

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA ŽIVILSTVO

Helena Hafner Urbančič

**VPLIV BELJAKOVINSKIH ČISTILNIH SREDSTEV NA TARTRATNO STABILNOST
VINA**

DIPLOMSKO DELO
Univerzitetni študij

**THE INFLUENCE OF PROTEIN FINING AGENTS ON WINE TARTRATE
STABILITY**

GRADUATION THESIS
University studies

Ljubljana, 2008

Diplomsko delo je zaključek univerzitetnega študija živilske tehnologije. Opravljeno je bilo na Biotehniški fakulteti na Oddelku za živilstvo v laboratoriju Katedre za vinarstvo in Katedre za živilsko mikrobiologijo. Del analiz je bil opravljen na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo v Ljubljani.

Študijska komisija Oddelka za živilstvo je za mentorico imenovala doc. dr. Tatjano Košmerl in za recenzenta prof. dr. Marjana Simčiča.

Mentorica: doc. dr. Tatjana Košmerl

Recenzent: prof. dr. Marjan Simčič

Komisija za zagovor in oceno:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Delo je rezultat lastnega laboratorijskega dela.

Helena Hafner Urbančič

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD Dn
DK UDK 663.256:547.96(043)=163.6
KG vino/vinski kamen/kalijev hidrogentartrat/KHT/stabilizacija vina/kristalizacija tartratov
AV HAFNER URBANČIČ, Helena
SA KOŠMERL, Tatjana (mentorica)/SIMČIČ, Marjan (recenzent)
KZ SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo
LI 2008
IN VPLIV BELJAKOVINSKIH ČISTILNIH SREDSTEV NA TARTRATNO STABILNOST VINA
TD Diplomsko delo (univerzitetni študij)
OP XII, 56 str., 3 pregl., 34 sl., 24 pril., 26 vir.
IJ sl
JI sl/en
AI Kalijev hidrogentartrat (KHT) je naravno prisotna sol v vinih. Če se želimo izogniti pojavi kristalov vinskega kamna v steklenicah, je vina potrebno stabilizirati. Namen diplomske naloge je bil ugotoviti vpliv uporabe različnih beljakovinskih čistilnih enoloških sredstev in dodatek KHT na potek izločanja kristalov vinskega kamna pri hladni stabilizaciji v rdečih vinih. Zastavljeni eksperimenti so stimulirali tehnološki proces stabilizacije vina v kletih (s hlajenjem, brez mešanja in z dodatkom različnih enoloških sredstev kot trdnih snovi). V eksperimentalni del so bili vključeni tako vzorec cvička PTP kot vzorec refoška oba letnika 2006, v katera smo dodali dve različni beljakovinski sredstvi pred hladno stabilizacijo, v zadnjem delu eksperimenta na rdeči zvrsti letnika 2007 pa smo vključili tudi dodatek KHT (4 g/L). Vzorce in vodno raztopino KHT (5,7 g/L) smo postavili na hladno (v hladilnico s temperaturo 4 °C) za tri mesece. Na začetku poskusa in nato vsak mesec smo v vzorcu vina določili osnovno fizikalno-kemijsko sestavo: vrednost pH, pufrno kapaciteto, vsebnost skupnih in titrabilnih kislin, ocenili delež kislodelujočih soli ter določili vsebnost kalijevega iona. Posebno pozornost smo posvetili videzu usedline po vsakomesečnem zaključku kristalizacijskega poskusa. Delni inhibitorni učinek beljakovinskih čistilnih sredstev na izločanje vinskega kamna je odvisen od sorte oziroma zvrsti vina. Pri dodatku KHT nismo potrdili pričakovano značilno večjega izločanja vinskega kamna; vzrok temu je bila kemijska sestava vina. Pri poskusih z vodno raztopino KHT je v nasprotju s poskusi na vinu prišlo do močnega izločanja KHT med postopkom hlajenja, v povprečju 69 % zmanjšanje kalijevega iona.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dn
DC UDC 663.256:547.96(043)=163.6
CX wines/tartrates/tartrate crystals/potassium hydrogen tartrate/KHT/tartrate crystallization
AU HAFNER URBANČIČ, Helena
AA KOŠMERL, Tatjana (supervisor)/SIMČIČ, Marjan (reviewer)
PP SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Food Science and Technology
PY 2008
TI XII, 56 p., 3 tab., 34 fig., 24 ann., 26 ref.
DT Graduation Thesis (University studies)
NO THE INFLUENCE OF PROTEIN FINING AGENTS ON WINE TARTRATE STABILITY
LA sl
AL sl/en
AB Potassium hydrogen tartrate (KHT) is a natural occurring salt in wines. To avoid the formation of KHT crystals in bottles, it is necessary to stabilize wines before bottling. The main objective of the present study was to investigate how additions of the various protein fining agents and KHT influence the KHT crystallization as a function of cold stabilization in the red wines. The experiments were simulating the technological process of the wine stabilization in the wine cellar (with refrigeration, without mixing and with additions of different enological agents as solid substances). In the experiment was involved sample cviček so as refošk both of vintages 2006 in which we added two different protein agents before cold stabilization, in sample red blend (cuvée) of vintage 2007 we were also added KHT (4 g/L). We put samples and water solution of KHT (5.7 g/L) on cool (in cold store on temperature 4 °C) for three months. In the beginning of experiment and then each month the basic physical and chemical composition of wine sample was determined: pH value, titratable and total acids, buffer capacity, acid-active salt and content of potassium ion. We devoted special attention on the appearance of sediment after each months of crystallization. Partial inhibitory effect of protein fining agents on KHT crystallization was dependent on blended (cuvée) or varietal wines. Addition of KHT didn't bring as bigger crystallization as we aspect; cause was chemical composition of wine. The experiments on water solutions showed contrary to the experiments on wines, a strong precipitation of KHT during the chilling process, in average 69 % decrease content of potassium ion.

KAZALO

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA.....	III
KEY WORDS DOCUMENTATION.....	IV
KAZALO	V
KAZALO SLIK.....	VII
KAZALO PREGLEDNIC	IX
OKRAJŠAVE IN SIMBOLI	XII
1 UVOD.....	1
1.1 DELOVNA HIPOTEZA.....	2
2 PREGLED OBJAV	3
2.1 VINSKI KAMEN	3
2.1.1 Kalijev hidrogentartrat.....	3
2.1.2 Vinska kislina.....	4
2.1.3 Kalij	6
2.1.4 Kalcijev tartrat	6
2.1.5 Kalcijev oksalat	7
2.2 RAST IN PRENASIČENJE KRISTALOV	7
2.3 PUFRNA KAPACITETA	8
2.4 DEJAVNIKI, KI VPLIVAJO NA IZLOČANJE VINSKEGA KAMNA	9
2.4.1 Vpliv temperature, alkohola in pH.....	9
2.4.2 Vpliv zaščitnih koloidov.....	11
2.4.2.1 Polifenoli	12
2.4.2.2 Beljakovine.....	13
2.4.2.3 Minerali	13
2.5 ČIŠČENJE OZIROMA LEPŠANJE VINA.....	13
2.5.1 Mehanizem delovanja in razdelitev čistilnih sredstev	13
2.5.1.1 Mehanizem delovanja	13
2.5.1.2 Razdelitev glede na izvor	14
2.5.1.3 Razdelitev glede na električni naboj	14
2.5.2 Pomen čistilnih poskusov.....	14
2.5.3 Vrste čistilnih sredstev	15
2.5.3.1 Jajčni beljak.....	15
2.5.3.2 Ribji mehur.....	16
2.5.3.3 Kazein.....	16
2.5.3.4 Želatina.....	17

