

Utjecaj skladištenja vina u bocama na koncentraciju sumpornog dioksida

Lončarević, Mateja

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Faculty of Tourism and Rural Development in Požega / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Fakultet turizma i ruralnog razvoja u Požegi**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:277:202952>

Rights / Prava: [In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-20**



Repository / Repozitorij:

[FTRR Repository - Repository of Faculty Tourism and Rural Development Pozega](#)



FAKULTET TURIZMA I RURALNOG RAZVOJA



Mateja Lončarević, 0253053186

UTJECAJ SKLADIŠTENJA VINA U BOCAMA NA KONCENTRACIJU SUMPORNOG DIOKSIDA

ZAVRŠNI RAD

Požega, 2023. godine.

FAKULTET TURIZMA I RURALNOG
RAZVOJA U POŽEGI

PREDDIPLOMSKI STRUČNI STUDIJ PREHRAMBENA TEHNOLOGIJA

**UTJECAJ SKLADIŠTENJA VINA U BOCAMA NA
KONCENTRACIJU SUMPORNOG DIOKSIDA**

ZAVRŠNI RAD

IZ KOLEGIJA TEHNOLOGIJA VINA

MENTOR: doc.dr.sc.Valentina Obradović

STUDENT: Mateja Lončarević

JMBAG studenta: 0253053186

Požega, 2023. godine

SAŽETAK

Cilj ovog završnog rada je bio utvrditi koncentracije slobodnog i ukupnog sumpornog dioksida u različitim vinima kroz period od 4 do 6 godina (ovisno o uzorku). Vina su u navedenom periodu skladištena u bocama. Istraživanje je provedeno na 5 sorti vina. Dva vina su bijela (Bijelo 9 i Chardonnay), dok su 3 vina crna (Pinot crni, Crno 9 i Le clos). Koncentracija slobodnog i ukupnog sumpornog dioksida je utvrđena metodom po Ripperu. Na koncentraciju slobodnog i ukupnog sumpornog dioksida utječu razni faktori, kao na primjer temperatura i aeracija.

Početna koncentracija slobodnog sumpornog dioksida je iznosila oko 40 mg/L u svim uzorcima vina. Ta koncentracija vremenom opada zbog gore navedenih razloga, te zato jer se sumporni dioksid veže na razne spojeve kao što su šećer, keto spojevi i acetaldehid. Na kraju provedbe zadatka, 2023. godine slobodni SO₂ prosječno iznosi oko 20 mg/L.

Ključne riječi: vino, sumporni dioksid, skladištenje.

SUMMARY

The goal of this final work was to determine the concentrations of free and total sulfur dioxide in different wines over a period of 4 to 6 years (depending on the sample). The wines were stored in bottles during the mentioned period. The research was conducted on 5 varieties of wine. Two wines are white (Bijelo 9 and Chardonnay), while 3 wines are red (Pinot crni, Crno 9 and Le clos). The concentration of free and total sulfur dioxide was determined by the Ripper method. The concentration of free and total sulfur dioxide is affected by various factors, such as temperature and aeration.

The initial concentration of free sulfur dioxide was about 40 mg/L in all wine samples. This concentration decreases over time due to the reasons mentioned above, and because sulfur dioxide binds to various compounds such as sugar, keto compounds and acetaldehyde. At the end of the implementation of the task, in 2023, the average free SO₂ is about 20 mg/L.

Key words: wine, sulfur dioxide, storage.

Sadržaj

1. UVOD	5
2. PREGLED LITERATURE.....	6
2.1. Grožđe	6
2.1.1. Mirisne tvari grožđa	6
2.2. Proizvodnja bijelih vina	7
2.2.1. Berba i aromatska zrelost grožđa	7
2.2.2. Kemijski sastav grožđa i mošta	7
2.2.3. Muljanje i runjenje	8
2.2.4. Prešanje	9
2.2.5. Bistrenje ili taloženje mošta	10
2.2.6. Alkoholna fermentacija	10
2.2.7. Sumporenje i prvi pretok.....	11
2.2.8. Filtracija vina.....	12
2.2.10. Kemijski sastav vina	13
2.3. Proizvodnja crnih vina	14
2.3.1. Postupci vinifikacije crnog grožđa	14
2.3.2. Postupci maceracije.....	15
2.3.3. Prešanje	15
2.3.4. Pretakanje, dodavanje malolaktičnih bakterija i malolaktična fermentacija	16
2.4. Sumpor u vinarstvu	17
2.4.1. Oblici sumpornog dioksida u vinu	18
2.4.2. Odnos između slobodnog i vezanog sumpornog dioksida u vinu	18
2.4.3. Vezanje sumpornog dioksida na šećere	19
2.4.4. Vezanje sumpornog dioksida na acetaldehid	19
2.4.5. Vezanje sumpornog dioksida na keto spojeve	20
2.4.6. Antimikrobno djelovanje sumpornog dioksida	20
2.4.7. Antioksidacijsko djelovanje sumpornog dioksida	21
2.4.8. Sumporenje vina.....	22
2.4.9. Gubici sumpornog dioksida u vinu	22
2.4.10. Sumporov dioksid i zdravlje konzumenata vina	23
3. MATERIJALI I METODE.....	25
3.1. Zadatak	25
3.3. Metoda po Ripperu za utvrđivanje slobodnog i ukupnog SO ₂	25
4. REZULTATI I RASPRAVA	26
5. ZAKLJUČAK.....	30

1. UVOD

Vino je proizvod dobiven alkoholnom fermentacijom grožđa, ali se može proizvesti i od drugih vrsta biljaka. Kao takvo vino ima jako dugu povijest proizvodnje i smatra se za jedan od najstarijih poljoprivrednih proizvoda.

Sumpor i njegovi spojevi se često koriste u vinarstvu i ima široku primjenu. Cilj sumporenja vina je proizvesti vino odgovarajuće kakvoće i kvalitete. Tijekom čuvanja vina u bačvama ili u drugim vrstama podrumskih tankova dolazi do smanjenja koncentracije sumpornog dioksida. U podrumskim uvjetima koncentracija slobodnog sumpornog dioksida se mjeri često, čak se i u vinima koja su napunjena u boce njegove koncentracije smanjuju iz godine u godinu.

Cilj završnog rada bio je utvrditi koncentraciju slobodnog i ukupnog SO₂ u 5 uzoraka vina kroz period od 4 do 6 godina ovisno o uzorku vina.

2. PREGLED LITERATURE

2.1. Grožđe

Struktura grozda ovisi o sorti, i prema tome je određeno ampelografsko i tehnološko obilježje grožđa. Kroz godine se struktura grozda mijenja, iz razloga što se mijenjaju klimatska obilježja, dolazi nova tehnologija obrade tla i primjena agrotehnike. To sve utječe na bujnost trsa, vegetaciju i na kakvoću grozda (Zoričić, 1996).

2.1.1. Mirisne tvari grožđa

U dijelovima mnogih biljaka pa tako i u vinovoj lozi, nalaze se određeni mirisi u cvijetu, lišću i plodu. Aromatične tvari grožđa presudne su za aromu vina koje će nastati od tog grožđa. Aromatični spojevi se nalaze u kožici i neposredno ispod nje, i različite su od sorte do sorte. Iz grožđa arome prelaze u mošt pa u vino. Te arome nazivamo primarne arome. Određenim postupcima u toku prerade grožđa se nastoji sačuvati aromatične tvari kako bi one ostale što intenzivnije u vinu. Kod aromatičnih sorata se provodi predfermentativna maceracija, a zatim kontrolirano vrenje mošta pri temperature od 15 do 18 °C . Aromatične tvari su zapravo eterična ulja u kombinaciji s esterima, a čine ih terpenske supstance linalol, nezasićeni terpenski alkohol, njegova četiri oksida, potom geraniol i terpinol (Horvat, 2003).



