

Inž. Božilo Janković
Enološka stanica, Vršac

PRIOLOG PROUČAVANJU SADRŽAJA ALDEHIDA U VINIMA I NJEGOVA ZAVISNOST O SUMPORISANJU ŠIRE

UVOD

Vino je vrlo složenog hemijskog sastava. Pored mnogo drugih sastojaka, ono sadrži i više vrsta aldehida. FROLOV-BAGREEV (3) navodi sledeće aldehide identifikovane u vinu: formaldehid, acetaldehid, zatim aldehidi viših masnih kiselina — propionske, izobuterne, valerijanske, kao i aldehidi nezasićenih kiselina — izokrotonske i pirosluzne — furfuroi, metilfurfuroi i oksimetilfurfuroi.

U vinu ima najviše ACETALDEHIDA, dok se ostali nalaze u neznatnim količinama. Acetaldehid nastaje u toku alkoholne fermentacije, kao njezin međuprodukt i u određenim količinama zaostaje u vinu, kao njen sekundarni proizvod.

Po teoriji BAHÁ, prema FROLOV-BAGREEVU (3), acetaldehid ima određenu ulogu kod starenja vina, jer autooksidacijom vazдушnim kiseonikom prelazi u nestabilni peroksid, zatim u nadsirćetnu kiselinu i na kraju daje stabilno jedinjenje — sirćetnu kiselinu.

Pored toga, acetaldehid u toku alkoholne fermentacije učestvuje u stvaranju sekundarnih proizvoda te fermentacije (čilibarna kiselina, sirćetna kiselina, acetilmetilkarbinol, 2-3 butilenglikol i amilalkohol) prema LAFON (5).

U toku alkoholne fermentacije najviše acetaldehida se obrazuje posle razgradnje prvih 70 g/l šećera, LAFON (5). Kasnije se njegov sadržaj smanjuje, jer se većim delom redukuje u etilalkohol, a manjim delom pretvara u sekundarne proizvode ovog procesa. Po završenoj fermentaciji, sadržaj acetaldehida se neznatno povećava usled oksidacije etilalkohola, kiseonikom.

Sadržaj acetaldehida u vinu zavisi od više faktora, i to: od količine sumpordioksida dodatog širi pre i u toku fermentacije, od aktivne kiselosti (pH) šire, uslova fermentacije — aerobna ili anaerobna — količine šećera u širi, rase vinskog kvasca i dr.

PEYNAUD i LAFOURCADE (7) su ispitivali uticaj pH vrednosti i količine sumpordioksida u širi, na sadržaj acetaldehida u vinu i ustanovili da je sadržaj upravo proporcionalan s količinom sumpordioksida i obrnuto proporcionalan s povećanjem aktivnog aciditeta.

LAFON (5) je ustanovila da se dobijaju veće količine acetaldehida pri aerobnoj fermentaciji, i da šire s više šećera daju vina s nešto više acetaldehida.

J. RIBÉREAU — GAYON i PEYNAUD (7) ukazuju na zavisnost sadržaja acetaldehida od upotrebjene čiste kulture vinskog kvasca i navode da se količine kreću od 8 — 200 mg/litara.

Razni autori se slažu u tome da su količine acetaldehida u vinima vrlo varijabilne. J. RIBÉREAU-GAYON i PEYNAUD (8), JAULMES (4), BRÉMOND (1) navode da se količine kreću od 5 — 300 mg/l. Kod jako sumporisanih šira, sadržaj acetaldehida u vinu dostiže često i 400 mg/l. Normalne količine acetaldehida u vinu smatraju se one koje ne prelaze 60 mg/l.

Ako vino sadrži znatne količine slobodnog acetaldehida ima osobine prestarelog vina. Kod sumporisanog vina acetaldehid se veže sa sumpordioksidom u acetaldehid sumporastu kiselinu i to u ekvimolekulskom odnosu (44 : 64). To jedinjenje je vrlo stabilno u kiseloj sredini. Vezivanje sumpordioksida sa acetaldehidom je najbrže kod pH — 7 prema KIELHÖFERU, koga citiraju J. RIBÉREAU — GAYON i PEYNAUD (8). Po navodima tih autora, a prema KERPU (8), termička disocijacija acetaldehid sumporaste kiseline u vinu je neznatna (ispitivanje je vršeno do +37°C).