2.6	POSTOPKI STABILIZACIJE VINA NA VINSKI KAMEN.....	17
2.6.1	Fizikalna stabilizacija	18
2.6.2	Hladna stabilizacija.....	18
2.6.3	Dodatek kristalov kalijevega hidrogentartrata	19
3	MATERIALI IN METODE	21
3.1	MATERIALI IN NAČRT DELA	21
3.2	METODE	22
3.2.1	Določanje vrednosti pH, pufrne kapacitete in skupnih kislin.....	22
3.2.1.1	Določanje vrednosti pH.....	23
3.2.1.2	Določanje skupnih titrabilnih kislin	23
3.2.1.3	Določanje pufrne kapacitete.....	23
3.2.2	Določanje kalija	24
3.2.3	Mikroskopiranje.....	24
3.2.4	Statistična obdelava podatkov.....	24
4	REZULTATI	25
4.1	REZULTATI DOLOČANJA VREDNOSTI pH	25
4.2	REZULTATI VSEBNOSTI TITRABILNIH IN SKUPNIH KISLIN	28
4.3	REZULTATI DOLOČANJA PUFRNE KAPACITETE.....	34
4.4	REZULTATI DOLOČANJA KISLODELUJOČIH SOLI.....	42
4.5	REZULTATI DOLOČANJA VSEBNOSTI KALIJA.....	45
5	RAZPRAVA	50
5.2	RAZPRAVA O VZORCU REFOŠKA LETNIK 2006	50
5.3	RAZPRAVA O VZORCU CVIČKA PTP LETNIK 2006	51
5.4	RAZPRAVA O VZORCU RDEČE ZVRSTI 2007.....	51
5.5	SKLEPI	52
6	POVZETEK.....	53
7	REFERENCE	54
	PRILOGE	57

KAZALO SLIK

Slika 1: Shematski prikaz porazdelitve vinske kisline v grozdni jagodi (Šikovec, 1993)	5
Slika 2: Shematski prikaz porazdelitve jabolčne kisline v grozdni jagodi (Šikovec, 1993) ...	5
Slika 3: Shematski prikaz razporeditve vinske in jabolčne kisline (Šikovec, 1993)	5
Slika 4: Disociacijske stopnje vinske kisline (Eggers, 2007)	9
Slika 5: Odvisnost relativne koncentracije disociiranih oblik vinske kisline od vrednosti pH (Veber, 2006)	10
Slika 6: Topnost vinskega kamna v vinu glede na temperaturo in količino alkohola po Pepinu-Gasquetu (Judež, 1981)	11
Slika 7: Odvisnost vrednosti pH od časa hladne stabilizacije vzorca refoška letnik 2006 ..	25
Slika 8: Odvisnost vrednosti pH od časa hladne stabilizacije vzorca cvička PTP letnik 2006.....	26
Slika 9: Odvisnost vrednosti pH od časa hladne stabilizacije vzorca rdeča zvrst letnik 2007.....	27
Slika 10: Odvisnost vsebnosti titrabilnih kislin (g/L) od časa hladne stabilizacije vzorca refoška letnik 2006	28
Slika 11: Odvisnost vsebnosti skupnih kislin (g/L) od časa hladne stabilizacije vzorca refoška letnik 2006	29
Slika 12: Odvisnost vsebnosti titrabilnih kislin (g/L) od časa hladne stabilizacije vzorca cvička PTP letnik 2006	30
Slika 13: Odvisnost vsebnosti skupnih kislin (g/L) od časa hladne stabilizacije vzorca cvička PTP letnik 2006	31
Slika 15: Odvisnost vsebnosti skupnih kislin (g/L) od časa hladne stabilizacije vzorca rdeče zvrsti letnik 2007.....	33
Slika 16: Odvisnost kislinske pufrne kapacitete (PK, mmol/L/0,5 pH) od časa hladne stabilizacije vzorca refoška letnik 2006.....	34
Slika 17: Odvisnost bazične pufrne kapacitete (PK, mmol/L/0,5 pH) od časa hladne stabilizacije vzorca refoška letnik 2006.....	35
Slika 18: Odvisnost dejanske pufrne kapacitete (PK, mmol/L/0,5 pH) od časa hladne stabilizacije vzorca refoška letnik 2006.....	35

Slika 19: Odvisnost kislinske pufrne kapacitete (PK, mmol/L/0,5 pH) od časa hladne stabilizacije vzorca cvička PTP letnik 2006.....	36
Slika 20: Odvisnost bazične pufrne kapacitete (PK, mmol/L/0,5 pH) od časa hladne stabilizacije vzorca cvička PTP letnik 2006.....	37
Slika 21: Odvisnost dejanske pufrne kapacitete (PK, mmol/L/pH) od časa hladne stabilizacije vzorca cvička PTP letnik 2006.....	38
Slika 22: Odvisnost kislinske pufrne kapacitete (PK, mmol/L/0,5 pH) od časa hladne stabilizacije vzorca rdeče zvrsti letnik 2007	39
Slika 23: Odvisnost bazične pufrne kapacitete (PK, mmol/L/0,5 pH) od časa hladne stabilizacije vzorca rdeče zvrsti letnik 2007	40
Slika 24: Odvisnost dejanske pufrne kapacitete (PK, mmol/L/pH) od časa hladne stabilizacije vzorca rdeče zvrsti letnik 2007	41
Slika 25: Odvisnost vsebnosti kislodelujočih soli (mg/L) od časa hladne stabilizacije vzorca refoška letnik 2006	42
Slika 26: Odvisnost vsebnosti kislodelujočih soli (mg/L) od časa hladne stabilizacije vzorca cvička PTP letnik 2006	43
Slika 27: Odvisnost vsebnosti kislodelujočih soli (g/L) od časa hladne stabilizacije vzorca rdeče zvrsti 2007	44
Slika 28: Odvisnost vsebnosti kalija (mg/L) od časa hladne stabilizacije vzorca refoška letnik 2006.....	45
Slika 29: Odvisnost vsebnosti kalija (mg/L) od časa hladne stabilizacije vzorca cvička PTP letnik 2006.....	46
Slika 30: Odvisnost vsebnosti kalija (mg/L) od časa hladne stabilizacije vzorca rdeče zvrsti letnik 2007.....	47
Slika 31: Posnetek usedline izločenega vinskega kamna vzorca rdeče zvrsti letnik 2007 po 30-dnevni hladni stabilizaciji (od leve proti desni: kontrola, KHT, jajčni beljak, specialne beljakovine).....	48
Slika 32: Posnetek usedline izločenega vinskega kamna vzorca rdeče zvrsti letnik 2007 po 60-dnevni hladni stabilizaciji (od leve proti desni: kontrola, KHT, jajčni beljak, specialne beljakovine).....	48
Slika 33: Posnetek usedline izločenega vinskega kamna vzorca rdeče zvrsti letnik 2007 po 90-dnevni hladni stabilizaciji (od leve proti desni: kontrola, KHT, jajčni beljak, specialne beljakovine).....	49
Slika 34: Posnetek usedline izločenega vinskega kamna vzorca rdeče zvrsti letnik 2007 (od leve proti desni: kontrola, KHT, jajčni beljak, specialne beljakovine)	49

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Testi za razlikovanje med kristali KHT in CaT	7
Preglednica 2: Stopnje zmrzovanja vina glede na alkohol po Pepinu-Gasquetu (Judež, 1981)	10
Preglednica 3: Vpliv dodatka kristalov KHT (velikost 40 µm) na koncentracijo vinske kisline (g/L), kalijevega iona (mg/L) in na koncentracijski produkt ($CP \cdot 10^{-5}$) pri temperaturi 0 °C	20