Slika 1. Grožđe sorte Pinot crni (Izvor: Autor)

2.2. Proizvodnja bijelih vina

Za proizvodnju bijelih vina se koriste razne tehnologije proizvodnje koje omogućavaju proizvodnju raznih stilova, počevši od mladih, aromatičnih lepršavih do bogatih vina. Pravilno korištenje svake tehnologije proizvodnje uvjetuje smanjene rizika u kakvoći vina (Grba, 2010). Bijela vina su u pravilu suha okusa i čine najveći dio svjetske, pa tako i domaće proizvodnje i potrošnje, a vrsni enolozi znaju da ih je teško proizvesti. Suvremeno tržište u današnje vrijeme preferira svjetlije zelenkasto žute do svijetlo žute boje, izraženih voćnih i cvjetnih mirisa, umjerene do srednje koncentracije alkohola dobro izbalansiranog s ukupnom kiselosti vina. Većina potrošača traži vino koje je na tržište došlo nekoliko mjeseci nakon berbe, dok neki cijene dozrela i kompleksnija vina koja su dozrijevala dvije do tri godine. Tehnologija bijelih vina se nije znatno mijenjala, ali se danas modifikacijom klasične tehnologije zahtjevnom potrošaču nastoji ponuditi prepoznatljiv i atraktivan proizvod. Kvaliteta bijelih vina ovisi o puno čimbenika među kojima su važni vinogradarski položaj s dovoljno sunčanih sati, sorta prikladna za uzgoj u određenim uvjetima, zaštiti vinove loze, vlazi i gnojidbi vinograda (Herjavec, 2019).

2.2.1. Berba i aromatska zrelost grožđa

Uz tradicionalnu ručnu berbu grožđa manjak radne snage dovodi do primjene strojeva za berbu. Strojna berba je manje rizična za kakvoću crnih nego bijelih vina. Rok berbe ili stupanj zrelosti grožđa ovisi o tome kakvo vino nam je cilj proizvodnje. U Republici Hrvatskoj je još uobičajeno da se bijelo grožđe bere u trenutku kad se u bobici prestane povećavati koncentracija šećera, a ukupna kiselost opada. Tako se rok berbe određuje mjerenjem šećera i ukupne kiselosti u bobici grožđa. Lijepa izraženost aroma sorte je zapravo najznačajniji kriterij pri odabiru bijelih vina. Rok berbe je upravo najvažnija odluka za proizvođače grožđa i vina. Složen je to kompromis koji uključuje i brojne čimbenike kao što su: vrijeme, godina, vjerojatnost pojave štetnika i raznih bolesti (Herjavec, 2019).

2.2.2. Kemijski sastav grožđa i mošta

Ovisno o sorti, osnovni kemijski sastav grožđa za proizvodnju, bijelih, crnih i rose vina je sličan. Osnovni spojevi po kojima se mogu razlikovati crno od bijelog grožđa su antocijani i

taninski spojevi. Antocijani daju boji crnom grožđu. Voda je sastojak koji je najzastupljeniji u moštu, nalazi se u količini od prosječno 75 – 85 %. sadržaj vode ovisi o sorti i stupnju zrelosti grožđa. Ugljikohidrati se formiraju u procesu fotosinteze. Najzastupljeniji šećeri su heksoze (glukoza i fruktoza), a najznačajniji disaharid u proizvodnji bijelih vina je saharoza. Što se kiselina tiče prevladavaju organske kiseline u količini od 0,40 – 1,2 %. prevladavajuće kiseline u moštu su jabučna, vinska i limunska kiselina (Herjavec, 2019).

2.2.3. Muljanje i runjenje

Runjenje obuhvaća mehaničko drobljenje grožđa. U ovom se postupku vrši odvajanje peteljkovine od bobice grožđa. Muljanjem se izdvaja sok i meso od kože bobice. Runjenjem se smanjuje ekstrakcija nepoželjnih fenola iz peteljke, jer imaju gorak i trpak okus (Grba, 2010). Muljanje je najčešće prvi korak u proizvodnji bijelih i crnih vina. Muljanju se podvrgavaju cijeli grozdovi, ali se mogu muljati i same bobice nakon što je odvojena peteljkovina. Kao što je navedeno peteljkovina mora biti uklonjena zbog niza nepoželjnih sastojaka i svojstava.

Dobro provedeno muljanje ne bi trebalo dovesti bobicu do potpune destrukcije nego samo do pucanja kože, da se omogući izlaz mesa i soka grožđa. Najčešće se taj postupak vrši na jednom uređaju koji se naziva muljača-runjača. U proizvodnji bijelih vina muljanje treba obaviti što brže jer tokom muljanja grožđa dolazi do pojačane oksidacije.

Osnovni dijelovi uređaja su jedan ili dva para uzdužno nazubljenih valjaka. Valjci se okreću u suprotnim smjerovima kako bi mogli zahvatiti grožđe. Jedan valjak je najčešće fiksiran, a drugi je pomičan kako bi se mogao podesiti razmak između valjaka. Razmak se namješta ovisno o karakteristikama grožđa koje se mulja. Ako je razmak prevelik, neće doći do muljanja grožđa, a ako je razmak premalen može doći do prekomjernog mrvljenja bobica pa tako i drobljenja sjemenki što je nepoželjno (Blesić, 2016).

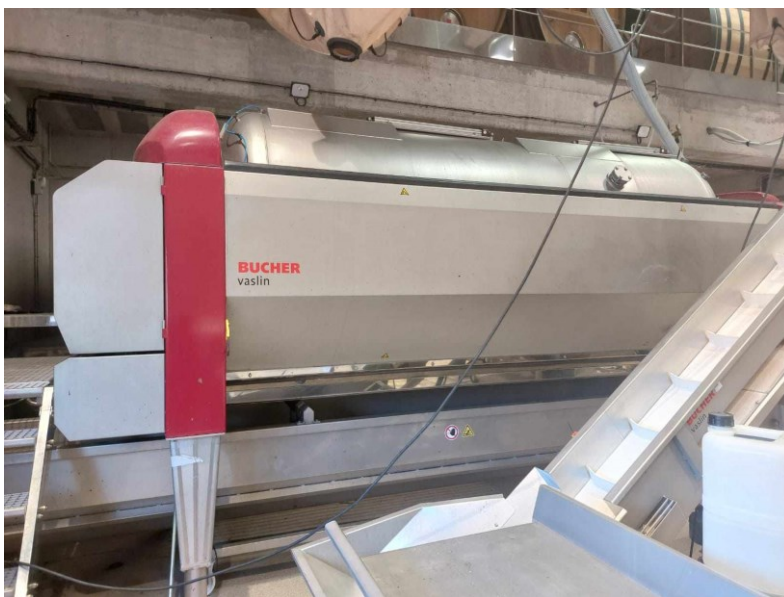


Slika 2. Runjača (Izvor: Autor)

2.2.4. Prešanje

Prešanje podrazumijeva postepeno stiskanje masulja pri čemu dolazi do odvajanja soka odnosno mošta od krutih dijelova bobice, a to su kožica, sjemenke i meso. Razvojem novih tehnika prešanja i samih preša odrazilo se na kvalitetu mošta u pozitivnom smislu. U današnje vrijeme se najbolje pokazala pneumatska preša jer je najlakša za rukovanje. Pneumatska preša radi na principu tlaka od 2 bara. Ovisno o sorti, zdravstvenom stanju grožđa i zrelosti dobije se 65 do 80 L mošta od 100 kg grožđa.

Preše moraju zadovoljiti sljedeće uvijete: mora biti brzo izdvajanje mošta uz primjenu malog tlaka, mora postojati mogućnost reguliranja tlaka i minimalno oštećenje sjemenki bobica. Podjela preša prema tipu rada: kontinuirane koje imaju neprekidan rad i diskontinuirane, te preše imaju mogućnost prekida rada za razliku od gore navedenih. Najveći broj vinara koriste diskontinuirane preše koje se još dijele na: mehaničke, hidraulične i pneumatske (Grba, 2010).



Slika 3. Preša (Izvor: Autor)

2.2.5. Bistrenje ili taloženje mošta

Bistrenje mošta je postupak koji se odvija prije alkoholne fermentacije. Osnovni cilj bistrenja mošta je uklanjanje nepoželjnih tvari što vodi ka pravilnom i kvalitetnom tijeku alkoholne fermentacije. Bistrenje mošta se provodi kod bijelih vina. Trajanje bistrenja prati se kroz mjerenje bistroće, a ona se izražava u NTU jedinicama (Nephelometric turbidity units). Da bi se došlo do željenih podataka koristi se turbidimetar. Idealne vrijednosti bistrenja se kreću između 100 i 200 NTU jedinica. Kada se bistrenje provede pravilno eliminiraju se sljedeći sastojci iz mošta: dijelovi, kože i peteljkovine, sjemenke i čestice zemlje. Sa intenzitetom bistrenja ne treba pretjerati, jer takvi moštovi sadrže premalo hrane za kvasce što dovodi do problema u tijeku alkoholne fermentacije i povećanu sintezu octene kiseline. Bistrenje se provodi taloženjem čestica, korištenjem centrifuge ili vakuum filtera (Grba, 2010).

