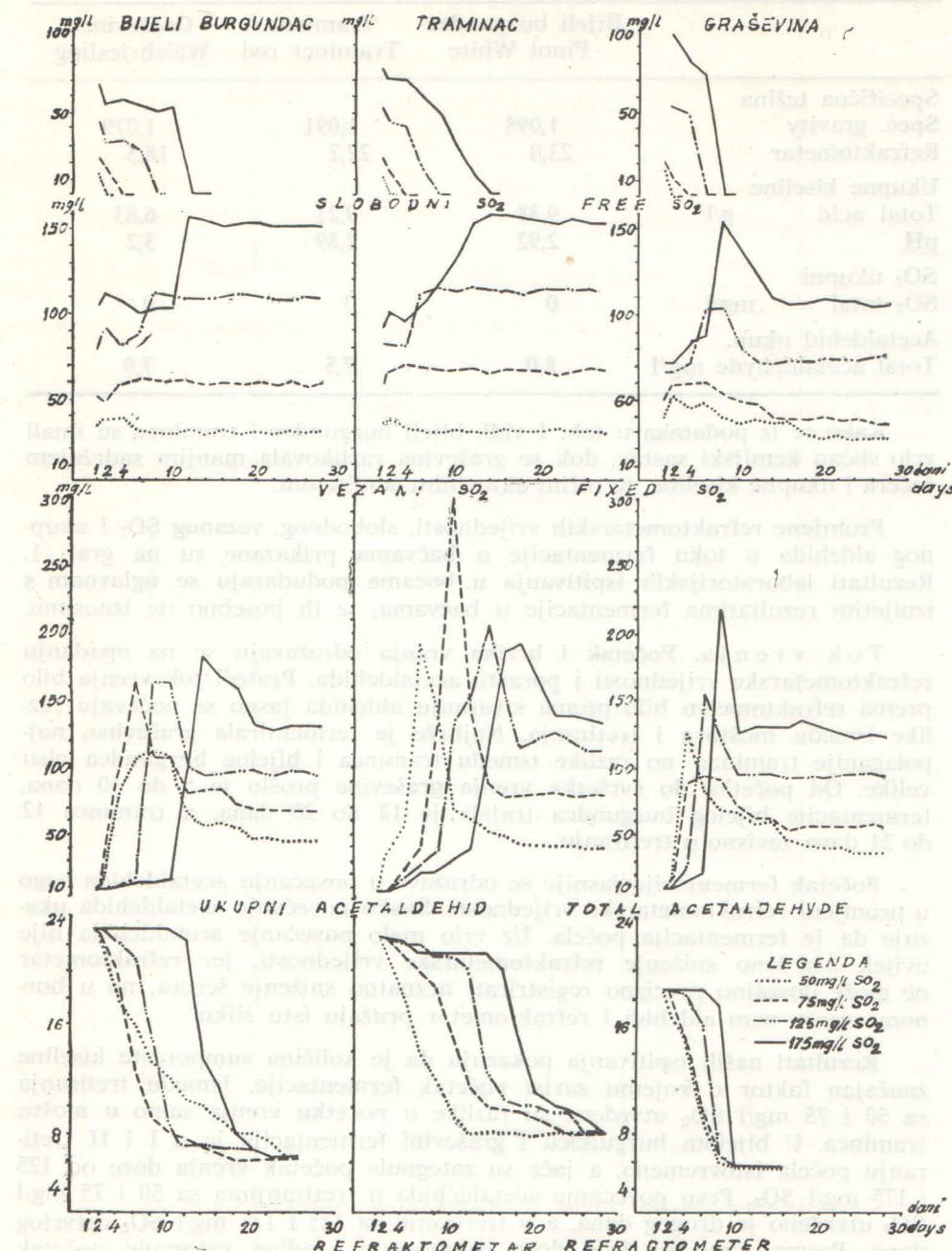
Promjene refraktometarskih vrijednosti, slobodnog, vezanog SO<sub>2</sub> i ukupnog aldehyda u toku fermentacije u bačvama prikazane su na graf. 1. Rezultati laboratorijskih ispitivanja u bocama podudaraju se uglavnom s iznijetim rezultatima fermentacije u bačvama, te ih posebno ne iznosimo.