_Toc193275875

KAZALO PRILOG

Priloga A: Vrednosti pH, vsebnosti titrabilnih in skupnih kislin (g/L), dejanske pufrne kapacitete (mmol/L/pH), vsebnosti kislodelujočih soli (g/L) in kalija (mg/L) treh vzorcev refoška letnik 2006 v odvisnosti od časa hladne stabilizacije pri temperaturi 4 °C	58
Priloga B: Vrednosti pH, vsebnosti titrabilnih in skupnih kislin (g/L), dejanske pufrne kapacitete (mmol/L/pH), vsebnosti kislodelujočih soli (g/L) in kalija (mg/L) treh vzorcev cvička PTP letnik 2006 v odvisnosti od časa hladne stabilizacije pri temperaturi 4 °C	59
Priloga C: Vrednosti pH, vsebnosti titrabilnih in skupnih kislin (g/L), dejanske pufrne kapacitete (mmol/L/pH), vsebnosti kislodelujočih soli (g/L) in kalija (mg/L) štirih vzorcev rdeče zvrsti letnik 2007 v odvisnosti od časa hladne stabilizacije pri temperaturi 4 °C	60
Priloga D ₁ : Mikroskopska posnetka usedline vzorca cvička PTP (kontrola) ob prvem vzorčenju (po 30 dneh); 400 x – povečava.....	61
Priloga D ₂ : Mikroskopska posnetka usedline vzorca cvička PTP (kontrola) ob drugem vzorčenju (po 60 dneh); 400 x – povečava.....	61
Priloga D ₃ : Mikroskopska posnetka usedline vzorca cvička PTP (kontrola) ob tretjem vzorčenju (po 90 dneh); 100 x – povečava (levo), 400 x – povečava (desno)	61
Priloga D ₄ : Mikroskopska posnetka usedline vzorca cvička PTP z dodatkom jajčnega beljaka ob prvem vzorčenju (po 30 dneh); 400 x – povečava	62
Priloga D ₅ : Mikroskopska posnetka usedline vzorca cvička PTP z dodatkom jajčnega beljaka ob drugem vzorčenju (po 60 dneh); 100 x – povečava (levo), 400 x – povečava (desno)	62
Priloga D ₆ : Mikroskopska posnetka usedline vzorca cvička PTP z dodatkom jajčnega beljaka ob tretjem vzorčenju (po 90 dneh); 100 x – povečava (levo), 400 x – povečava (desno)	62
Priloga D ₇ : Mikroskopska posnetka usedline vzorca cvička PTP z dodatkom specialnih beljakovin ob prvem vzorčenju (po 30 dneh); 400 x – povečava.....	63
Priloga D ₈ : Mikroskopska posnetka usedline vzorca cvička PTP z dodatkom specialnih beljakovin ob drugem vzorčenju (po 60 dneh); 100 x – povečava (levo), 400 x – povečava (desno)	63
Priloga D ₉ : Mikroskopska posnetka usedline vzorca cvička PTP z dodatkom specialnih beljakovin ob tretjem vzorčenju (po 90 dneh); 100 x – povečava (levo), 400 x – povečava (desno)	63
Priloga E ₁ : Mikroskopska posnetka usedline kontrolnega vzorca rdeče zvrsti 2007 ob prvem vzorčenju (po 30 dneh); 100 x – povečava (levo), 400 x – povečava (desno)	64
Priloga E ₂ : Mikroskopska posnetka usedline kontrolnega vzorca rdeče zvrsti letnik 2007 ob drugem vzorčenju (po 60 dneh); 100 x – povečava (levo), 400 x – povečava (desno)	64
Priloga E ₃ : Mikroskopska posnetka usedline kontrolnega vzorca rdeče zvrsti letnik 2007 ob tretjem vzorčenju (po 90 dneh); 100 x – povečava (levo), 400 x – povečava (desno)	64
Priloga E ₄ : Mikroskopska posnetka usedline vzorca rdeče zvrsti letnik 2007 z dodatkom jajčnega beljaka ob prvem vzorčenju (po 30 dneh); 100 x – povečava (levo), 400 x – povečava (desno)	65
Priloga E ₅ : Mikroskopska posnetka usedline vzorca rdeče zvrsti letnik 2007 z dodatkom jajčnega beljaka ob drugem vzorčenju (po 60 dneh); 100 x – povečava (levo), 400 x – povečava (desno)	65
Priloga E ₆ : Mikroskopska posnetka usedline vzorca rdeče zvrsti letnik 2007 z dodatkom jajčnega beljaka ob tretjem vzorčenju (po 90 dneh); 100 x – povečava (levo), 400 x – povečava (desno)	65
Priloga E ₇ : Mikroskopska posnetka usedline vzorca rdeče zvrsti letnik 2007 z dodatkom specialnih beljakovin ob prvem vzorčenju (po 30 dneh); 100 x – povečava (levo), 400 x – povečava (desno)	66

Priloga E ₈ : Mikroskopska posnetka usedline vzorca rdeče zvrsti letnik 2007 z dodatkom specialnih beljakovin ob drugem vzorčenju (po 60 dneh): 100 x – povečava (levo), 400 x – povečava (desno)	66
Priloga E ₉ : Mikroskopska posnetka usedline vzorca rdeče zvrsti letnik 2007 z dodatkom specialnih beljakovin ob tretjem vzorčenju (po 90 dneh): 100 x – povečava (levo), 400 x – povečava (desno)	66
Priloga E ₁₀ : Mikroskopska posnetka usedline vzorca rdeče zvrsti letnik 2007 z dodatkom KHT ob prvem vzorčenju (po 30 dneh); 100 x – povečava (levo), 400 x – povečava (desno)	67
Priloga E ₁₁ : Mikroskopska posnetka usedline vzorca rdeče zvrsti letnik 2007 z dodatkom KHT ob drugem vzorčenju (po 60 dneh); 100 x – povečava (levo), 400 x – povečava (desno)	67
Priloga E ₁₂ : Mikroskopska posnetka usedline vzorca rdeče zvrsti letnik 2007 z dodatkom KHT ob tretjem vzorčenju (po 60 dneh); 100 x – povečava (levo), 400 x – povečava (desno)	67

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

β – pufna kapaciteta

CaT – kalcijev hidrogentartrat

HT⁻ – hidrogentartratni ioni

KHT – kalijev hidrogentartrat

konc. – koncentracijaž

S – stopnja prenasíčenja

SK – skupne kisline

TK – titrabilne kisline

1 UVOD

Izločanje kristalov v stekleničenim vinu najbolj vpliva na zaznavo potrošnikov. Že nekaj izločenih kristalov pri posameznikih povzroči pretirano zaskrbljenost ali vsaj napačno razlago. Zaradi omenjenih dejstev je pomemben trud in strošek vinarjev, da preprečijo tvorbo in izločanje kristaliničnega sedimenta v stekleničenem vinu.

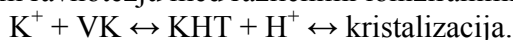
Stabilizacijo vina dosežemo:

- s predhodno pospešeno kristalizacijo in odstranitvijo kristalov pred stekleničenjem;
- z odložitvijo ali inhibicijo (zadrževanjem) kristalizacije za določen čas.

Po stiskanju grozdja je običajno grozdni sok ali mošt prenasičen s kalijevim hidrogentartratom (KHT). Z naraščajočo koncentracijo alkohola med alkoholnim vrenjem se zmanjšuje topnost KHT, kar povzroči najprej počasno izločanje, po določenem času pa se obseg spontanega izločanja bistveno poveča. Nizke temperature pospešijo izločanje KHT, medtem ko hitro stekleničenje mladih vin ta proces le oteži in poslabša. Kjer sta spontano izločanje in sedimentacija nezadostna, je potrebno hlajenje za doseg hitre in zadovoljive tartratne stabilnosti.

Obseg in hitrost kristalizacije KHT sta neposredno odvisni od stopnje prenasičenja, dodatno pa lahko tudi zaščitni koloidi, npr. manoproteini kvasovk, preprečujejo kristalizacijo. Običajno je prisotnost zaščitnih koloidov negativna, zlasti v primeru, ko se v stekleničenih vinih zaradi njihovega izločanja sprostijo tartrati, ki lahko kristalizirajo. To velja za večino zaščitnih koloidov, ne pa za manoproteine, ki pozitivno prispevajo k tartratni stabilnosti stekleničenih vin. Izvor teh manoproteinov so celične stene mrtvih ali odmirajočih kvasnih celic, ki jih sprostijo med t.im. zorenjem vina na drožeh. Intenzivna raziskovanja še potekajo na dodatku encimsko obdelanih preparatov celičnih sten kvasovk, ki naj bi omogočila tartratno stabilnost brez običajne hladne stabilizacije ali druge obdelave.

KHT se nahaja v dinamičnem ravnotežju med različnimi ioniziranimi oblikami in solmi:



V pogojih prenasičenja se tvorijo kristali in navsezadnje dosežemo kritično maso, ki povzroči sedimentacijo. Kristalizacija se nadaljuje, dokler ni doseženo ravnotežje. Če je potekla kristalizacija v zadostni meri in so se kristali spontano odstranili s sedimentacijo, pravimo, da je tartratna stabilnost dosežena. Ker s hlajenjem zmanjšamo topnost, s tem dejansko pospešimo kristalizacijo.