2.2.6. Alkoholna fermentacija

Razvoj znanosti u posljednjih 30 godina pokazuje da je fermentacija složen ekološki i biokemijski proces. U tom procesu sudjeluje veći broj mikrobnih vrsta najviše kvasaca, mliječnih i octenih bakterija, ponekad i određenih vrsta bakterija iz rodova *Bacillus*, *Clostridium* i *Streptomyces*. Neke vrste imaju negativan učinak na tijek fermentacije, zato je neophodno shvaćanje tog procesa u vinarstvu (Grba, 2010).

Alkoholna fermentacija je proces koji nastupa nakon muljanja grožđa. Tada kvasci koji sun a pokožici grožđa mirovali, došavši u tekućinu u kojoj je rastvoren šećer, počinju intenzivno razmnožavanje razlažući šećer na alkohol i CO₂. Ta dva spoja su osnovni produkti rada vinskog kvasca. Ujedno je alkohol osnovni sastojak vina, kao i svih alkoholnih pića dobivenih alkoholnom fermentacijom. Pored ovih glavnih spojeva koji nastaju alkoholnom fermentacijom stvaraju se i još neki, kao što su: glicerin, octena kiselina, jantarna kiselina i druge.

Mošt se najprije jako zamuti, nakon toga se stvaraju mali mjehurići i pojavljuje se pjena koja počinje vriti. Debljina pjene ovisi o temperature mošta kao i drugih okolnosti (kvaliteta mošta, veličina posude, kulture kvasca, aeracije i sumporenja mošta. Ovaj proces i promjene nazivaju se alkoholna fermentacija odnosno vinifikacija u užem smislu. Poznato je da mošt prilikom muljanja grožđa zajedno s poželjnim kvascima dolazi i mnogo nepoželjnih kvasaca i štetnih mikroorganizama koji u moštu ili vinu izazivaju nepoželjne procese. Neki od nepoželjnih procesa su: octeno-kiselo vrenje, jabučno-mliječno kiselo vrenje, manitno vrenje i sumporovodično vrenje.

Postoji više tehnika alkoholne fermentacije kod bijelih vina. Može biti spontana fermentacija koja se naziva topla fermentacija. Koristi se kod proizvodnje stolnih vina. Alkoholna fermentacija kao što je navedeno može protjecati spontano ili u dirigiranim uvjetima (Herjavec, 2019).

2.2.7. Sumporenje i prvi pretok

Prvi pretok se obično radi u studenom. Optimalne temperature za tijek tihog vrenja su 16-18 °C kako bi se omogućilo previranje ostataka šećera. Poslije tihog vrenja vina se pretaču kako bi se odvojila od taloga kvasaca, zato je važno da se obavi pravodobno najčešće dva tjedna nakon tihog vrenja. Sve dok se vino ne napuni čuva se na temperaturama od 10-15 °C (bijela), te 12-16 °C (crna vina).

Pri prvom pretoku obavezno je sumporiti vino. Posude moraju biti isprane od starog sumporenja jer vino jako brzo poprima miris na sumpor. Pravodobno je potrebno napraviti pretok i sumporenje jer prerani pretok sprječava potpuno vrenje. Prekasni pretok uzrokuje kvarenje vina zbog truljena taloga. Nakon prvog pretoka se nastavlja njegovati i sulfirati mlado vino (vinogradarstvo.com, url).

2.2.8. Filtracija vina

Filtracija vina je odstranjivanje čestica mutnoće i taloga. Za cilj ima da vino postane bistro, i ostane takvo. Filtracija se postiže propuštanjem vina kroz porozne materijale u kojima ostaju mutnoća i nepoželjne čestice iz vina. Postoji nekoliko načina filtracije a to su: naplavna filtracija (može biti otvorena ili zatvorena), filteri s okvirima (pločasti filteri) i filteri s membranama. Najčešća filtracija je filtracija s filter pločama.

Kod pločastih filtera postoji prostor za mutni i bistri dio, što omogućuju okviri sa filter pločama između njih. Vino se bistri prolazeći kroz filter, te prolazi na glatku stranu filter ploče i na izlazni kanal vino izlazi van. Ovisno o vrsti filtracije koja se provodi koriste se i različite filter ploče (Zoričić, 1996).

2.2.9. Njega mladog vina

Nakon fermentacije vina su mutna i nemaju izražen sortni okus, ali imaju izražen miris na kvasce to jest vrenje. Tada nastaju promjene koje uzrokuju bistrenje vina, dakle nastaje dozrijevanje vina. Kao rezultat kemijskih procesa koji se događaju u vinu mnogi se sastojci vina mijenjaju ili nastaju novi. Novonastali sastojci kao što su vinski kamen i fenolni spojevi se talože, a to utječe na organoleptička svojstva vina. Na dozrijevanje vina jaki utjecaj ima kisik, koji kroz pore drveta bačve utječe na razvoj arome i buketnih tvari, a potom i na boju vina. Što je bačva manja, dozrijevanje vina je brže (Zoričić, 1996).

Pretakanje vina je postupak kojim se odvaja bistro mlado vino od taloga. Vino se uglavnom u prvoj godini pretoči najviše dva do tri puta. Prvi pretok se vrši u studenom, u drugoj polovici mjeseca. Kako će se obavljati prvi pretok da li uz pristup zraka ovisi o provedenom testu na oksidaciju vina. Vino se iz bačve istoči u čašu i ostavi se na zraku, da bi se provjerilo postoji li posmeđivanje. Ako je vino posmeđilo ne smije se koristiti takozvani otvoreni pretok, taj pretok je uz prisustvo zraka. Takvo vino 5-7 dana prije pretoka sumporimo uz dodatak 10-20 g/hl metabisulfita. Bez pristupa zraka se pretaču vina koja su aromatična i želi se zadržati aromatičnost, kao što su traminac i muškat. Drugi pretkok vina dolazi dva mjeseca nakon prvog pretoka. Po pravilu lagana vina namijenjena brzom uporabi se ne pretaču drugi put, osim ako su mutna moraju se sumporiti sa 10 g/L metabisulfita i pretočiti. Sva ostala vina je potrebno pretočiti i drugi puta prije ljeta i vrućina, pretok se vrši bez prisustva zraka uz sumporenje.

Kupažiranje vina je postupak miješanja dviju ili više vrsta moštova ili vina. Vina se križaju radi tipizacije, održanje stalne kakvoće vina. Križaju se vina različite količine alkohola, ukupne kiselosti. Provođi se i radi osvježenja starih vina dodatkom mlađih. Kupažiranje može krenuti već u preradi grožđa kad se kupažiraju dvije vrste moštova. Vno kad je kupažirano mora ga se ostaviti 8 do 10 dana da miruje da se uspostavi ravnoteža između sastojaka. Ako se takvo vino zamuti, potrebno je izvršiti bistrenje i sumporenje (Zoričić, 1996).

2.2.10. Kemijski sastav vina

Za razliku od mošta, vino se sastoji od velikog broja kemijskih spojeva koji se nalaze u grožđu i velikim djelom nastalih tijekom alkoholne fermentacije. Vno osim alkohola sadrži i 0,8-1,2 g/L aromatičnih spojeva. Najzastupljeniji spoj su viši alkoholi, hlapljive kiseline, esteri i acetaldehidi. Okus i doživljaj vina tijekom kušanja usko su vezani uz neke od spojeva kao što su: voda, organske kiseline, šećeri, glicerol i etanol. U vinu važnu ulogu igraju i tanini u crnim vinima, ali i u bijelima ako su bijela vina dolazila u kontakt s drvenim bačvama. Vno je tekućina jer je u vinu najveći postotak vode, a ona je otapalo koje sudjeluje u svim reakcijama tijekom cjelokupnog procesa proizvodnje bijelog ili crnog vina. Bez sumnje najvažniji alkohol je upravo etanol, koji nastaje tijekom alkoholne fermentacije (Grba, 2010).