Poznato je da je kod prelivevina acetaldehid najvažnija supstanca, koja se vezuje sa sumpordioksidom i da o njegovom sadržaju zavisi kapacitet vezivanja sumpordioksida u vinu.

Dokazano je također da vezani sumpordioksid nema antiseptičkog delovanja u vinu po J. RIBEREAU-GAYONu i PEYNAUDu (8). U povećanim količinama u vinu, on može i štetno da deluje na ljudski organizam, te zbog toga postoji i zakonsko ograničenje količine sumpordioksida u vinu za promet.

Cilj našeg proučavanja bio je da ispitamo u kojim granicama se kreće sadržaj acetaldehida u vinima, koja su dobivena uobičajenom tehnologijom pri proizvodnji, čuvanju i negovanju vina.

Pored toga želeli smo da saznamo kako utiču različite količine sumpordioksida dodate jednoj istoj širi, na sadržaj acetaldehida u vinu, kada su svi ostali uslovi isti.

MATERIJAL I METODIKA RADA

Za ispitivanje acetaldehida u vinu, koristili smo vina obična i kvalitetna, bela i crna, uglavnom potpuno prevrela. Ispitivana vina su poreklom iz severnog i južnog Banata, uglavnom s poljoprivrednih organizacija AIK »ČOKA« iz Čoke, PŠK »DE-LIBLATSKI PESAK iz Pančeva i PD »VRŠAČKI VINOGRADI« iz Vršca.

Analize su vršene kod vina iz berbe 1958, 1960, 1961. i 1962. godine. Na sadržaj acetaldehida, ukupno je ispitano 100 različitih uzoraka vina. Vina su dobivena uobičajenim načinom proizvodnje i nege, koji se sprovode kod navedenih organizacija.

Iz analiza vršenih ranijih godina, a i prema napred citiranim autorima, videli smo da postoji određena korelacija između količine sumpordioksida u širi i i sadržaja acetaldehida u vinu. Da bismo eksperimentalno dokazali tu zavisnost, postavili smo i odgovarajući ogled. Za ogled smo koristili pasterisanu širu od 19% šećera, sa 4,5 g/l titriljivih kiselina i aktivnim aciditetom (pH) 3,63.

Ogled smo sproveli na sledeći način: u 15 medicinskih boca od 1/2 litra, razlili smo 300 ml navedene šire i boce začepiti vatom. Zatim smo prve tri boce ostavili kao kontrolne uzorke, a u ostale smo dodali određenu količinu sumpordioksida. Sumporisanje smo vršili tako, što smo u 4. 5. i 6. bocu dodali 100 mg/l SO₂, u 7. 8. i 9. po 200 mg/l, u 10. 11. i 12. po 300 mg/l, i u 13. 14. i 15. bocu po 400 mg/l sumpordioksida. Dva dana kasnije dodali smo u svih 15 boca po 20 ml razmnoženog vinskog kvasca »smeša« poreklom iz ove stanice. Fermentacija se odvijala na sobnoj temperaturi.

Dva dana po davanju kvasca primećena je fermentacija kod prvih šest uzoraka. Trećeg dana je počela fermentacija i kod sledeća tri. Petog dana su počeli da fermentišu i uzorci 10, 11 i 12, dok su poslednja tri uzorka počela fermentaciju tek osmog dana po dodavanju kvasca. Fermentacija kod prvih 12 uzoraka je dovršena gotovo istovremeno, dok je kod zadnja tri trajala još pet dana.