Tok vrenja. Početak i brzina vrenja odražavaju se na opadanju refraktometarske vrijednosti i porastu acetaldehyda. Prateći tok vrenja bilo prema refraktometru bilo prema stvaranju aldehyda jasno se uočavaju razlike između moštova i tretiranja. Najbrže je fermentirala graševina, najpolaganoje traminac, no razlike između traminca i bijelog burgundca nisu velike. Od početka do svršetka vrenja graševine prošlo je 5 do 10 dana, fermentacija bijelog burgundca trajala je 12 do 20 dana, a traminca 12 do 24 dana zavisno o tretiranju.

Početak fermentacije jasnije se odražava u povećanju acetaldehyda nego u promjeni refraktometarske vrijednosti. Svako povećanje acetaldehyda ukazuje da je fermentacija počela. Uz vrlo malo povećanje acetaldehyda nije uvijek utvrđeno sniženje refraktometarske vrijednosti, jer refraktometar ne može dovoljno precizno registrirati neznatno sniženje šećera, no u burredom vrenju nam aldehydi i refraktometar pružaju istu sliku.

Rezultati naših ispitivanja pokazuju da je količina sumporaste kiseline značajan faktor o kojem zavisi početak fermentacije. Između tretiranja sa 50 i 75 mg/l SO<sub>2</sub> utvrđene su razlike u početku vrenja samo u moštu traminaca. U bijelom burgundcu i graševini fermentacija je u I i II tretiranju počela istovremeno, a jače su zategnule početak vrenja doze od 125 i 175 mg/l SO<sub>2</sub>. Prvo povećanje acetaldehyda u tretiranjima sa 50 i 75 mg/l SO<sub>2</sub> utvrđeno je drugog dana, a u tretiranju sa 125 i 175 mg/l SO<sub>2</sub> četvrtog dana. Prema tome su jače doze sumporaste kiseline zategnule početak vrenja za dva dana.

Graf 9 — utjecaj koncentracije SO<sub>2</sub> na vino — učinkoviti stupnjevi utjecaja SO<sub>2</sub> — 1. redoslijed



Razlike u nastupu burnog vrenja iznose između pojedinih tretiranja 2 do 6 dana. Najmanje su razlike u graševini, u kojoj je fermentacija u svim tretiranjima tekla brzo, a najveće u tramincu gdje je i tok fermentacije bio najplodniji.

Iz naših ispitivanja ne možemo zaključiti da su različite doze primijenjene sumporaste kiseline djelovale na brzinu vrenja, što se podudara s rezultatima koje iznose Saller (10), Paul (11) i drugi. U ukupnom trajanju fermentacije kao i u duljini burnog vrenja nisu utvrđene nikakve pravilnosti. Vrenje je trajalo u prosjeku kod graševine 10 dana, a 18 do 20 dana kod bijelog burgundca i traminca. Između prva tri tretiranja uglavnom nema razlika, dok je uz najveću dozu sumporaste kiseline fermentacija bila nešto kraća.

Bržu fermentaciju graševine mogli bismo objasniti nešto višom temperaturom mošta, a prvenstveno drugačijim kemijskim sastavom. Pri tome je bez sumnje odlučujući faktor bio uz nižu količinu šećera manji aktuelni aciditet mošta. Prema navodima Ribéreau - Gayona (1) uz viši pH slabije dolazi do izražaja fungitoksično djelovanje sumporaste kiseline, jer je količina nedisociirane sumporaste kiseline manja, a taj dio slobodnog SO<sub>2</sub> je aktivan.

Vezani i slobodni SO<sub>2</sub>. U tab. 2 iznijeti su podaci o količini ukupnog, vezanog i slobodnog SO<sub>2</sub> 24 sata nakon sumporenja.