Naelektreni delci v vinu lahko ovirajo začetek kristalizacije in nadaljnjo rast kristalov. Npr. pozitivno naelektreni kristali KHT privlačijo na svojo površino negativno naelektrene koloide, kar blokira rast kristalov. Kristali, v katerih je več kalijevih ionov kot hidrogentartratih ionov (to določa o električnem naboju kristalu), težijo k hitrejši rasti. Nenazadnje je rast kristalov preprečena tudi z vezavo KHT na pozitivno naelektrene beljakovine, zaradi česar se zmanjša vsebnost hidrogentartratih ionov (HT^-) in s tem posledično obseg kristalizacije. Znano je, da tako kalijevi ioni kot hidrogentartratni ioni (HT^-) reagirajo s tanini. Zato je večja verjetnost, da je

začetek kristalizacije poznejši v rdečih vinih v primerjavi z belimi vini. Prav tako je vezava kalija na sulfite vzrok nepopolne kristalizacije.

Namen diplomske naloge je bil ugotoviti vpliv uporabe različnih beljakovinskih čistilnih sredstev na potek izločanja kristalov vinskega kamna pri hladni stabilizaciji v rdečih vinih. V tehnološki shemi pridelave, predvsem donegovanja vina, pa se pogosto uporabljajo tudi beljakovinska čistilna sredstva z namenom, da odstranimo predvsem negativno naelektrene fenolne spojine, ki vplivajo negativno na okus vina (grenkobo in trpkost). Zastavljeni eksperimenti so stimulirali tehnološki proces stabilizacije vina v kletah (s hlajenjem, brez mešanja in z dodatkom različnih enoloških sredstev kot trdnih snovi).

1.1 DELOVNA HIPOTEZA

V vinih se je z izločanjem vinskega kamna zmanjšala koncentracija titrabilnih in skupnih kislin, kalija in pepela, povečala pa vrednost pH. Tartratna stabilnost vin je odvisna od sorte ali zvrsti, njihove izhodiščne kemijske sestave ter letnika trgatve (2006 in 2007). Uporabljena čistilna sredstva inhibitorno vplivajo na kristalizacijo tartrata.

2 PREGLED OBJAV

2.1 VINSKI KAMEN

Vinski kamen je kislina kalijeva in kalcijeva sol vinske kisline. Prisoten je v vsakem vinu. Izloča se v koloidni obliki že med potekom alkoholne fermentacije rdeče drozge, še posebej v večjem obsegu v primeru burne fermentacije pri višji temperaturi (Šikovec, 1993).

Vinski kamen se izloča ves čas med dozorevanjem vina in celo v steklenicah. Izloča se iz naslednjih vzrokov:

- ker se količina alkohola med fermentacijo poveča, pa je vinski kamen manj topen v alkoholu kot v vodi oziroma manj topen v vinu kot v moštu,
- ker se po fermentaciji temperatura zmanjša, je topnost kamna pri taki temperaturi manjša,
- ker se pri jabolčno-mlečnokislinski fermentaciji (biološkem razkisu) zmanjša kislost vina, se zmanjša tudi topnost vinskega kamna (Judež, 1981).

Na žalost je vinski kamen nagnjen k tvorbi prenasočene raztopine. Zaradi naglih temperaturnih sprememb, stresanja med stekleničenjem ali prevozom itn., se vinski kamen izloči v obliki kristalov naknadno v steklenici, če nismo prej stabilizirali vina na vinski kamen. Zaradi izločanja soli vinske kisline iz mošta ali vina se lahko zniža kislost, ki pogosto dosega 2 do 3 g/L in sicer: 1 g izločenega primarnega KHT iz vina zniža kislost za 0,4 g/L (Šikovec, 1993). Izločanje kristalov soli vinske kisline ali tartratov v vinu je odvisno od številnih dejavnikov, zlasti od: vsebnosti kalija in vinske kisline, koncentracije alkohola, pH, prisotnosti inhibitorjev (zaščitni koloidi), vsebnosti sladkorja prostega ekstrakta, notranjega ravnotežja in zunanjih vplivov, kot so temperatura, UV svetloba in tresenje (Rodež, 1983).

Možnost stabilizacije vina na vinski kamen je več, a med njimi so najpogostejše v uporabi fizikalne metode, kot so stabilizacija s hlajenjem, uporaba ionskih izmenjevalcev, obratna osmoza in membranska elektrodializa. Kemijske tehnike se poslužujejo dodatka zaščitnih koloidov, metavinske kisline in karboksimetilceluloze, a jih uporabljajo redkeje, saj se časa stabilnosti ne da vnaprej napovedati, poleg tega je vprašljiv predvsem poseg v kemijsko sestavo vina (Bolčina, 2002).

2.1.1 Kalijev hidrogentartrat

Največji delež vinskega kamna predstavlja kalijev hidrogentartrat, ki nastane z nevtralizacijo karboksilne kisline z molekulo kalija (Bolčina, 2002). Kalijev hidrogentartrat se začne tvoriti v času zorenja grozdja, ko trta črpa kalij iz zemlje v grozdne jagode. Med zorenjem se količina nedisodirane vinske kisline zmanjšuje na račun nastanka mono- in dikalijevih soli. Na količino tartratov vplivajo lega, vinogradniška praksa, in stopnja zrelosti grozdja. Količina kalija, ki ga vinska trta črpa iz zemlje, je odvisna od koreninskega sistema, tipa zemlje, namakanja idr. Vsebnost kalija in tartratov se torej razlikujejo glede na sorto, klimo, regijo, vinogradniško prakso. Posledica tega so različne vsebnosti kalijevega hidrogentartrata v vinih in s tem tudi možnost izločanja slabo topnega KHT v alkoholnih raztopinah. Topnost KHT je prvenstveno

odvisna od stopnje alkohola, pH, temperature vina ter interaktivnih učinkov kationov in anionov v raztopini (Zoecklein, 2002). Glavni dejavnik, ki vpliva na topnost KHT, je vsebnost kalijevega in hidrogentartrata iona. Do izločanja soli pride, ko produkt molarne koncentracije teh ionov preseže vrednost topnostnega produkta, to je v primeru prenasajenja raztopine in poteka vse dokler ti dve vrednosti nista izenačeni. Takrat je dosežena stabilnost vina (Bolčina, 2002). V vinih se z izpadanjem vinskega kamna zmanjša koncentracija skupnih kislin, kalija in pepela (Bavčar, 2006).

Na stabilnost KHT v vinu vpliva več dejavnikov (Bavčar, 2006):

- z naraščanjem alkohola med fermentacijo se njegova topnost zmanjšuje in pospeši izločanje,
- izloča se spontano v daljšem časovnem obdobju,
- uspešnejše spontano izločanje je pri nižjih temperaturah prostorov oziroma kleti, dodatno hlajenje pospeši kristalizacijo,
- prisotni koloidi lahko preprečijo kristalizacijo in s tem izpad kristalov. Izjema so manoproteini, ki so predvsem posledica ležanja vin na kvasovkah, in izkazujejo pozitivne lastnosti za stabilizacijo na tartrate.

Med rastjo se kristali KHT združujejo v večje skupke, ki se nabirajo na stenah vinske posode. Pod mikroskopom jih vidimo kot neenotna telesa, s hrapavimi površinami in neravnimi robovi. So delno prosojni, manjši so belo obarvani, večji pa rjavkasti (Rodež, 1983).

2.1.2 Vinska kislina

Vinska kislina je značilna za grozdje, ker je v drugem sadju ni; je pomembna sestavina mošta dobrih vinskih letin nasproti jabolčni kislini, ki gospodari v slabih vinskih letinah, kadar grozdje ni popolnoma zrelo. Od soli vinske kisline je najpomembnejši vinski kamen. Delno je vezana tudi na kalcij in magnezij (Judež, 1981).

Vinska kislina se nahaja v vseh delih vinske trte v obliki D-vinske kisline. Med vinsko in jabolčno kislino obstaja določeno razmerje, ki ni stalno, ker je odvisno od višine temperature in količine padavin med razvojem in dozorevanjem jagod. Če pa se pojavi na grozdu siva plesen, se lahko zmanjšata tako vinska kot jabolčna, ker plesen vrste *Botrytis cinerea* porabi za svoj micelij dva- do trikrat več vinske kisline kot jabolčne. Količina vinske kisline pa je odvisna od sorte, klimatskih pogojev, stopnje zrelosti, idr. (Šikovec, 1993).