Određivanje acetaldehida vršeno je sulfidnim postupkom po JAULMESU i ESPEZELU, JAULMES (4). Pored acetaldehida, vršeno je i određivanje šećera fericijanidnim postupkom, zatim određivanje slobodnog i ukupnog sumpordioksida direktnom titracijom po RIPPERu (6), kao i određivanje aktivnog aciditeta (pH), elektrometrijskim postupkom uz korišćenje zasićene kalomelove i kinhindronske elektrode, pehametrom marke »pH-metar radiometar 22« — Kopenhagen.

REZULTATI ISPITIVANJA I NJIHOVO RAZMATRANJE

Sadržaj acetaldehida kod ispitivanih prevrelih vina kretao se od 10,5 do 260 mg/l. Dobivene rezultate prikazujemo u tab. br. 1.

Tabela br. 1.

Sadržaj acetaldehida u mg/l od — do	Broj ispitanih uzoraka sa tolikim sadržajem
10 — 20	10
20 — 40	20
40 — 60	23
60 — 80	8
80 — 100	11
100 — 120	12
120 — 150	5
150 — 200	5
iznad 200	6

Sa AIK »Čoka« ispitano je 20 uzoraka. Nađeno je od 15,8 — 65 mg/l acetaldehida. Obzirom da se tu radi o četverogodišnjem ispitivanju, može se zaključiti, da se u proizvodnji tih vina svake godine koriste identični tehnološki postupci pri proizvodnji vina. Kako se sadržaj acetaldehida kreće u normalnim granicama, to je moguće da se u tim vinima uz relativno malu količinu ukupnog sumpordioksida, nalazi dovoljna količina slobodnog sumpordioksida. To su pokazala i određivanja sumpordioksida (slobodni od 4-29, a ukupni od 33 do 127 mg/l). U nekim uzorcima bilo je potrebno dopunsko sumporisanje, zbog malih količina slobodnog sumpordioksida.

Sa PSK »Deliblatski pesak« iz Pančeva ispitano je 8 uzoraka vina. Sadržaj acetaldehida kretao se od 40,5 do 79,2 mg/l. Količine sumpordioksida kretale su se slobodno od 5-9, a ukupni od 27-67 mg/l. Iz navedenih podataka se vidi, da u vinima ima još slobodnog, nevezanog acetaldehida, zbog nedovoljnih količina sumpordioksida. Radi toga je bilo potrebno kod svih osam uzoraka vršiti dopunsko sumporisanje, da bi u vinu bilo dovoljno slobodnog sumpordioksida.

Najveći broj ispitanih uzoraka bilo je sa PD »Vršački vinogradi« iz Vršca. Ispitana su 72 uzorka prevrelih vina, i nađeno je od 10,5 do 260 mg/l acetaldehida. Količine slobodnog sumpordioksida kretale su se od 4-98 mg/l, a ukupnog od 10 — 388 mg/l.

Između 72 uzorka prevrelih vina, ispitani su jedan uzorak iz 1963. godine, dobijen od nesumporisane šire i kod istog je nađeno 10,5 mg/l acetaldehida.

Iz navedenih podataka očigledna je velika neujednačenost sadržaja acetaldehida, što je, pretpostavljamo, posljedica neujednačenog sumporisanja šire. Do ekstremno velikih količina acetaldehida moglo je da dođe prejakim sumporisanjem šire pre ili u toku fermentacije, te je zbog toga vezana znatna količina acetaldehida stvorenog u toku fermentacije prisutnim sumpordioksidom. Što se tiče sadržaja slobodnog i ukupnog sumpordioksida i tu je bilo potrebno dopunsko sumporisanje izvesnog broja uzoraka. Samo jedan uzorak vina je bio prejako sumporisan (98 mg/lit. slobodnog sumpordioksida).

Da bi smo pokazali da postoji određena zavisnost između sadržaja acetaldehida i sumpordioksida, prikazaćemo samo deset uzoraka vina.

Tabela broj 2.