2.3. Proizvodnja crnih vina

Tehnologija proizvodnje crnih vina je usmjerena na ekstrakciju fenolnih spojeva. Kad govorimo o proizvodnji crnih vina poznata su dva stila proizvodnje a to su: proizvodnja dobro obojenih vina naglašenije voćnosti i manje izražene trpkosti zbog kraće maceracije, te proizvodnja vina bogata fenolnim spojevima kao posljedica duže maceracije i ta vina odležavaju u drvenom posuđu za razliku od gore navedenih. Na tijek maceracije utječe se upravo dužinom njenog trajanja, temperaturom i tehnikom potapanja površinskog sloja ili klobuka. Proizvođači najčešće koriste klasičnu maceraciju koja dolazi usporedno s alkoholnom fermentacijom. Sama dužina maceracije ovisi o tome kakvo vino se želi proizvesti. Ako se proizvodi vino koje prije dolazi na tržište maceracija traje nekoliko dana. Takva kraća maceracija daje dovoljno boje vinu, ali manje tanina. Najdulja maceracija može trajati čak 3 tjedna, gdje se događa potpuna ekstrakcija tanina iz sjemenki grožđa. Kraj maceracije ne označava i kraj alkoholne fermentacije, zato se mora paziti da se tokom prešanja ne prekine alkoholna fermentacija uslijed promjene temperature. Dozrijevanje crnih vina je najčešće u drvenim bačvama. U period dozrijevanja crnog vina dolazi do malolaktične fermentacije, stabilizacije boje i tanina, a zatim i smanjenje gorčine vina.

Pod malolaktičnom fermentacijom u vinarstvu podrazumijeva se transformacija jabučne u mliječnu kiselinu djelovanjem bakterija mliječne kiseline (Blesić, 2016). Postupak malolaktične fermentacije je izuzetno važan proces za cjelokupnu kvalitetu crnog vina. Efekt malolaktične fermentacije odražava se na promjeni kiselosti vina. Događa se porast pH vrijednosti odnosno smanjenje kiselosti vina (Grba, 2010).

2.3.1. Postupci vinifikacije crnog grožđa

Proces vinifikacije crnog i bijelog vina se znatno razlikuje. Osnovna razlika je što se kod crnih vina provodi alkoholna fermentacija masulja, a kod bijelih vina se provodi fermentacija mošta. Maceracija masulja je osnovni razlog specifičnosti i razlika u kemijskom sastavu između crnih i bijelih vina. Kod proizvodnje crnih vina obavezna su sljedeća tri postupka: maceracija (fizički postupak ekstrakcije spojeva iz krute u tekuću fazu), alkoholna fermentacija (biokemijska transformacija šećera) i malolaktična fermentacija (bakterijska razgradnja jabučne kiseline u mliječnu kiselinu). Nakon muljanja se provodi runjenje. U proizvodnji crnih vina neki proizvođači provode sortiranje, ako u masulju zaostane znatna količina peteljkovine. Ovisno o sorti će se provoditi muljanje. Primjerice, za pinot crni se preporučuje uklanjanje peteljkovine i ostavljanje cijelih bobica, što dovodi do dulje i mirnije

fermentacije. U praksi se najčešće uklanja peteljkovina odnosno, provodi se runjenje. Masulj se podvrgava sumporenju i alkoholnoj fermentaciji s epifitnim kvascima grožđa ili se dodaju selekcionirani sojevi *Saccharomyces cerevisiae*. U pravilu se sumpori slabije od bijelih vina jer crna vina sadrže više spojeva koji sprječavaju štetne oksidacijske promjene mirisa i okusa vina. Visoke količine slobodnog i ukupnog sumpornog dioksida ograničavaju metabolizam mliječno-kiselih bakterija jer mogu zaustaviti malolaktičnu fermentaciju. Osnovna svrha sumporenja crnog masulja je ekstrakcija antocijana iz kože i taninskih spojeva iz sjemenki bobica (Herjavec, 2019).

2.3.2. Postupci maceracije

Prema Rezoluciji OIV-a OENO 196/2009. maceracija se može odvijati prije alkoholne fermentacije, tijekom alkoholne fermentacije i nakon fermentacije. Ekstrakcija spojeva iz kože i sjemenki se može postići na nekoliko načina: tradicionalnim postupkom alkoholne fermentacije masulja, karbonskom maceracijom, termovinifikacijom, te hladnom maceracijom masulja u predfermentacijskoj fazi, tako i toplom produljenom maceracijom nakon završene alkoholne fermentacije (Herjavec, 2019).

Maceracija započinje nakon pucanja pokožice grožđa i izlaganjem određenom stupnju topline. Temperatura je u ovom procesu vodilja; što je veća temperatura potiče se veća razgradnja i ekstrakcija fenola iz pokožice grožđa. Tijekom fermentacije viša temperatura i viša razina alkohola mogu potaknuti ovaj proces sa alkoholom, koji djeluje kao otapalo, pomažući u prekidu razgradnje organskih spojeva unutar grožđa. Proces se usporava kad vino dostigne razinu alkohola od 10 %. Tijekom cijelog procesa fermentacije se stvara ugljikov dioksid kao nusproizvod pretvaranja šećera u alkohol. On nastoji „pobjeći“ od mošta tako što se izdiže na vrh tako gura pokožicu i druge komponente grožđa na vrh. Tako se formira kapa vidljiva na vrhu posude. Proizvođači vina nastoje to ispraviti guranjem kape opremom ili ispumpavanjem vina ispod i preko na kapu (vino.ba, url).

2.3.3. Prešanje

Nakon maceracije masulj crnog grožđa ide na prešanje. Ovisno o količini masulja bira se veličina posude. Prešanje se može obaviti diskontinuirano ili kontinuirano. Osnovno pravilo prešanja mora biti: uz postupno otjecanje mošta mora se osigurati paralelno povećanje i održavanje pritiska. To je potrebno da se spriječi naglo smanjenje volumena kanala za istjecanje

mošta. Osim svojstava sorte grožđa, može se reći da je prešanje jako važan postupak u proizvodnji kvalitetnog vina (Jakobi, 2015).

2.3.4. Pretakanje, dodavanje malolaktičnih bakterija i malolaktična fermentacija

Nakon što je fermentacija završila, vino se pretače iz bačvi u inox tankove. Nakon toga nastupa malolaktična fermentacija dodavanjem malolaktičnih bakterija (*Leuconostoc oenos*). Malolaktična fermentacija (MLF) je biološki proces pretvorbe jabučne kiseline u mliječnu, a vinari diljem svijeta tradicionalno je koriste u proizvodnji crnih vina. Opće je poznato da vina s visokom ukupnom kiselosti u pravilu sadrže veće koncentracije jabučne kiseline, koje im daju grubi, previše kiseli i neharmonični okus. Vina u kojima se završila malolaktična fermentacija imaju mekši, blaži i skladniji okus.

Razgradnju jabučne kiseline provode mliječne bakterije, pri tome one uz mliječnu kiselinu sintetiziraju i neke druge spojeve. Neki od tih spojeva imaju pozitivan, a neki negativan učinak na vino. Kako bi malolaktična fermentacija imala pozitivan učinak na kakvoću vina, tijekom malolaktične fermentacije mora biti kontroliran kao i alkoholna fermentacija. U mnogim podrumima se malolaktičnoj fermentaciji ne pridaje velika pažnja, ali ju treba uvažavati i primjenjivati kao proces koji nam omogućuje da utječemo na stil vina.

Nakon završetka procesa malolaktične fermentacije vino se pretače u drvene bačve, kupažira se, te se kasnije podvrgava procesu filtracije (Agroportal.hr, url).

2.4. Sumpor u vinarstvu

Sumpor i njegovi spojevi se jako često upotrebljavaju u vinarstvu i proizvodnji vina. Bez primjene sumpora u proizvodnji nije moguće proizvesti zdravo, kvalitetno i dobro vino. Djeluje kao antiseptik što znači da pomaže u suzbijanju štetnih mikroorganizama, djeluje i kao antioksidans, a to znači da ne dopušta prijenos kisika u neke dijelove masulja, mošta i vina (Muštović, 1985).

Količine i vrijeme sumporenja ovise o: zdravstvenom stanju grožđa, zrelosti grožđa (manji sadržaj ukupne kiseline- jače sumporiti), o vremenu i trenutku berbe grožđa, o vremenu proteklom od trenutka berbe do prerade. Uloga sumpora u vinarstvu je: sprječava oksidaciju, posmeđivanje grožđa, mošta i u konačnici vina. Uništava i sprječava djelovanje štetnih mikroorganizama (Blesić, 2016).



Slika 5. Dodavanje bisulfita u vino (Izvor: Autor)

2.4.1. Oblici sumpornog dioksida u vinu

Doze sumpornog dioksida za sumporenje određenog vina nije moguće utvrditi sa preciznošću. Tako se jednom određena količina sumpornog dioksida može u kratkom vremenu promijeniti. Razlozi za to su prije svega u složenosti ravnoteža različitih oblika sumpornog dioksida u vinu, koje imaju različita svojstva pri različitim uvjetima medija. Otapanjem sumpornog dioksida u vodenoj otopini ($\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) nastaju ioni HSO_3^- i H^+

Pored toga u vinu se nalazi i molekularni sumporni dioksid (SO_2). Molekularni sumporov dioksid je isključivo kao slobodni sumporov dioksid, dok se bisulfit i sulfit mogu javiti i kao slobodni i kao vezani sumporov dioksid. Kaže se da se sumporov dioksid u vinu nalazi u dva oblika a to su slobodni i vezani oblik. Zbroj sadržaja slobodnog i vezanog sumpornog dioksida se naziva ukupni sumpor.