Med razvojem in dozorevanjem jagod prehaja prvotno prosta vinska kislina z dotokom v vodi raztopljenih alkalij iz tal prek koreninskega sistema v grozdno jagodo že v obliki njenih soli: kot primarni kalijev hidrogentartrat (kisli), sekundarni kalijev tartrat (nevtralni), primarni in sekundarni kalcijev tartrat. Med njimi sta najmanj topna primarni kalijev hidrogentartrat in sekundarni kalcijev tartrat, ki se kasneje v vinu izločata v obliki vinskega kamna (Šikovec, 1993). Vinska kislina se v grozdu in vinu pojavlja v treh ionizacijskih oblikah (Narciso in sod., 2005):

- v nedisociirani obliki (H_2T),
- disociirana kot hidrogentartrati ion (HT^-),
- disociirana kot tartrati ion (T^{2-}).

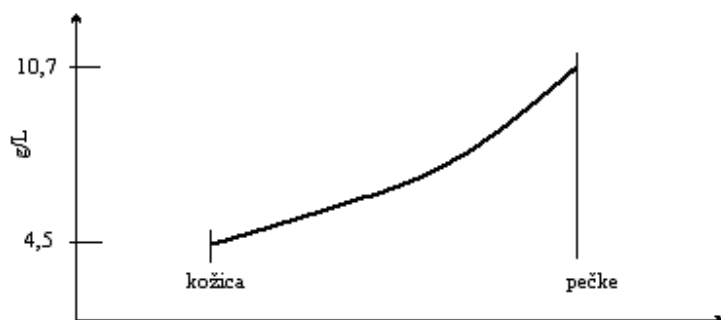
Med posameznimi vini je razmerje vsebnosti teh treh oblik zelo različno, saj je odvisno od temperature, vrednosti pH, ionske moči, idr. (Zoecklein, 2002).



Slika 1: Shematski prikaz porazdelitve vinske kisline v grozdni jagodi (Šikovec, 1993)



Slika 2: Shematski prikaz porazdelitve jabolčne kisline v grozdni jagodi (Šikovec, 1993)



Slika 3: Shematski prikaz razporeditve vinske in jabolčne kisline (Šikovec, 1993)

V jagodnem mesu je koncentracija vinske kisline največja v osrednji coni (slika 2), medtem ko je največ jabolčne kisline v centralni coni (slika 3), narašča v notranji in se zmanjšuje v zunanji del (Šikovec, 1993).

V treh conah jagodnega mesa je bila ugotovljena koncentracija vinske kisline naslednja (Šikovec, 1993):

- 13,47 g/L v notranji coni (ob pečkih),
- 8,72 g/L v osrednji coni in
- 4,59 g/L v zunanji coni (ob jagodni kožici).

Nihanja kislin so zelo velika, prosta kislina lahko variira od en- do trikrat, prav tako razmerja med posameznimi kislinami, to pa je odvisno zlasti od stopnje zrelosti jagod (Šikovec, 1993).

2.1.3 Kalij

Kalija je med vsemi minerali v vinu največ, najmanj 40 % vseh mineralnih snovi odpade na kalij (Šikovec, 1996). Njegova koncentracija pada sorazmerno z rastjo alkohola in z zmrzovanjem. Na splošno je večji delež kalija v rdečih kot v belih vinih. Posebno bogata s kalijem so vina, proizvedena na vulkanskih tleh (Simčič, 1987).

Kalij skupaj z natrijem in klorom uravnava normalne fizikalno-kemijske procese v organizmu. Vzporedno z zadostno količino kisika je kalij neobhodno potreben za normalno delovanje srčne mišice, živčevja in žlez. Dnevna potreba organizma po kaliju je 2 do 3 g, kar se lahko pokrije v veliki meri z vinom (0,45 do 1,35 g/L). Mlado in rdeče vino lahko vsebuje tudi 4 do 5 g/L kalija (Šikovec, 1996).

2.1.4 Kalcijev tartrat

Izločanje kalcijevega tartrata (CaT) nam lahko povzroči večje težave, je pa na srečo izredno redko. Nastane kot posledica prekomerne uporabe kalcijevega karbonata pri kemijskem razkisu, stika s cementnimi stenami vinskih posod zaradi poškodbe obloge, uporabe filtrirnih naplavin in čistilnih sredstev. Znan je tudi vpliv organskih kislin (Bavčar, 2006). V primerjavi s KHT je njegova topnost bistveno manjša (v vodi pri 20 °C znaša le 0,315 g/L) in temperaturno skoraj neodvisna, tako da si s postopkom stabilizacije s hlajenjem ne moremo kaj dosti pomagati (Veber, 2006). Kristali kalcijevega tartrata rastejo najhitreje pri temperaturah med 5 in 10 °C. Njihovo rast lahko omejijo tudi koloidi, kot so proteini in tanini. Spontano izločanje lahko traja nekaj mesecev. Dokazano je pospešeno izločanje ob razkisu s kalcijevim karbonatom in istočasnim dodajanjem kalcijevega tartrata, ki deluje kot osnova za gradnjo večjih kristalov. V primeru, da koloidi preprečijo rast kristalom tartrata, jih poskušamo odstraniti z uporabo čistil (Bavčar, 2006). Na hitrejše izločanje kristalov vplivata večja koncentracija etanola (znižanje topnostnega produkta) in povišana vrednost pH. Velik vpliv na CaT ima jabolčna kislina, ki tvori s kalcijem dvakrat bolj topen kalcijev malat. Prav tako pripomore k hitrejši kristalizaciji jabolčno-mlečnokislinska fermentacija. K večji topnosti CaT pripomorejo aminokisline, med katerimi imata največji učinek arginin in prolin (Veber, 2006).

Topnost različnih izomer kalcijevega tartrata (Cambitzi, 1947):

- desnosučni kalcijev tartrat	0,023 g/100 mL
- levosučni kalcijev tartrat	0,025 g/100 mL
- grozdni kalcijev tartrat	0,003 g/100 mL

Tipične oblike kristalov kalcijevega tartrata lahko dobimo tudi tako, da vinu dodamo vinsko kislino. Takšni kristali so podobni kristalom, ki jih dobimo po naravni poti s staranjem vina (Cambitzi, 1974).

Kristali kalcijevega tartrata se optično ločijo od kristalov kalijevega hidrogentartrata. Pod mikroskopom jih vidimo kot velika prozorna romboidna telesa z gladkimi površinami in ravnimi ter ostro začrtanimi robovi. Se ne združujejo, ampak rastejo v večje prosojne kristale (Veber, 2006).

Preglednica 1: Testi za razlikovanje med kristali KHT in CaT

Test	KHT	CaT
Dodatek H ₂ SO ₄	Raztapljanje kristalov	Snežno bela barva kristalov
Spiranje z vodo	Kiselkast okus	Brez okusa
Plamenska reakcija	Vijoličast plamen	Oranžno rdeč plamen

2.1.5 Kalcijev oksalat

Izjemoma se po stekleničenju pojavijo tudi kristali kalcijevega oksalata. S staranjem vin se povečuje oksidacijsko-redukcijski potencial in razpade kompleks med oksalno kislino, ki izvira iz grozdja, in železovimi ioni. Prosta oksalna kislina se veže s kalcijem, kar tvori kristale kalcijevega oksalata. Načrtno oksalne kisline ne odstranjujemo, raje se izogibamo večjim koncentracijam kalcija (Bavčar, 2006).

2.2 RAST KRISTALOV IN PRENASIČENJE

Proces kristalizacije se odvija v treh stopnjah (Košmerl in sod., 2003):

- nukleacija – nastanek jeder,
- rast kristalov,
- sekundarne spremembe, ki so posledica aglomeracije, staranja kristalov in rekristalizacije.

Poznanih je več vrst nukleacije. Spontana ali primarna nukleacija se pojavlja v raztopini, prenasičeni s KHT, kjer so razlog za začetek kalijeve in hidrogentartratni ioni. Vzrok za sekundarno nukleacijo so lahko delci KHT – homogena nukleacija, ali kristali tujega izvora, ki le pospešijo začetek kristalizacije KHT – heterogena nukleacija (Dunsford in Boulton, 1981).