*Tabela 2 — Ukupni, vezani i slobodni SO<sub>2</sub> — 24 sata nakon sumporenja  
Total, fixed and free SO<sub>2</sub> — 24 hours after addition*

Tretiranje	SO <sub>2</sub> mg/l	Bijeli burgundac		Traminer		Graševina	
		Pinot white bačve	Traminer red boce	Wälshriesling bačve	Wälshriesling boce		
I	ukupni total	45,1	45,3	46,9	48,2	52,7	48,3
	vezani fixed	32,9	32,7	34,9	35,8	38,3	26,6
	slobod. free	12,2	12,6	12,0	12,4	14,4	21,7
	ukupni total	71,3	65,8	80,9	75,8	70,3	71,0
II	vezani fixed	50,1	45,9	57,4	58,3	50,5	39,3
	slobod. free	21,2	19,9	23,5	17,5	19,8	31,7
	ukupni total	123,5	129,2	134,3	130,6	120,8	128,4
	vezani slobod.	78,6	80,8	81,5	82,2	65,0	64,6
III	fixed	44,9	48,4	52,8	48,4	55,8	63,8
	ukupni total	169,5	169,5	173,3	176,6	169,7	176,4
	vezani fixed	102,6	102,8	98,6	111,3	71,7	86,5
	slobod. free	66,9	66,7	74,7	65,3	98,0	89,9
IV	ukupni total	169,5	169,5	173,3	176,6	169,7	176,4
	vezani fixed	102,6	102,8	98,6	111,3	71,7	86,5
	slobod. free	66,9	66,7	74,7	65,3	98,0	89,9

Ti nam podaci pokazuju da su se od dodane sumporaste kiseline već prvog dana vezale razmjerno velike količine. U I tretiranju količina vezane sumporaste kiseline iznosila je 26 do 38 mg/l, u II 39 do 58 mg, u III 65 do 82 mg, a u IV do 111 mg/l. Ovi podaci ukazuju da je i u moštu dobivenom od zdravog grožđa moć vezanja sumporaste kiseline velika.

Razlike u vezanju sumporaste kiseline između bijelog burgundca i traminca nije bilo. Količine vezane sumporaste kiseline u graševini su niže, a uzrok tome bio je najvjerojatnije kemijski sastav i početna viša temperatura toga mošta.

Dva dana nakon sumporenja nije više bilo slobodnog  $\text{SO}_2$  u tretiranjima sa 50 mg/l, a nakon 4 dana ni u tretiranjima sa 75 mg/l. U tretiranjima sa 125 mg/l nije nađen slobodni  $\text{SO}_2$  nakon 6 do 8 dana, a sa 175 mg/l nakon 8 do 14 dana.

Podaci o refraktometarskim vrijednostima i količini aldehida pokazuju da se vezanje  $\text{SO}_2$  podudara sa tokom vrenja odnosno povećanjem količine aldehida.

Početkom vrenja, odnosno pojmom aldehida postepeno se smanjivala količina slobodnog  $\text{SO}_2$  do gotovo potpunog gubitka kod naglog porasta količine aldehida, što je posve razumljivo obzirom na jaki afinitet vezanja  $\text{SO}_2$  sa aldehidom. Početkom burnog vrenja slobodnog  $\text{SO}_2$  praktički više nije bilo. Na kraju fermentacije našli smo u mladim vinima količine između 0,9 i 3,5 mg/l slobodnog  $\text{SO}_2$ . Jednaku pojavu zabilježio je i Paul (3). Janković (7) je našao u vinima nakon fermentacije 6 do 10 mg/l slobodnog  $\text{SO}_2$ . Razlike su uvjetovane vjerojatno različitim metodama određivanja slobodnog  $\text{SO}_2$ : Paul je određivao slobodni i vezani  $\text{SO}_2$ , kao i mi, alkalimetrijski, a Janković jodometrijski.

Paralelno sa smanjivanjem slobodnog  $\text{SO}_2$  rasla je, što je potpuno razumljivo količina vezanog  $\text{SO}_2$ . Nakon završetka vrenja nisu u bijelom burgundcu i trmincu zabilježene veće oscilacije vezane sumporaste kiseline, dok je u graševini utvrđeno smanjenje količine  $\text{SO}_2$ .