Reduk. šećer g/lit.	pH	Sumpordioksid mg/l.			Acetaldehid mg/lit.	Sumpordioksid vezan sa acetaldehidom mg/l.
		Slobodan	Ukupni	Vezani		
2,5	2,95	11	172	161	123,2	178
3,0	3,00	26	170	144	86,0	125
1,8	3,28	17	145	129	90,0	130
2,5	3,31	11	244	233	185,0	268
2,0	3,41	35	70	35	18,0	26
1,7	3,57	14	152	138	98,6	143
2,3	3,65	32	77	45	19,3	28
3,0	3,67	9	132	123	116,2	168
3,5	3,92	6	46	40	29,9	43
4,5	3,97	70	219	149	75,7	110

Napomena: U posljednjoj koloni dali smo količinu sumpordioksida, koja se teoretski treba da veže s nađenom količinom acetaldehida u vinu. Upoređujući tu kolonu, s kolonom vezanog sumpordioksida, vidi se da su kod nekoliko uzoraka vrednosti iz poslednje kolone veće, a što nam ukazuje da u tim uzorcima ima još slobodnog acetaldehida.

Iz tabele se vidi, da acetaldehid kod prevrelih vina vezuje najveći deo sumpordioksida. Ako se tabela razmatra uzimajući u obzir aktivni aciditet (pH) i s njim u

vezi sadržaj acetaldehida ne bi mogla da se potvrdi konstatacija PEYNAUDA i LA-FOURCADE (7), jer se iz tabele br. 2 vidi da i vina s jakim aktivnim aciditetom imaju dosta acetaldehida, kada je u toku fermentacije bila i veća količina sumpordioksida. Iz toga bi se moglo zaključiti da je prisustvo sumpordioksida u širi jedan od primarnih faktora, koji utiče na sadržaj acetaldehida u budućem vinu.

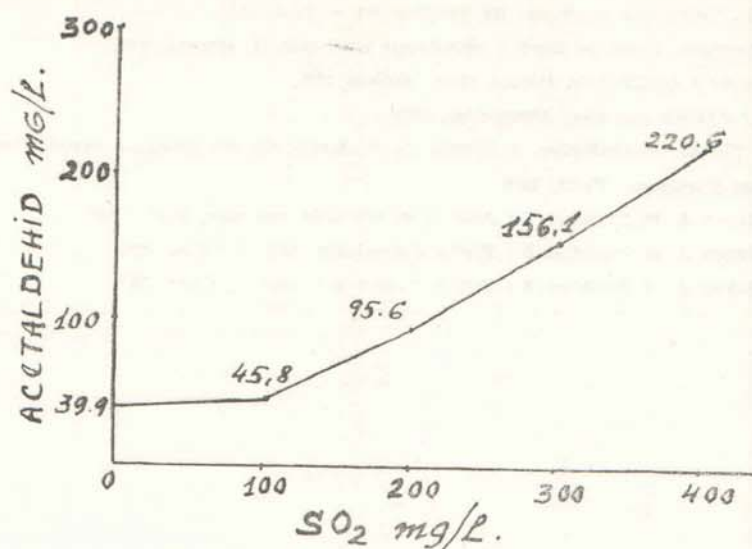
Da količina dodatog sumpordioksida širi pre fermentacije zaista igra primarnu ulogu kod akumuliranja acetaldehida stvorenog u toku fermentacije, neka nam posluži i eksperimentalno izvedeni ogled u ovoj stanici. Rezultate ispitivanja prilazimo u tabeli broj 3.

Dodato SO ₂ u širi u mg/lit.	Šećer u vinu g/lit.	Sumpordioksid u vinu mg/lit.		Acetaldehid u vinu mg/l.	Prosečna vrednost acetaldeh. u mg/lit.	Sumpordioksid vezan sa acetaldehidom u mg/lit.
		Slobod.	Ukupni			
Kontrola	3,3	—	—	35,2	—	—
	3,1	—	—	42,2	39,9	—
	3,6	—	—	42,2	—	—
100	2,9	8	59	44,0	—	64
	2,7	6	68	45,8	45,8	66
	2,6	6	69	47,5	—	69
200	2,4	8	144	95,0	—	138
	2,5	8	144	93,3	95,6	135
	2,4	8	148	98,5	—	143
300	2,4	8	226	154,9	—	225
	2,5	10	234	160,2	156,1	232
	2,4	10	222	153,1	—	222
400	4,8	8	353	230,5	—	334
	4,7	8	342	221,8	220,6	322
	3,1	9	327	209,4	—	304