Takoj po nastanku prvih nukleusov se prične rast kristalov, ki poteka v dveh stopnjah. V prvi stopnji gre za prehod (difuzijo) delcev iz raztopine na površino nukleusov, pri čemer morajo delci preiti mirujočo plast tekočine ob površini nukleusa. Stopnja prehoda je linearno odvisna od difuzijskega koeficienta (**D**), površine kristala (**A**) in stopnje prenasatja (**C – C***) in obratno sorazmerna od debeline plasti tekočine ob površini (**δ**) – (Dunsford in Boulton, 1981):

$$-\frac{d(s)}{dt} = k_d \times \frac{D \times A \times (C - C^*)}{\delta} \quad \dots(1)$$

V drugi stopnji gre predvsem za integracijo delcev na površino kristala. Po transportu delcev na površino se ne vključijo takoj v mrežo kristala, ampak se še nekaj časa prosto gibljejo po površini, vse dokler ne pride do aktivne rasti kristala – (Dunsford in Boulton, 1981):

$$-\frac{d(s)}{dt} = k_s \times A \times (C - C^*)^n \quad \dots(2)$$

kjer pomenita k_s koeficient površinske integracije in n red reakcije na površini kristala, katerega vrednost se giblje od 2 do 5.

Kristalizacija je odvisna od več dejavnikov, in sicer od (Zoecklein, 2002):

- koncentracije soli in ostalih komponent, ki so lahko vključene v kristalizacijsko ravnovesje,
- prisotnosti kristalizacijskih jeder, na katerih se nadaljuje rast kristalov,
- prisotnosti inhibitorjev rasti kristalov.

Na splošno je potrebna določena stopnja prenasíčenja, da se lahko začnejo tvoriti jedra. Čim se enkrat pojavi tvorba jeder, bo prišlo do nadaljnje rasti kristalov in posledično do izločanja vinskega kamna. Med alkoholno fermentacijo KHT postaja vse bolj netopen, kar vodi v prenasíčenje. Zato se stabilnost na vinski kamen lahko večkrat doseže po naravni poti (Zoecklein, 2002).

Na podlagi izračunane količine KHT v vinu in količine KHT v prenasíčenju pri dani temperaturi izračunamo stopnjo prenasíčenja, ki je bistvena za potek kristalizacije:

Relativno prenasíčenje (Košmerl in Francetič, 2002):

$$\delta = \frac{c - c_0}{c_0} \quad \dots(3)$$

Stopnja prenasíčenja (Košmerl in Francetič, 2002):

$$S = \frac{c}{c_0} \quad \dots(4)$$

V relacijah (3) in (4) pomenita c trenutno izmerjeno molsko koncentracijo (mol/L) in c_0 ravnotežno molsko koncentracijo (mol/L).

2.3 PUFRNA KAPACITETA

Pufrna kapaciteta povečuje fizikalno-kemijsko in mikrobiološko stabilnost vina. Definiramo jo kot množino H_3O^+ ali OH^- ionov, ki jih moramo dodati enemu litru vzorca, da se njegova vrednost pH spremeni za eno enoto. Opiše nam lastnost vina ali mošta kako se njegova vrednost pH ob dodatku kisline ali baze spremeni in jo lahko ocenimo na osnovi vsebnosti posameznih kislin in konstante disociacije posamezne kisline. Definiramo jo z relacijo (5) (Ribéreau-Gayon in sod., 2000):

$$\beta = \frac{\Delta B}{\Delta pH} = 2,303 \times \frac{[HA] \times [A^-]}{[HA] + [A^-]} \quad \dots(5)$$

V relaciji (5) pomenijo β pufrno kapaciteto, ΔpH spremembo vrednosti pH zaradi dodatka močne baze (ΔB), $[HA]$ koncentracijo kisline in $[A^-]$ koncentracijo aniona kisline.

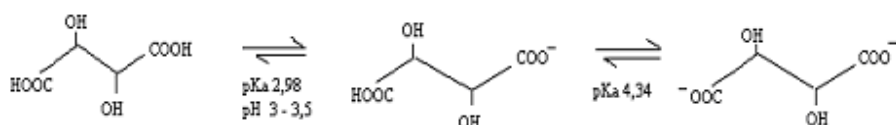
Podatek o pufrni kapaciteti je nujno potreben pri razkisu ali dokisu vina, da se izognemo nepotrebnim ekstremnim vrednostim pH. V primerjavi z moštom ima vino višjo vrednost pH, zato se raje poslužujemo posegov glede kislin šele v vinu. Dodatek vinske kisline poveča pufrno kapaciteto, tako lahko pričakujemo, da se bo le-ta med stabilizacijo vina na vinski kamen zmanjšala (Ribéreau-Gayon in sod., 2000).

2.4 DEJAVNIKI, KI VPLIVAJO NA IZLOČANJE VINSKEGA KAMNA

2.4.1 Vpliv temperature, alkohola in pH

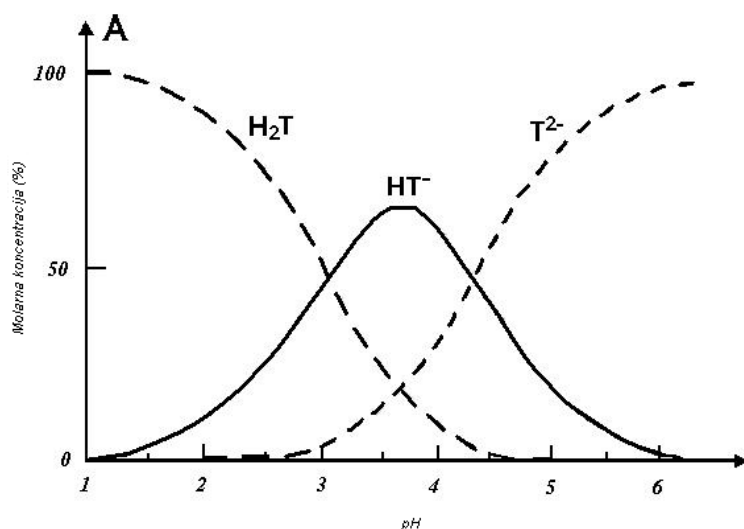
Topnost KHT je v glavnem odvisna od količine alkohola, temperature in pH vrednosti. KHT je topen v grozdnem soku, ko pa med fermentacijo nastaja alkohol, se topnost zmanjšuje in zvišuje se prenasitčenost raztopine s KHT (Eggers, 2007).

Različne disociacijske stopnje vinske kisline so v vinu v stalnem ravnotežju:



Slika 4: Disociacijske stopnje vinske kisline (Eggers, 2007)





Slika 5: Odvisnost relativne koncentracije disociiranih oblik vinske kisline od vrednosti pH (Veber, 2006)

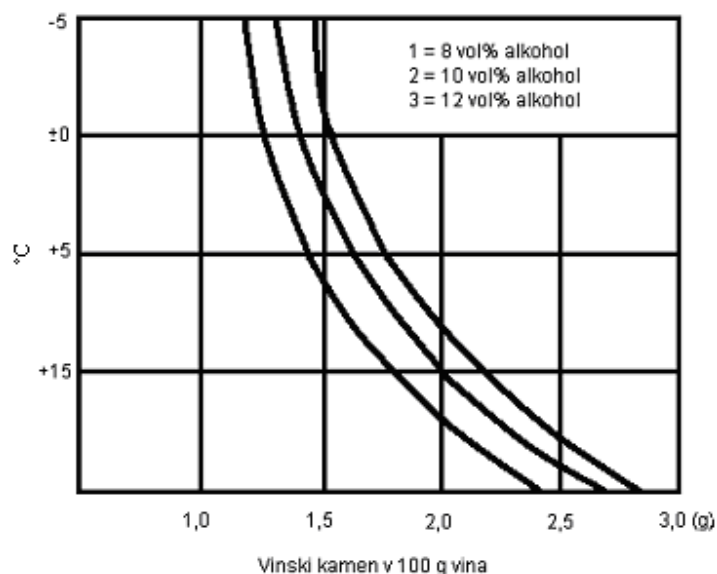
Pri vrednosti pH 3,7 je količina hidrogentartratega iona v vinu največja (zgornja slika), kar pomeni, da bo pri tem pH topnost KHT najmanjša in izločanje kristalov najučinkovitejše (Veber, 2006).

Topnost KHT v vodi pri 20 °C je 4,92 g/L, nad to vrednostjo sledi izločanje kristalov. Prisotnost alkohola to vrednost še zmanjša, npr.: v 12,5 vol.% alkoholni raztopini pade topnost KHT na 2,7 g/L (Veber, 2006).