**Gubici  $\text{SO}_2$ .** Poznato je da tokom vrenja dolazi do gubitaka sumporaste kiseline, dijelom radi hlapljenja  $\text{SO}_2$ , a djelomično zbog oksidacije i prelaženja u sulfate. Gubitke  $\text{SO}_2$  koji su se javili u toku naših ispitivanja izrazili smo kao gubitke ukupnog  $\text{SO}_2$ , i izračunali na bazi razlika između dodane količine sumporaste kiseline i količine nađene na kraju fermentacije.

Tabela 3. — Gubici ukupnog  $SO_2$  u mg/l  
Loss of total  $SO_2$  mg/l

Tretiranje	Bijeli burgundac		Traminac		Graševina	
	Pinot white bačve barrels	boce bottles	Traminer red bačve barrels	boce bottles	Wälshriesling bačve barrels	boce bottles
I	15,0	13,6	15,3	14,0	25,8	17,8
II	11,0	10,0	12,8	14,7	33,0	30,5
III	11,9	14,2	18,4	18,1	42,3	40,2
IV	15,5	13,1	16,5	22,8	60,3	53,7

Gubici ukupne sumporaste kiseline ustanovljeni kod bijelog burgundca i traminca relativno su maleni. Kod graševine naprotiv zabilježeno je razmjerno jako smanjenje ukupne sumpraste kiseline. Pretpostavljamo da je jedan od uzroka tome naglo vrenje uslijed čega su veće količine  $SO_2$  ishlapiše, iako ne isključujemo i mogućnost oksidacije u sulfate koji nisu određivani.

Kretanje acetaldehida u toku vrenja. Analizom moštova neposredno nakon prešanja ustanovili smo da su već u moštu prije nastupa fermentacije bile prisutne vrlo male količine acetaldehida. Tako je u graševini nađeno 7 mg/l, u tramincu 7,5 mg/l i u bijelom burgundcu 8 mg/l. Slične pojave zabilježio je i Paul (3) koji navodi da se u voćnim sokovima kao i moštu prije fermentacije može naći i do 18 mg/l acetaldehida. Kiehöfer (4) naprotiv smatra da u tek isprešanom moštu nema acetaldehida i da je prisustvo acetaldehida znak početka fermentacije.

Nastupom vrenja povećavala su u svim tretiranjima količina acetaldehida najprije lagano, da zatim nastupi veoma nagli porast i svršetkom vrenja smanjenje količine acetaldehida. Maksimalne količine koje smo analizama utvrdili kretale su se od 58 do 215 mg/l, neovisno o tretiraju i moštu. Budući da se stvaranje acetaldehida kao i njegovo daljnje transformiranje odvija vrlo brzo u burnoj fermentaciji, moguće je da su u toku fermentacije maksimalne količine prelazile navedene vrijednosti.

Količina acetaldehida koje smo našli u pojedinim tretiranjima pri svršetku vrenja nisu se više bitno mijenjale.

Rezultati ispitivanja pokazuju da količina zaostalog acetaldehida u vinu nakon vrenja ovisi u velikoj mjeri o količini sumporaste kiseline koja je dodana moštu. Što su dodane količine sumporaste kiseline bile veće to je u vinu zaostalo više acetaldehida. Uporedimo li međusobno ista tretiranja

bijelog burgundca, traminca i graševine, vidljivo je da među njima nema većih razlika u količini akumuliranih acetaldehida.

Acetaldehid imade, u čemu se slažu svi istraživači, jaku moč vezanja sumporaste kiseline. Možemo stoga pretpostaviti da je cjelokupna količina vezane sumporaste kiseline na kraju fermentacije bila vezana na acetaldehid tj. da se  $\text{SO}_2$  vezan u početku na sastojke mošta (gukoza i drugi spojevi) oslobađaju u toku vrenja i zbog vrlo jakog afiniteta vezao odmah na stvoreni acetaldehid.