Molekularni sumporov dioksid se javlja u plinovitom stanju ili u obliku pojedinačnih molekula u vinu. On je nositelj antimikrobnog djelovanja, a ima i izraženo antioksidativno djelovanje. Pri povišenim koncentracijama daje vinu miris na sumporov dioksid. Mirisne ekspresije slobodnog ili molekularnog sumpornog dioksida imaju za uvjet temperature i pH vrijednost. Ovo je jedini oblik sumpornog dioksida koji se veže sa kisikom. Poznavanje odnosa oblika sumpornog dioksida u okviru slobodnog sumpornog dioksida, a posebno poznavanje odnosa aktivnog sumpornog dioksida (SO_2) i bisulfita (HSO_3^-) je jako važno jer se najvažnije uloge sumpornog dioksida u vinarstvu vežu upravo uz njegovu aktivnu formu (Blesić, 2016).

2.4.2. Odnos između slobodnog i vezanog sumpornog dioksida u vinu

Slobodni sumporov dioksid u vinu čini nedisocirana molekula sumporaste kiseline i sumporov dioksid otopljen kao plin koji je aktivni dio slobodne forme. Kako bi se osigurala potrebna razina slobodnog sumpornog dioksida u vinu treba se povremeno analitički utvrditi njegova količina. Mali dio slobodnog sumpornog dioksida u obliku plina je aktivan, odnosno ima antiseptičko, antioksidacijsko i koagulacijsko djelovanje. Na osnovi količine vezanog SO_2 vidljiv je način vinifikacije jer previsoki vezani SO_2 može ukazivati na neke nepravilnosti u procesu proizvodnje. Primjerice: prejako sumporenje, sumporenje u tijeku alkoholne fermentacije ili grožđe inficirano *Botrytisom*. Kako bi određeni dio sumpornog dioksida ostao u slobodnoj formi, kod sumporenje treba namiriti spojeve koji vežu SO_2 . Što je više spojeva koji vežu SO_2 vino će sadržavati i više vezane forme. Znači da svako sumporenje povećava količinu vezanoga i slobodnoga SO_2 u vinu. Količina slobodnog sumpornog dioksida

vremenom postaje manja. Razlog toga je to što dijelom ishlapi, a dijelom oksidira. Ravnoteža između slobodnog i vezanog oblika ovisi o pH vrijednosti u vinu. Kiselića vina, s nižom pH vrijednosti treba manje sumporiti. Zalihe aktivnog oblika potječu od slobodnog dijela H_2SO_3 i ovise o stupnju disocijacije bisulfit spojeva. Naime disocijacija sumporaste kiseline ovisi o temperaturi. Što je viša temperatura ravnoteža se pomiče u pravcu oslobađanja sumpornog dioksida na račun vezanog oblika.

Nakon sumporenja vina dolazi do vezanja sumpornog dioksida na tri skupine spojeva, a oni su: šećeri, acetaldehid i ketonski spojevi (Herjavec, 2019).

2.4.3. Vezanje sumpornog dioksida na šećere

Zapravo se najmanje sumpornog dioksida veže sa šećerima pentozama i glukozom. Pri tom vezanju nastaju labilni spojevi iz kojih se sumporni dioksid brzo oslobađa. Sa glukozom se formira glukozosumporasta kiselina, a s fruktozom i saharozom sumporni dioksid se ne veže (Herjavec, 2016).

Kompleksi šećera i sumpornog dioksida se razgrađuju ulaskom šećera u fermentaciju, pri kojoj se sumporni dioksid oslobađa. U vinima postoje određene kiseline i drugi derivati šećera koji se mogu javiti u koncentracijama od po nekoliko desetaka mg/L, oni po nekim navodima mogu vezati znatne količine sumpornog dioksida. Često se spominju keto-5-fruktoza, keto-2-glukonska i diketo-2,5-glukonska kiselina koje se nalaze u zdravom i zreom grožđu (Blesić, 2016).

2.4.4. Vezanje sumpornog dioksida na acetaldehid

Acetaldehid nastaje vrenjem na 20,8 °C , a senzorski se može osjetiti već 2-5 mg/L slobodnog acetaldehida. Acetaldehid vinu daje miris na izvjetreno i oksidirano. Javlja se odmah i alkoholnoj fermentaciji i to u fazi naviranja. Mošt ne sadrži acetaldehid, ali već prvi dan nakon početka fermentacije vino već sadrži 20-40 mg/L. Acetaldehid jako veže sumporni dioksid. Pri vezanju se formira spoj acetaldehidbisulfitni kompleks, vrlo je stabilan i uz promjene temperature i vrijednosti pH vina. Slobodni sumporni dioksid je jamstvo da nema slobodnog acetaldehida jer je sva količina vezana uz stabilni kompleks. Tako se količina sumpornog dioksida ne smije generalizirati i sumporiti svake godine po ustaljenoj shemi.

Količina sumpornog dioksida znatno ovisi o zdravstvenom stanju grožđa, točnije o sadržaju spojeva koji vežu sumporov dioksid. U vinima koja su proizvedena od zdravog grožđa

više od 70 % sumpornog dioksida se veže na acetaldehid. U crnim vinima sumporov dioksid vežu i antocijani, dok se na glukozu SO_2 veže samo u tragovima. U vinima koja su inficirana *Botrytisom* 89 % sumpornog dioksida vežu keto spojevi (Herjavec, 2016).

2.4.5. Vezanje sumpornog dioksida na keto spojeve

Keto spojevi u vinu su pirogroždana kiselina, keto-2-jantarna kiselina, diketo-2-jantarna kiselina, galakturonska kiselina i ketogultarna kiselina te ksilozon. Ti spojevi u snažno vežu sumporov dioksid. Ksilozon je spoj koji posebno jako veže sumporov dioksid, može vezati i dvije molekule bisulfita. Prirodna količina ksilozone u vinu je 150 mg/L, a veća količina nastaje kada se moštu doda askorbinska kiselina ili vitamin C prije fermentacije. Moštovi od grožđa koje je zaraženo sivom i plemenitom plijesni se nazivaju “žderači sumpora” jer jako snažno vežu sumporni dioksid.

Tiamin koji je dodan u moštove od grožđa inficiranog *Botrytisom* SO_2 se troši na vezanje pirogrožđanom kiselinom, a ne na enzimsku oksidaciju SO_2 u SO_4^{2-} . Sumporov dioksid u fermentaciji blokira tiamin, odnosno vitamin B1.

Na količine ketokiselina koje će tek nastati tijekom alkoholne fermentacije utječu koncentracije u mediju. Tiamin je potreban da bi se stvorila karboksilaza koja omogućava dekarboksilaciju pirogroždane kiseline prema etanolu. Time se smanjuje mogućnost nastanka ketokiselina. Ukoliko se u proizvodnji vina uopće vrši dodavanje tiamina, treba ga dodati u pročišćen i sumporen mošt. Pored smanjenja nastanka ketokiselina tiamin olakšava početak alkoholne fermentacije, koja rezultira manjim količinama hlapivih kiselina. Tiamin koji je dodan prije početka fermentacije ne utječe na stvaranje acetaldehida (Blesić, 2016).

2.4.6. Antimikrobno djelovanje sumpornog dioksida

Sumporni dioksid ima snažno antimikrobno djelovanje u vinu. Neki od načina na koji sumporni dioksid djeluje u vinu su: zaustavlja rast divljih kvasaca i bakterija, suzbija oksidaciju, inhibira aktivnost enzima koji mogu prouzročiti promjene u boji i okusu vina, poboljšava stabilnost vina.