Vinski kamen se včasih počasi izloča tudi s hlajenjem, vendar navadno hlajenje ne zadošča. Da pospešimo izločanje vinskega kamna, moramo vino ohladiti do zmrzišča in tako ohlajevati vsaj pet dni. Za hlajenje potrebna temperatura je odvisna od sestave vina, posebno od alkohola, ekstrakta in sladkorja. Čim več ima vino alkohola, tem bolj moramo hladiti. Izogibati se moramo nastajanju ledu (Judež, 1981).

Preglednica 2: Stopnje zmrzovanja vina glede na alkohol po Pepinu-Gasquetu (Judež, 1981)

Alkohol (vol. %)	9	10	11	12	13	15	20
Temperatura okolice (°C)	-3,7	-4,2	-4,7	-5,2	-5,7	-6,0	-10,0



Slika 6: Topnost vinskega kamna v vinu glede na temperaturo in količino alkohola po Pepinu-Gasquetu (Judež, 1981)

Zanimiv vpliv na izločanje KHT ima uporaba visoke temperature, ki se je včasih uporabljala kot postopek pasterizacije in za odpravljanje beljakovinske motnosti. V vinu, ki je podvrženo tako visokim temperaturam, pri ponovnem ohlajanju na 0 °C ne pride do kristalizacije. Razlog za ta pojav je popolno raztapljanje mikrokristalov pri tako visokih temperaturah in zaradi manjkajoče indukcijske faze je potek kristalizacije nemogoč. Takoj ko v takšno vino dodamo drobno zmlete kristale KHT poteče kristalizacija, saj na ta način preskočimo indukcijsko fazo formacije jeder (Veber, 2006).

2.4.2 Vpliv zaščitnih koloidov

Koloidi so delci oziroma molekule velikosti 10^{-9} - 10^{-6} m in so lahko hidrofilnega ali hidrofobnega značaja. Med slednje štejemo agregate molekul kristalinične strukture, barvne koloidne spojine, usedlino ali sediment, ki lahko zaradi svoje nestabilnosti pomembno vplivajo na kristalizacijo (Veber, 2006).

Na količino koloidov v moštu ali vinu odločilno vplivajo zdravstveno stanje grozdja, stopnja mehaničnih poškodb grozdja pred predelavo in tlaki, s katerimi stiskamo grozdje. Razpon v količini koloidov v vinu je velik od 0,3 do 2 g/L (Šikovec, 1993). Koloidi, ki jih odstranimo iz vina, so lahko naravni inhibitorji izločanja vinskega kamna. Veliko vlogo na izločanje vinskega kamna imajo polisaharidi (Gonçalves in sod., 2001).

Zaviralni dejavniki, ki se vežejo s tartrati v komplekse, lahko močno vplivajo na izločanje kristalov vinskega kamna. Vino je lahko prenasičeno s KHT, vendar ne bo prišlo do izločanja, ker je določen delež tartratnih in kalijevih ionov vezan na komponente vina. Kovine, sulfati, beljakovine, gume, polifenoli idr. lahko tvorijo komplekse s prosto vinsko kislino in kalijevimi

ioni ter s tem zavirajo tvorbo KHT. Ti kompleksi se večinoma oblikujejo med vinsko kislino in polifenoli v rdečem vinu ter vinsko kislino in beljakovinami v belem vinu (Zoecklein, 1988).

Citirano po Zoecklein-u (1988) so Pione in Berg (1965) in Balakian ter Berg (1968) opozorili na pomembnost koloidov pri izločanju vinskega kamna. Domnevajo, da pektini in polisaharidi, kot je glukan v botritiziranih vinih, zavirajo kristalizacijo. Te komponente se absorbirajo na površino kristalov in na ta način preprečujejo nadaljnjo rast kristalov (Zoecklein, 1988). Pozitivno naelektreni kristali hidrogentartrata se vežejo z negativno naelektrenimi koloidi (Bavčar, 2006). Študija na belih nemških vinih, ni mogla potrditi dejstva, da gumiarabika in želatina inhibitorno učinkujeta na kristalizacijo.

Občasno se vinarji odločajo za dodatek zaviralnih komponent v vino z namenom zaviranja kristalizacije in izločanja vinskega kamna. Teoretično lahko pravi inhibitor v ustreznih količinah nadomesti fizikalne postopke stabilizacije vina (Zoecklein, 1988).

Z grobimi obdelavami, kot je tangencialna mikrofiltracija, povzročimo spremembe koloidne sestave vina, kar vodi v večjo nestabilnost. Koncentracija naravno prisotnih zaščitnih koloidov in njihov vpliv v vinih je različen. Njihova količina je odvisna od tehnoloških postopkov med predelavo grozdja in pridelavo vina. Postopki bistrenja in filtracije zmanjšajo, dodatki koloidnih sredstev pa povečajo vpliv zaščitnih koloidov (Veber, 2006).

2.4.2.1 Polifenoli

Fenoli v rdečih vinih, h katerim prištevamo tudi barvila, inhibirajo obarjanje vinskega kamna. S tem si lahko razlagamo zakaj starejša rdeča vina, ki so bila stabilizirana pred polnjenjem in zorenjem, vedno vsebujejo kristale vinskega kamna. Fenoli pri daljšem zorenju rdečih vin namreč polimerizirajo in s tem njihov inhibitorni učinek pada, kar povzroči počasno izločanje vinskega kamna (Somers in Ziemelis, 1985).

Poleg kalijevega hidrogentartrata zasledimo v vinskem kamnu tudi kalcij v sledovih, polisaharide in fenolne kisline. Največji delež polisaharidov predstavlja ramnogalakturonan I, ki zaradi močnega negativnega naboja kaže največjo tendenco do adsorpcije na pozitivno naelektren KHT. V manjših količinah so prisotni še araban, arabinogalaktan, manoproteini kvasovk in ramnogalakturonan II (Veber, 2006).

Fenolne kisline, prisotne v kristalih vinskega kamna, so identificirane kot kaftarna, kutarna in 2-S-glutationil kaftarna kislina (vse tri predstavljajo estre vinske kisline). Poleg fenolnih kislin se z ioni kalija in hidrogentartrata vežejo tanini, zaradi česar se kristalizacija v rdečih vinih pojavi kasneje. Skupaj s polisaharidi kažejo inhibitorne učinke na rast kristalov vinskega kamna in odstranitev le-teh med ultra- in mikrofiltracijo povzroči pospešeno rast kristalov. To je tudi eden izmed razlogov uporabe ultra- in mikrofiltracije, saj na ta način skrajšamo čas, ki je potreben pri hladni stabilizaciji (Bolčina, 2002).

2.4.2.2 Beljakovine

Bela vina so v primerjavi z rdečimi bogatejša na beljakovinah, zato je njihov vpliv na izločanje KHT v belih vinih večji. Beljakovine se zaradi pozitivnega naboja vežejo na negativno naelektrene hidrogentartratne ione in s tem upočasnijo rast kristalov (Zoecklein, 2002).

Med oksidacijo vina se fenolne spojine polimerizirajo in se vežejo na beljakovine. Uporaba bentonita za odpravljanje motnosti odstrani poleg beljakovin tudi fenolne spojine in s tem pripomore k hitrejšemu procesu kristalizacije (Zoecklein, 2002).

2.4.2.3 Minerali

Prisotnost ionov magnezija, kalcija in železa poveča hitrost kristalizacije, medtem ko ima prisotnost natrija obraten učinek (Veber, 2006).

2.5 ČIŠČENJE OZIROMA LEPSANJE VINA

K lepšanju vina sodijo ukrepi, ki pripomorejo, da je vino lepšega videza, vonja in okusa ter da je obstojno. Pomagamo si s primernimi enološkimi postopki in sredstvi. Včasih ugotovimo pri vinu moteč, nečist, nedoločljiv vonj pa tudi okus. Velikokrat naletimo na grenkobo, včasih na zaprt, nejasen vonj pa tudi grob okus (Vodovnik in Vodovnik-Plevnik, 2003).