U tab. 4 iznijeti su podaci o količini ukupnog i slobodnog acetaldehida u vinu nakon završetka vrenja.

Prema Kielhöfer-u (4) i drugim autorima acetaldehid se veže sa sumporastom kiselinom u ekvimolekularnom odnosu 44 : 64. Računajući odnose vezanog  $\text{SO}_2$  i acetaldehida na kraju fermentacije ustanovili smo da su količine akumuliranog acetaldehida bile veće od odgovarajućih ekvivalentnih količina vezanog  $\text{SO}_2$ , što znači da je u vinima bio prisutan i slobodni aldehid (tab. 4).

*Tabela 4 — Količine ukupnog i slobodnog acetaldehida u vinima nakon završetka vrenja*

*Amounts of total and free acetadehyd in wines*

Tretiranje	Acetaldehid — Acetaldehyd mg/l	Bijeli burgundac		Traminac		Graševina	
		Pinot white bačve barrels	Traminer red boce barrels	Wälshriesling bačve barrels	bačve bottles	boce bottles	boce bottles
I	ukupni total slobod. free	44,8 24,6	44,1 24,6	41,4 20,4	35,9 13,3	38,5 20,4	40,5 20,0
II	ukupni total slobod. free	66,5 26,2	65,7 26,4	79,9 34,2	62,0 23,1	56,6 31,4	60,6 33,2
III	ukupni total slobod. free	96,5 21,9	98,2 19,9	112,0 33,8	92,0 16,0	90,6 38,1	92,5 32,6
IV	ukupni total slobod. free	128,7 24,7	125,4 19,4	132,1 25,9	118,7 14,3	123,7 50,6	128,5 45,4
K	ukupni total slobod. free	— —	15,7 15,7	— —	21,6 21,6	— —	12,5 12,5

\* Oznakom K označeni su uzorci u kojima je vrenje provedeno bez dodatka sumporaste kiseline.

Količine od 12,5 do 21,6 mg/l acetaldehida nađene su nakon fermentacije u kontrolnim uzorcima koji nisu bili sumporeni.

Prisustvo slobodnog aldehyda u vinima iz sumporenih i nesumporenih moštova ukazuje da u vinima može zaostati acetaldehid koji nije vezan uz SO<sub>2</sub>.

Prema rezultatima naših ispitivanja ne bismo mogli zaključiti da je kako navodi Lafon (2) količina šećera u moštu imala utjecaja na akumuliranje acetaldehida. Jednako tako nismo ustanovili, da je na sadržaj acetaldehida utjecao aktuelni aciditet, kao što iznosi Peynaud (1). Prema podacima tog autora naime, količina acetaldehida je upravo proporcionalna sa količinom SO<sub>2</sub> a obrnuto s aktuelnim aciditetom.

Kretanje slobodnog i vezanog SO<sub>2</sub> te acetaldehida u moštu sumporenom u toku vrenja. Kod nas se dosta često vrši dodavanje sumporaste kiseline moštu u toku fermentacije u svrhu usporavanja vrenja. Budući da se u burnom vrenju stvaraju velike količine acetaldehida, pitanje je da li sumporasta kiselina primijenjena u vrenju može djelovati obzirom na njezino brzo vezanje s acetaldehidom.

Da bismo ustanovili efikasnost naknadnog sumporenja, izvršili smo orientaciono ispitivanje u laboratoriju, dodajući sumporastu kiselinu moštu traminca u burnom vrenju.

Sumprasta kiselina dodana je u količini od 75 mg/l moštu koji prije fermentacije nije bio sumporen, a u količini od 50 mg/l uzorcima koji su prije vrenja tretirani sa 75 mg/l SO<sub>2</sub>.

Dobivene rezultate iznosimo u tab. 5 i 6. Dan naknadnog sumporenja označen je zvjezdicom.