Antimikrobno djelovanje se očituje tako što sumporni dioksid ulazi u mikrobe i remeti rad enzima i proteina u stanici. Samo molekularni oblik sumpornog dioksida može difundirati kroz staničnu membranu. Koncentracija molekularnog sumpornog dioksida kontrolira mikrobni rast. Isto tako što je pH mošta niža, manje je potrebno dodavati sumpornog dioksida

jer kiselija sredina također inhibira rast i razvoj mnogih mikroorganizama (Kojić, 2015). Neka istraživanja su pokazala da se broj živih stanica *Brettanomyces* kvasaca i određenih bakterija mliječne kiseline, smanjio za 1000 puta nakon 24 sata izloženosti 0.8 mg/L molekularnog sumpornog dioksida. Opće antimikrobno djelovanje sumpornog dioksida u vinarstvu se može koristiti za razne ciljeve. Može se upotrijebiti za zaustavljanje alkoholne fermentacije kod proizvodnje slatkih vina. Ovdje on uništava prisutnu populaciju kvasaca, to jest ima fungicidno djelovanje. Umjereno sumporenje privremeno inhibira rast kvasaca, ali ih ne uništava. U ovakvim slučajevima gdje vremenom dolazi do smanjenja slobodnog sumpora može se javiti ponovna aktivacija kvasaca, odnosno njihov rast i djelovanje. Vezani sumporni dioksid nema djelovanje na kvasce, a prema nekim istraživanjima kvasci sami stvaraju velik broj spojeva koji vežu SO_2 , smanjuju koncentraciju slobodnog sumpornog dioksida i time si olakšavaju rast. Bisulfitni oblik SO_2 (HSO_3^-) ima jako slabo antimikrobno djelovanje, iako to još nije dovoljno istraženo. Antimikrobno djelovanje tog oblika ne treba zanemariti posebno kod određenih uvjeta temperature i pH. Djelovanje bisulfitnog oblika sumpornog dioksida je znatno manje od molekularnog oblika, posebno u vinima koja sadrže reducirajuće šećere (Blesić, 2016).

2.4.7. Antioksidacijsko djelovanje sumpornog dioksida

Svoje antioksidacijsko djelovanje sumporni dioksid prikazuje na dva načina, a to su: indirektno kroz inaktiviranje oksidativnih enzima i direktno uključenjem u reakcije kemijske oksidacije čime se od oksidacije štite oksidativni sastojci vina. U masulju koji nije sumporen se brzo javljaju enzimске oksidacije koje brzo nadmašuju kemijske oksidacije. Oksidacije u masulju odvijaju se pod snažnim utjecajem enzima trionaza (koja se uvijek nalazi u grožđu) i lakaza koja se nalazi u grožđu koje je zahvatio *botrytis*.

Iz prakse je poznato da je masulj vrlo sklon oksidaciji i da je sumporov dioksid efikasno i brzo sprječava. Direktne reakcije sumporovog dioksida i kisika u vinu su ograničene, jer kisik reagira sa fenolnim spojevima prije nego što se eventualno veže za sumporov dioksid. Sumporni dioksid sudjeluje i u ublažavanju oksidativnog mirisa vina kroz stvaranje nehlapivih kompleksa hidroksisulfonata sa acetaldehidom. Doprinosi kvaliteti boje bijelih vina jer izbjeljuje spojeve nastale posmeđivanjem. Dakle sumporov dioksid na sebe veže kisik i štiti vino od oksidacija tijekom čuvanja. Masulj od oksidacija sumporov dioksid štiti indirektno kao antioksidacijsko sredstvo - razaranjem ili inaktivacijom oksidacijskih enzima. Enzimska se oksidacija može pojaviti i na kraju fermentacije ukoliko se u vinu nađu zaostale oksidaze, a koncentracije

sumpornog dioksida su inače smanjenje. To se događa ali jako rijetko. Kod prerade grožđa važno je provesti testiranje na aktivnost lakaze, jer se oksidacije nakon fermentacije uglavnom javljaju pod utjecajem ovog enzima (Blesić, 2016).

Svojim djelovanjem sumporov dioksid smanjuje aktivnost oksidacijskih enzima i sprječava stvaranje kinona nastalih oksidacijom fenolnih spojeva. Dodatkom 50 mg/L sumporovog dioksida smanjuje se enzimsko aktivnost oksidaza za 90%. Važan je i pri antioksidativnom djelovanju askorbinske kiseline, pri čemu sudjeluje pri redukciji vodik peroksida. Vodik peroksid je među produkt nastao oksidacijom askorbinske kiseline (Grba, 2010).

2.4.8. Sumporenje vina

Cilj sumporenja vina je proizvesti vino odgovarajuće kakvoće i kvalitete. Osnovna pravila kod sumporenja su: provoditi minimalno sumporenje mošta od zdravog grožđa, dok jače treba sumporiti mošt od trulog grožđa sa 75-100 mg/L sumporovog dioksida. Zdravo grožđe i minimalan kontakt sa zrakom, te dobar tijek alkoholne fermentacije omogućuju dodatak sumpornog dioksida tek pri prvom pretoku vina, sprječavanje kontakta vina sa zrakom nadolijevanjem posuda, treba provoditi redovitu kemijsku analizu slobodnog sumpornog dioksida, budući da je nemoguće predvidjeti koliko će se dodanog sumpornog dioksida vezati, koncentracija kiselina utječe na odnos između pojedinih oblika sumpornog dioksida (što je niži pH veći je dio molekularnog sumpornog dioksida), veće koncentracije slobodnog oblika SO₂ nepoželjno utječu na starenje i senzorska svojstva vina (Grba, 2010).

2.4.9. Gubici sumpornog dioksida u vinu

Tijekom čuvanja vina u bačvama ili u drugim vrstama podrumskih tankova dolazi do smanjenja koncentracije sumpornog dioksida. U podrumskim uvjetima koncentracija slobodnog sumpornog dioksida se mjeri često, čak se i u vinima koja su napunjena u boce njegove koncentracije smanjuju iz godine u godinu. Slobodni sumporov dioksid je ishlapiv i iz vina se izdvaja ishlapljivanjem kada je izloženo zraku, posebno kod miješanja vina ili pretakanja. Također i tijekom fermentacije može doći do gubitka sumpornog dioksida uslijed isparavanja sa nastalim ugljikovim dioksidom. Nije čudno ako se u vinima odmah nakon fermentacije nalazi tek nekoliko miligrama ukupnog sumpornog dioksida, iako to ne mora biti pravilo. Gubici sumpornog dioksida iz vina čuvanih u podrumskim uvjetima događaju se uslijed

oksidacija. Oksidacijom sulfitnih oblika nastaje sumporna kiselina koja se pri pH vrijednostima javlja u obliku svojih soli, a to su sulfati. Veće količine sulfata mogu se pronaći u slatkim vinima koja su jače sumporena, te u vinima koja su nastala od grožđa koje je zahvatio *Botrytis*. Veće količine tih sulfata smanjuju pH vrijednost vina i daju oštar miris i okus vinu. Iz vina koja su čuvana u drvenim bačvama ishlapljivanjem se gubi nešto sumpornog dioksida, ali ovi gubici nisu toliko značajni koliko se obično misli. Smatra se i to da se iz vina čuvanih u velikim tankovima s malim otvorima i u hladnijim podrumima mjesečno gubi 5 mg/L sumpornog dioksida. Vina koja su čuvana u toplijim podrumima i sa većim otvorima na tankovima mogu izgubiti veću količinu sumpornog dioksida, a ta količina je oko 10-20 mg/L. Na smanjenje koncentracije sumpornog dioksida utječu mnogi faktori, a neki od njih su: temperatura i aeracija, pri čemu povišene temperature i veća izloženost vina kisiku iz zraka mogu dovesti i do 60 % gubitaka slobodnog sumpornog dioksida tijekom sedam dana čuvanja. Ovi mogući gubici ukazuju na to da bi se koncentracija slobodnog SO₂ trebala često kontrolirati. Kako govore istraživanja koncentracija ukupnog sumpornog dioksida u vinima koja su čuvana na 12 °C gube i 20-30 % koncentracije SO₂. Utvrđeno je da su veći gubici u crnim vinima nego u bijelim vinima. Zbog stalnog gubljenja u vinu sumporov dioksid gubi svoje zaštitne funkcije. U vinu se uslijed grešaka u doziranju sumpornog dioksida mogu naći i previsoke koncentracije. Njegov sadržaj u vinu se svakako vremenom smanjuje, ali bi se prekomjerni sumporov dioksid trebao ukloniti iz vina. Pri tome uklanjanju treba pripaziti na to da postoje gubici ishlapivih nosilaca mirisa vina. Zbog toga bi prekomjerno sumporenje trebalo izbjegavati. Ukloniti prekomjernu koncentraciju sumpornog dioksida je moguće miješanjem dvaju vina. Jedno vino koje ima veću koncentraciju pomiješati s vinom koje ima manju koncentraciju sumpornog dioksida. Ukoliko ovaj postupak nije moguć preporučuje se pretakanje uz prozračivanje to jest aeraciju vina tijekom koje se koncentracije sumpornog dioksida u vinu smanjuju na račun njegove oksidacije. Preporuka je da se to izvrši sa više pretakanja i sa razmacima od po nekoliko dana (Blesić, 2016).