Kod jednog kontrolnog uzorka određen je alkohol ebullioskopom i nađeno je 11,4 vol. % alkohola. Kod istog uzorka je određen i aktivni aciditet (pH), koji je bio 3,59.

Kao što se iz gornje tabele vidi, nijebilo bitnih razlika u sadržaju acetaldehida između kontrolnih uzoraka i onih, koji su bili sumporisani sa 100 mg/l. Tu pojavu tumačimo time, što i sam kvasac »smeša« stvara acetaldehid u nešto većim količinama. Međutim ako posmatramo ostale uzorke, vidimo da postoji određena proporcionalnost između dodatog sumpordioksida širi i akumuliranog acetaldehida u vinu. To se najbolje vidi iz priloženog dijagrama. Na apscisisu su nanete odgovarajuće količine sumpordioksida dodate širi, a na ordinatu prosečne vrednosti nadenog acetaldehida u vinu.

Dijagram broj 1.



Ono što je ovdje još karakteristično i važno za praksu, to je činjenica, da u prevrelim vinima bez obzira na količine dodatog sumpordioksida širi, nema dovoljno slobodnog sumpordioksida. Iz tabele br. 3 se vidi da se on kreće od 6 do 10 mg/l, što je zapravo proizvod disocijacije acetaldehyd sumporaste kiseline. Prema tome vino se mora ponovo sumporisati, jer sumpordioksid, koji je vezan s acetaldehydom nema aktivnog delovanja u vinu. Vino je time često puta bez potrebe opterećeno suvišnim sumpordioksidom, pa se ponekad zbog toga ne može stavljati u promet.

ZAKLJUČAK

Na osnovu celokupnog izlaganja, može se zaključiti da je sadržaj akumuliranog acetaldehyda u vinu, direktno proporcionalan sumpordioksidu, koji je dodat širi. Prema tome, da bi se dobilo vino sa što manjom količinom acetaldehyda, a samim tim i vino, koje zahteva manje količine sumpordioksida, treba se pridržavati sledećeg:

- Sumporisanje šire vršiti po mogućstvu, sa što manjim količinama sumpordioksida
- Sumporisanje šire vršiti kada je u njoj najmanje aktivnog vinskog kvasca, tj. pre svake fermentacije
- Sumporisanje se ne sme vršiti u toku fermentacije, jer u tom slučaju dolazi do vezivanja stvorenog acetaldehyda od dodatog sumpordioksida
- Nakon burne fermentacije, mlado vino skinuto s taloga sumporisati samo, ako je sav šećer fermentisan; u protivnom treba sačekati da se fermentacija dovrši
- Mlado vino, potpuno prevrelo treba sumporisati na osnovu njegove linije vezivanja sumpordioksida.

LITERATURA

1. Brémond E.: Technique modernes de Vinification — Paris 1957.
2. Frolov — Bagreev: Trudi po himiji i tehnologiji vina, tom II, Moskva 1959.
3. Frolov-Bagreev i Agabaljanc: Himija vina, Moskva 1951.
4. Jaumes P.: Anatomie des vins, Montpellier, 1951.
5. Lafon M.: Thésés: Contribution a l'étude de la formation des produits secondaire de la fermentation alcoolique. Paris, 1956.
6. Ribéreau-Gayon J. et Peynaud E.: Analyse et contrôle des vins, Paris, 1959.
7. Ribéreau-Gayon J. et Peynaud E.: Traité d'oenologie, tom I, Paris, 1959.
8. Ribéreau-Gayon J. et Peynaud E.: Traité d'oenologie, tom II, Paris, 1961.