*Tabela 5 — Slobodni i vezani SO<sub>2</sub> i acetaldehid u moštu nesumporenom i sumporenom u toku vrenja*

*Free and fixed SO<sub>2</sub> and acetaldehyde in must sulfited during fermentation*

Dani Days	Refraktometar		Slobod. — Free		Vezani — Fixed		Acetaldehid mg/l	
	mg/l SO <sub>2</sub> ∅	+70	mg/l SO <sub>2</sub> ∅	+75	mg/l SO <sub>2</sub> ∅	+75	mg/l SO <sub>2</sub> ∅	+75
1.	22,2	22,2	0	0	0	0	7,5	7,5
2.	21,0	22,7	1,32	0,96	0	0	106,0	111,0
*4.	14,5	14,5	0	0,96	4,29	4,95	59,0	55,0
5.	9,0	11,0	0	0,96	3,3	64,7	35,0	106,0
7.	8,0	8,0	0	0,96	3,6	64,2	33,0	121,0
9.	7,5	7,5	0	0,96	3,6	58,7	37,0	117,0
11.	7,5	7,5	0	0,96	3,6	64,3	35,0	57,0
13.	7,5	7,5	0	0,96	3,6	58,3	35,0	59,0
15.	7,5	7,5	0	0,96	3,6	58,4	29,2	59,6
17.	7,5	7,5	0	0,96	3,6	59,0	26,8	60,4
20.	7,5	7,5	0	0,96	3,6	58,6	21,6	60,5

Tabela 6 — Slobodni i vezani  $\text{SO}_2$  i acetaldehid u moštu sumporenom  
prije i u toku vrenja

Free and fixed  $\text{SO}_2$  and acetaldehyde in must sulfited before  
and during fermentation

Dani Days	Refraktometar		Slobod. — Free		Vezani — Fixed		Acetaldehid mg/l	
	mg/l $\text{SO}_2$	75 +50						
1.	22,2	22,2	18,0	17,2	58,0	59,0	7,5	7,5
2.	22,0	22,0	4,9	2,9	71,1	74,2	54,0	72,0
*4.	16,0	16,0	0,96	0,96	67,9	68,9	148,0	148,0
5.	10,5	9,75	0,96	0,96	60,7	97,5	139,0	153,0
7.	8,5	8,0	0,96	1,98	62,4	99,7	127,0	170,0
9.	8,0	7,5	0,96	0,96	63,3	98,6	110,0	168,0
11.	8,0	7,5	0,96	0,96	63,5	95,7	62,0	82,0
13.	7,5	7,5	0,96	0,96	59,4	95,7	62,0	82,0
15.	7,5	7,5	0,96	0,96	58,6	95,0	63,0	81,9
17.	7,5	7,5	0,96	0,96	58,0	94,8	63,0	82,8
20.	7,5	7,5	0,96	0,96	57,8	93,1	63,0	83,0

Kako se iz iznesenih podataka vidi, u periodu nakon 24 sata, nije nađen slobodni  $\text{SO}_2$  u naknadno sumporenom moštu. Ustanovljen je samo porast vezanog  $\text{SO}_2$ , što je znak da se dodana sumporasta kiselina brzo vezala, a to je i razumljivo uzme li se u obzir količina acetaldehida koja je u tom času bila prisutna u moštu.

Fermentacija nije bila usporena. Radi veoma brzog inaktiviranja sumporaste kiseline njezino djelovanje nije moglo doći do izražaja.

Nakon intervencije sa sumporastom kiselinom, u moštu je došlo do povišenja količine acetaldehida. U kasnijem se periodu acetaldehid smanjivao, no jasno se uočavaju veće količine akumuliranog acetaldehida na kraju fermentacije u svim naknadno sumporenim uzorcima. Te su količine približno jednake onima, nađenim u mladom vinu traminca, čiji je mošt bio sumporen s adekvatnim količinama sumporaste kiseline.

Na osnovu dobivenih rezultata mišljenja smo da dodavanje sumporaste kiseline u toku fermentacije ne može imati efekta na usporavanje vrenja radi veoma brzog inaktiviranja, a može negativno utjecati povećavajući akumuliranje acetaldehida odnosno vezanog  $\text{SO}_2$ .