2.4.10. Sumporov dioksid i zdravlje konzumenata vina

Gotovo od samog početka primjene sumpornog dioksida u vinarstvu traju rasprave o njegovom utjecaju na zdravlje konzumenata vina. Upotreba ovog sredstva traje više stotina godina i regulirana je zakonskim propisima (Blesić 2016). Osim što se prekomjerna koncentracija SO₂ negativno odražava na organoleptička svojstva vina, također utječe na populaciju konzumenata vina koji su osjetljivi na sumpor. Upravo iz tog razloga pripada u

alergene. Stoga je svjetska zdravstvena organizacija (eng. World Health Organisation- WHO) donijela odluku o prihvatljivom dnevnom unosu. Ta količina je 0.7 mg SO₂ po kilogramu tjelesne težine (Blesić, 2016)

Nakon što se vino konzumira, sumporni dioksid se veže umjesto kisika na hemoglobin, to rezultira glavoboljom. Koncentracija SO₂ bi trebala biti naznačena na deklaracijama proizvoda upravo zbog toga da konzumenti ostanu informirani (Kojić, 2019). Kada se govori o kroničnoj toksičnosti sumporovog dioksida često se spominju istraživanja koja su proveli Til i suradnici sa dodavanjem u prehranu 1,5 g SO₂ po kilogramu tjelesne mase. Tako su utvrđena tri tipa smetnji. Prva smetnja je smanjena koncentracija tiamina u organizmu što se dovodi u vezu sa razarajućim efektom sumpornog dioksida na taj vitamin. Druga smetnja je histopatološka modifikacija na želucu, te usporen rast. Zbog toga svega se morala utvrditi prihvatljiva koncentracija (RDA- Recommended Daily Allowance) gore navedena od 0,7 mg/kg tjelesne mase. Sumporov dioksid se i u organizmu ponaša kao antioksidans, čime se smanjuje dotok kisika u tkiva i organe organizma. Za sebe veže tiamin ili vitamin B1. Razgradnja tiamina sulfitima odvija se pri pH vrijednostima oko 2, što je jednako vrijednosti ljudskog želuca. Čak i minimalne količine unosa sumpornog dioksida može uzrokovati probleme kod konzumenata koji imaju izražene alergijske reakcije, pa se predlaže da se obrati pozornost na deklaracije (Blesić, 2016).

3. MATERIJALI I METODE

3.1. Zadatak

Zadatak ovog završnog rada je bio utvrditi količinu slobodnog i ukupnog sumpornog dioksida u različitim vinima kroz 4-6 godina skladištenja. Uzorkovana su 3 crna vina i 2 bijela vina.

Tablica 1. Uzorci vina

Uzorak	Sorta	Godina berbe
Uzorak 1	Cabernet Sauvignon, Merlot i Cabernet Franc (Le closs)	2018.
Uzorak 2	Chardonnay	2018.
Uzorak 3	Graševina, Chardonnay i Sauvignon Blanc (Bijelo 9)	2017.
Uzorak 4	Pinot crni	2018.
Uzorak 5	Cabernet Sauvignon, Merlot i Cabernet Franc (Crno 9)	2016.

3.3. Metoda po Ripperu za utvrđivanje slobodnog i ukupnog SO₂

Koncentracija slobodnog sumpornog dioksida se određuje direktno titracijom jodom, jod se reducira a sumporni dioksid oksidira. Postupak za određivanje slobodnog sumpornog dioksida je sljedeći. Pipetom se uzme 50 ml uzorka vina, te se doda 10 ml otopine H₂SO₄ (25 %). Nakon toga se titrira s 0,01 M otopinom joda do pojave plave boje koja je postojana 30 sekundi. Utrošak otopine pomnožen s 12,8 je koncentracija slobodnog sumpornog dioksida.

Određivanje ukupnog SO₂: u uzorak vina (50ml) dodaje otopina 1 mol/L natrij hidroksida (25 ml), te se ostavi na 10-ak minuta. Nakon što je prošlo 10 minuta dodaje se 15 ml sumporne kiseline (25 %) i 3 ml otopine škroba (1 %) za označavanje krajnje točke. Smjesa je titrirana s 0,01 M otopinom joda do pojave plave boje koja traje 30 sekundi. Potrošnja joda pomnožena s 12,8 je koncentracija ukupnog sumpornog dioksida (Kojić, 2021).

4. REZULTATI I RASPRAVA

Tablica 2. Koncentracija slobodnog i ukupnog SO₂ u uzorku 1

Godina	Slobodni SO ₂	Ukupni SO ₂
2020.	40 mg/L	112 mg/L
2021.	31 mg/L	114 mg/L
2022.	27 mg/L	115 mg/L
2023.	22 mg/L	116 mg/L

Iz tablice 2 može se vidjeti da koncentracija slobodnog sumpornog dioksida kroz 4 godine skladištenja postepeno opada. Berba grožđa se odvijala 2018. godine, a vino je napunjeno u boce 2020. godine kad je bilo prvo mjerenje sumpornog dioksida. Prvo mjerenje govori kako je slobodni SO₂ bio 40 mg/L, a ukupni 112 mg/L. drugo mjerenje govori kako je slobodni SO₂ bio 31, a ukupni 114 mg/L. Godine 2022. slobodni SO₂ je 27 mg/L, dok je ukupni 119 mg/L. Kroz period od 2020. do 2023. godine koncentracija slobodnog sumpornog dioksida se smanjila sa 40 mg/L na 22 mg/L, dok se koncentracija ukupnog SO₂ nije znatno mijenjala. Ovisno o slobodnom SO₂ mijenjala se koncentracija ukupnog SO₂.

Tablica 3. Koncentracija slobodnog i ukupnog SO₂ u uzorku 2

Godina	Slobodni SO ₂	Ukupni SO ₂
2020.	40 mg/L	104 mg/L
2021.	31 mg/L	105 mg/L
2022.	27 mg/L	101 mg/L
2023.	23 mg/L	102 mg/L

Iz tablice 3 se može vidjeti da je koncentracija slobodnog sumpornog dioksida 2020. bila 40 mg/L, a ukupnog je bila 104 mg/L. Vino je napunjeno u boce 2020. godine kad je izvršeno i prvo mjerenje sumpornog dioksida, a berba se odvijala 2018. godine. 2021. godine koncentracija slobodnog SO₂ je iznosila 31 mg/L, a ukupnog 105 mg/L. 2022. godine slobodni SO₂ se smanjuje na 27 mg/L, dok se ukupni smanjio na 101 mg/L. 2023. godine koncentracija slobodnog sumpornog dioksida iznosi 23 mg/L, a koncentracija ukupnog sumpornog dioksida

iznosi 102 mg/L. Ukupna koncentracija sumpornog dioksida se nije znatno mijenjala kroz period od 4 godine skladištenja.

Tablica 4. Koncentracija slobodnog i ukupnog SO₂ u uzorku 3

Godina	Slobodni SO ₂	Ukupni SO ₂
2019.	39 mg/L	109 mg/L
2020.	30 mg/L	106 mg/L
2021.	26 mg/L	104 mg/L
2022.	22 mg/L	105 mg/L
2023.	20 mg/L	107 mg/L

Iz tablice 4 se vidi da je koncentracija slobodnog sumpornog dioksida smanjila sa 39 mg/L na 20 mg/L u periodu od 2019. godine do 2023. godine. Berba grožđa se odvijala 2017. godine. Vino je napunjeno u boce i bilo spremno za skladištenje 2019. godine, te je tad provedeno prvo mjerenje, a posljednje mjerenje je provedeno 2023. godine.

U periodu od 2020. do 2021. godine, koncentracija slobodnog sumpornog dioksida se smanjila sa 30 na 26 mg/L. 2022. godine koncentracija slobodnog SO₂ još pada na 22 mg/L, dok 2023. godine koncentracija slobodnog SO₂ iznosi 20 mg/L, a ukupnog SO₂ iznosi 107 mg/L.

Tablica 5. Koncentracija slobodnog i ukupnog SO₂ u uzorku 4

Godina	Slobodni SO ₂	Ukupni SO ₂
2020.	38 mg/L	96 mg/L
2021.	28 mg/L	94 mg/L
2022.	25 mg/L	92 mg/L
2023.	21 mg/L	93 mg/L

Tablica 5 prikazuje da je 2020. slobodni sumporni dioksid bio 38 mg/L, tijekom 4 godine se smanjio na 21 mg/L. Berba se odvijala 2018. godine, a prvo mjerenje je izvršeno 2020. godine.