## ZAKLJUČAK

Provedena ispitivanja primjene različitih količina sumporaste kiseline u moštu prije i u toku fermentacije pokazala su:

— da se razmjerno velike količine dodane sumporaste kiseline vežu u moštu prije početka vrenja. Prisutan slobodni  $\text{SO}_2$  veže se čim nastupi vrenje, tako da se niti uz jače sumporenje ne može zadržati slobodna sumporasta kiselina do kraja fermentacije.

— Sumporasta kiselina zateže početak alkoholnog vrenja, ali nema efekta na njegov kasniji tok.

— Proporcionalno s povećanim dozama sumporaste kiseline nakupljaju se u mladom vinu veće količine acetaldehida.

— Nakon fermentacije zaostaje u vinu, neovisno o količini primijenjene sumporaste kiseline, i slobodna acetaldehid. Tako dugo vina sadrže slobodan acetaldehid ne može se postići zadržavanje slobodne sumporaste kiseline.

## FIXING OF $\text{SO}_2$ DURING WINE FERMENTATION

### SUMMARY

In order to establish the relations between the sulphurous acid, added to the must before and during the fermentation, and the acetaldehyde accumulation, the experiments have been done with three different musts i. e. Pinot white, Traminer red and Wälshriesling.

The fermentations were carried out in 125 l barrels in cellar and in 5 l bottles in laboratory, with 50, 75, 125 and 175 mg per liter  $\text{SO}_2$  added to the musts prior to fermentation. Must was inoculated by adding 1 percent by volume of a freshly started culture of sulphur dioxide acclimatized yeast.

Determinations of free and fixed  $\text{SO}_2$  and acetaldehyde were made as described by Paul (8, 9) every second day during the fermentation period.

The tests showed that a comparatively large part of sulphurous acid was bound in must before the fermentation even started. Fixing of free  $\text{SO}_2$  occurred during the fermentation, so that even by strong sulphuration the presence of free  $\text{SO}_2$  was not provided to the end of fermentation.

The prefermentative addition, as well as the addition of sulphur dioxide in the course of fermentation essentially influenced the accumulation of acetaldehyde in the substrate.

After the fermentation, free acetaldehyde was present in wine, regardless of the amount of the added  $\text{SO}_2$ . As long as there is any amount of free acetaldehyde in wine, it is impossible to keep free  $\text{SO}_2$ .

## LITERATURA

1. Ribéreau-Gayon J. i Peynaud E.: Traité d'oenologie, tom I, Paris 1960.
  2. Fafon M.: Contribution à l'étude de la formation des produits secondaires de la fermentation alcoolique, Thèses, Paris 1956.
  3. Paul F.: Über den Acetaldehyd im Wein, Mitt. No 3, 1958.
  4. Kielhöfer E., Würdig G.: Die an Aldehyd gebundene schweflige Säure im Wein. W. u. K. No 1 i 2, 1960.
  5. Dienair W., Koch J., Hess D.: Über den Einfluss des schwefeligen Säure und 1-Ascorbinsäure bei der Weinbereitung. Z. f. Lebens.-Unter. u. Forsch., Heft 4, 1960.
  6. Amerine M., Ough C.: Factors affecting aldehyde accumulation. Am. J. Enol. a. Vitic. No 1, 1964.
  7. Janković B.: Prilog proučavanju sadržaja aldehyda u vinima i njegova zavisnost o sumporenju šire. Agr. gl., No 3, 1964.
  8. Paul F.: Die alkalimetrische Bestimmung der freien, gebundenen und gesamten schwefeligen Säure mittels des Apparates von Lieb-Zacherl. Mitt. No 1, 1958.
  9. Paul F.: Zuverlässige Bestimmungsmethoden für Aldehyd und schweflige Säure in Wein und Fruchtsäften unter Verwendung des Apparates von Lieb-Zacherl. Mitt. No 5, 1954.
  10. Saller W.: Gärlenkung durch schweflige Säure. Mitt. No 4, 1954.
  11. Paul F.: Die Qualitätsbeeinflussung durch schweflige Säure bei der Weinbereitung. Mitt. No 3, 1954.