2021. godine koncentracija slobodnog SO₂ je bila 28 mg/L, a koncentracija ukupnog je bila 94 mg/L. Iz idućeg mjerenja se vidi kako se koncentracija slobodnog SO₂ smanjila na 25 mg/L, a koncentracija ukupnog se smanjila na 92 mg/L. Kad je riječ o ukupnom, nije se znatno promijenila koncentracija, sa 96 mg/L se smanjila na 93 mg/L kroz 4 godine.

Tablica 6. Koncentracija slobodnog i ukupnog SO₂ u uzorku 5

Godina	Slobodni SO ₂	Ukupni SO ₂
2018.	38 mg/L	90 mg/L
2019.	29 mg/L	88 mg/L
2020.	22 mg/L	86 mg/L
2021.	18 mg/L	84 mg/L
2022.	15 mg/L	83 mg/L
2023.	13 mg/L	85 mg/L

Iz tablice 6 se vide rezultati mjerenja slobodnog i ukupnog sumpornog dioksida. Berba grožđa se odvijala 2016. godine, a vino je napunjeno u boce 2018. kad je provedeno i prvo mjerenje slobodnog i ukupnog sumpornog dioksida. Početna koncentracija 2018. godine je bila 38 mg/L, te je za idućih 5 godina pala na 13 mg/L što je relativno nisko. Tijekom perioda od 2019. do 2023. godine koncentracija slobodnog sumpornog dioksida u ovom uzorku se smanjila najviše u odnosu na ostale uzorke. Dakle, koncentracija slobodnog sumpornog dioksida u ovom uzorku 2019. je iznosila 29 mg /L, dok je koncentracija ukupnog iznosila 88 mg/L. U periodu od 2020 do 2022. koncentracija slobodnog SO₂ se smanjila sa 22 mg/L na 15 mg/L. 2023. godine mjerenje pokazuje da je koncentracija slobodnog SO₂ 13 mg/L, što je jako nisko. To je pokazatelj da se u ovom uzorku sumporni dioksid najviše vezao za neke spojeve u vinu koji vežu SO₂. Ukupni sumporni dioksid je pao sa 90 mg/L na 85 mg/L.

Mogući razlozi smanjenja slobodnog sumpornog dioksida u ispitanim uzorcima vina su razni. Sumporni dioksid se vezao za šećere, keto spojeve ili na acetaldehid. To su najčešći spojevi na koje se veže sumporni dioksid. U vinima koja su proizvedena od zdravog grožđa više od 70% sumpornog dioksida se veže na acetaldehid. U crnim vinima sumporov dioksid vežu i antocijani, dok se na glukozu SO₂ veže samo u tragovima. U vinima koja su inficirana *Botrytisom* 89% sumpornog dioksida vežu keto spojevi. U vinima postoje određene kiseline i drugi derivati šećera, oni po nekim navodima mogu vezati znatne količine sumpornog dioksida.

U uzorcima pod rednim brojem 2. 5. i 6. je moglo doći do vezanja sumpornog dioksida i na antocijan, pigment koji daje crnom vinu boju. Dok kod uzoraka pod rednim brojem 3. i 4. nije moglo doći do takve vrste vezanja jer su to uzorci bijelih vina.

5. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenog istraživanja zaključak je da:

- Skladištenje vina u bocama ima utjecaj na koncentraciju sumpornog dioksida,
- U svim ispitanim uzorcima vina kroz godine čuvanja ili skladištenja koncentracija slobodnog i ukupnog sumpornog dioksida se promijenila.
- Koncentracija slobodnog sumpornog dioksida se smanjuje kroz godine čuvanja vina u bocama.
- Uglavnom se početna koncentracija kreće oko 40 mg/L kod svih uzoraka vina, a posljednje mjerenje pokazuje kako se rezultati kreću oko 20 mg/L.
- Iznimka je uzorak broj 5, gdje se koncentracija slobodnog sumpornog dioksida smanjila na 13 mg/L što je relativno jako nisko.
- Koncentracija ukupnog sumpornog dioksida u svih 5 uzoraka se nije mijenjala značajno kroz određeni period skladištenja (4-6 godina ovisno o sorti vina).
- Utvrđeno je da su veći gubici u crnim vinima nego u bijelim vinima.
- Mogući razlozi gubitka sumpornog dioksida iz vina su: vezanje na razne spojeve kao što su: ketospojevi, acetaldehid i šećeri. Mogućnost vezanja sumpornog dioksida na antocijan je moguća kod uzoraka 1. 4. i 5. jer su to uzorci crnih vina, dok to nije moguće kod uzoraka pod rednim brojem 2. i 3. jer su to uzorci bijelih vina.

6. POPIS LITERATURE

1. Blesić, M. (2016) *Tehnologija vina*. Sarajevo: Poljoprivredno- prehrambeni fakultet univerziteta u Sarajevu
2. 2.Grba, S. (2010) *Kvasci u biotehnološkoj proizvodnji*. Zagreb: Plejada
3. Herjavec, S. (2019) *Vinarstvo*. Zagreb: Nakladni Zavod Globus
4. Horvat, B. (2003) *Gospodarski kalendar*. Zagreb: Gospodarski list
5. Muštović, S. (1985) *Vinarstvo sa enohemijom i mikrobiologijom*. Beograd: Privredni pregled
6. Zoričić, M. (1996) *Podrumarstvo*. Zagreb: Nakladni Zavod Globus
7. Kojić, N. (2019) Djelovanje sumpornog dioksida u vinu. *Glasnik zaštite bilja*, 42 (6), str. 87-90. url: <https://hrcak.srce.hr/file/336244>
8. Kojić, N. (2021) *Utjecaj ambalaže i uvjeta skladištenja na polifenolni profil i senzorska svojstva crnih vina podregije Podunavlje*. Doktorska disertacija. Osijek: Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
9. Jakobi, I. (2015) *Proizvodnja crnih vina*. Završni rad. Osijek: Repozitorij Fakulteta agrobiotehničkih znanosti Osijek

Mrežne stranice:

1. VINO.ba url: ([vino. Ba](http://vino.ba)) [pristup: 4.8.2023.]
2. Vinogradarstvo.com, url (<https://www.vinogradarstvo.com/preporuke-i-aktualni-savjeti/aktualni-savjeti-vinarstvo/pretok-i-bistrenje-vina>) [pristup: 21.8.2023.]
3. Agroportal.hr, url (<https://www.agroportal.hr/vinogradarstvo/13085>) [pristup: 21.8.2023.]

POPIS SLIKA:

Slika 1. Grožđe sorte Pinot crni (Izvor: Autor)

Slika 2. Runjača (Izvor: Autor)

Slika 3. Preša (Izvor: Autor)

Slika 4. Pripremljeni bentonit za ulijevanje u tankove (Izvor: Autor)

Slika 5. Dodavanje bisulfitu u vino (Izvor: Autor)

Slika 6. Uređaj ENO za određivanje sumpornog dioksida u vinu (Izvor: Autor)

POPIS TABLICA:

Tablica 1. Uzorci vina

Tablica 2. Koncentracija slobodnog i ukupnog SO₂ u uzorku 1

Tablica 3. Koncentracija slobodnog i ukupnog SO₂ u uzorku 2

Tablica 4. Koncentracija slobodnog i ukupnog SO₂ u uzorku 3

Tablica 5. Koncentracija slobodnog i ukupnog SO₂ u uzorku 4

Tablica 6. Koncentracija slobodnog i ukupnog SO₂ u uzorku 5

POPIS SIMBOLA I KRATICA:

°C- stupanj celzijus

mg/L- milligram po litri

g/L- gram po litri

NTU jedinica - Nephelometric turbidity units

SO₂ sumporni dioksid

H₂SO₄ – sumporna kiselina

% - postotak

MLF- malolaktična fermentacija

IZJAVA O AUTORSTVU RADA

Ja, **Mateja Lončarević**, pod punom moralnom, materijalnom i kaznenom odgovornošću, izjavljujem da sam isključivi autor završnog/diplomskog rada pod naslovom **UTJECAJ SKLADIŠTENJA VINA U BOCAMA NA KONCENTRACIJU SUMPORNOG DIOKSIDA** te da u navedenom radu nisu na nedozvoljen način korišteni dijelovi tuđih radova.

U Požegi, 18. rujna 2023.

Mateja Lončarević