Čistilna sredstva v kombinaciji s pretoki omogočajo zbistritev skoraj vseh vin. Čeprav se večina vin zbistri samo od sebe z usedanjem pri nižjih temperaturah, lahko proces pospešimo z dodatkom enoloških sredstev. Čistilna sredstva uporabimo samo za doseg potrebne stopnje bistrosti in stabilnosti, z minimalnimi spremembami fizikalno-kemijskega ravnotežja v vinu. Čistilna (bistrilna) sredstva delujejo tako, da se vežejo ali absorbirajo motne delce. Nastali skupki oziroma agregati se hitreje usedejo na dno posode, lahko pa si pomagamo tudi s filtracijo in centrifugiranjem. Poleg bistrilnega učinka lahko vsaj delno preprečijo nastanek meglic v vinu zaradi termolabilnih beljakovin, odstranjujejo negativne vonjave in fenolno grenkobo ter trpkost. Z dodatkom čistil (bistril) tudi ne odstranimo vseh motečih snovi, v bistvu le zmanjšamo njihovo koncentracijo do stabilnosti ali pod prag zaznave (Bavčar, 2006).

2.5.1 Mehanizem delovanja in razdelitev čistilnih sredstev

2.5.1.1 Mehanizem delovanja

Čistila dodajamo vinu tekoča, tako da se dobro penijo, v obliki praška itd., zaradi česar nastane na dnu soda tudi različna usedlina. Poleg motnih snovi odstranimo iz vina bolj ali manj tudi mikroorganizme, kvasovke in bakterije.

Čistila delujejo (Judež, 1981):

- a) mehanično-kemijsko: mehanično tako, da na svoji površini vežejo motne snovi, in to tem bolj, čim večja je površina čistila, tj., čim manjši so delčki čistila, ali zaradi večje teže; kemijsko pa tako, da vežejo npr. tanin na ribji mehur, želatino ali beljakovino;
- b) samo mehanično zaradi sposobnosti adsorpcije in večje teže čistijo: diatomejska zemlja, kaolin, oglje eponit;
- c) kemijsko: modro čiščenje

Različna učinkovitost čistil je močno odvisna od električnega naboja in procesa razelektritve (Judež, 1981).

2.5.1.2 Razdelitev glede na izvor

Na osnovi njihovih glavnih (čistilnih) značilnih lastnosti jih razdelimo na osem podskupin (Košmerl, 2004):

- zemlje: bentonit, kaolin
- beljakovine: želatina, jajčni beljak oz. albumin, kvasovke, ribji mehur, kazein, kalijeve kazeinati, pasterizirano mleko
- polisaharidi: gumiarabika, alginati
- aktivno oglje
- sintetični polimeri: PVPP (polivinilpolipirrolidon), najlon
- silikagel (silicijev dioksid)
- tanini
- ostali: encimi (proteaze, pektinaze, glukanaze, ureaze, glukozidaze), modro čiščenje (kalijev ferocianid), druga čistila za odstranjevanje težkih kovin idr.

2.5.1.3 Razdelitev glede na električni naboj

Različna sestava in struktura delcev v vinu povzroča, da imajo delci na površini električni naboj, s katerim vplivajo na topilo in druge ione v okolici (Rotter, 2006). Motni delci v vinu imajo pozitivni ali negativni električni naboj. Zato je pravilno dodati tisto čistilno sredstvo, ki ima nasprotni električni naboj kot motni delci. Negativni električni naboj imajo naslednja čistilna sredstva za lepšanje vina: kvasovke, tanin, diatomejska zemlja, kremenčeva siga, bentonit, agar. Motni delci vina so običajno negativno naelektreni. Pozitivni električni naboj v vinu imajo: sluzasto-vlečljive snovi, termolabilne beljakovine in vina, ki smo jih prečistili z želatino (Bavčar, 2006).

2.5.2 Pomen čistilnih poskusov

Osnova dobro izvedenega čiščenja ali bistrenja je predposkus na manjši količini vina, ki ga nujno izvedemo pri isti temperaturi, kot je vino v kleti. V ta namen uporabimo pet ali več litrskih steklenic. Vanje nalijemo vino in dodamo različne preiskovane, a stokrat manjše količine čistila, kot jih potrebujemo za 100 litrov vina. V primeru uporabe 100 mL merilnih valjev namesto

steklenic zatehtamo tisočkrat manjše količine čistil. Če so potrebne količine premajhne za zatehto, pripravimo 10 % raztopine ustreznih čistil in jih dodajamo s pipeto. Splošno stremimo k minimalni, še potrebni koncentraciji dodanega čistila, ki ima želen vpliv na vino.

Za hidratacijo čistil se priporoča deionizirano vodo, kajti večja vsebnost kovin v čistilu ali vinu lahko povzroči flokulacijo in s tem manjšo aktivnost. Izjema je želatina, katere delovanje je odvisno od prisotnosti kovinskih ionov (Fe^{2+} , Fe^{3+}). Čistilno sredstvo moramo čim hitreje enakomerno razporediti po celotni količini vina. V ta namen vsaj 10 minut mešamo takoj po dodatku čistila in to ponovimo po eni ali dveh urah. Časovni potek (trajanje) čiščenja je odvisen predvsem od časa usedanja nastalih kompleksov, saj se samo čistilo veže že po nekaj urah. Zaradi daljše poti je usedanje v visokih posodah počasnejše. Čas usedanja lahko skrajšamo z uporabo centrifug ali filtracije. Za neučinkovitost čiščenja je največkrat kriva neustrezna priprava, zaporedje dodanih čistil ali slaba porazdelitev v glavni posodi zaradi neustreznega mešanja (Bavčar, 2006).

Pravilna izbira sredstva glede na delovanje in učinek ter gostoto vina: vina z večjo gostoto (nepovret sladkor, težka z ekstraktom bogata južna vina) lahko čistimo le s specifično težjimi, fino zmletimi adsorpcijskimi sredstvi, kot so diatomejska zemlja, bentonit. Ne moremo pa jih čistiti z ribjim mehurjem, želatino itn., ki so specifično lažja. Čim večja je kislost vina (čim nižji je pH), tem večji je učinek čistilnega sredstva. Vendar čiščenje ni mogoče pri zelo kislih ali malo kislih vinih, če se vrednost pH vina bliža izoelektrični točki čistilnega sredstva (Šikovec, 1993). Učinkovitost čistilnih sredstev je ponavadi večja pri temperaturi več kot 10 °C. Izjema so beljakovinska čistila, ki so bolj učinkovita pri nižji temperaturi (10 °C) kot pri višji (Bavčar, 2006).

2.5.3 Vrste čistilnih sredstev

Beljakovinska čistilna sredstva prednostno reagirajo z velikimi polifenoli kot so tanini in polimerizirani antocianini (Morris in Main, 1995). Razlika med beljakovinskimi čistilnimi sredstvi je v njihovi molekulski masi in sestavi aminokislin. Večina beljakovinskih čistilnih sredstev je toplotno občutljivih, le želatina in ribji mehur so toplotno stabilna (Boulton, 1995). Pri našem eksperimentalnem delu smo uporabili samo beljakovinska čistila, in sicer jajčni beljak in beljakovinsko čistilo s specialnimi proteini (ribji mehur, mlečne beljakovine, želatina).

2.5.3.1 Jajčni beljak

Jajčni beljak je eno najstarejših bistril (čistil) in nekateri pridelovalci rdečih vin redno prisegajo nanj. Aktivna komponenta je protein albumin (ovalbumin in konalbumin), ki primarno odstranjuje predvsem tanine. Z vodikovimi vezmi povezani agregati albumin – tanin hitro izpadejo na dno posode. Po splošnem prepričanju en gram albumina veže dva grama taninov. Uporablja se za rdeča vina pri bistrenju, odstranjevanju trpkosti in za korekcijo barve, vonja in okusa (Bavčar, 2006). Beljak je glavno čistilno sredstvo za boljša rdeča, trpka, visoko obarvana in rjava vina (Judež, 1981). Nekateri avtorji ga priporočajo po dolgem zorenju rdečih vin v barrique sodih ali odstranjevanju trpkosti mladih vin, namenjenih hitri prodaji (Bavčar, 2006).

Ima pozitiven naboj, lahko pa se uporablja beljak iz svežih jajc ali beljak v prahu. V primerjavi z zmrznjenimi beljaki izkazujejo sveži večjo adsorpcijsko aktivnost do fenolnih spojin. S staranjem vina poteka polimerizacija monomernih fenolov v večje polimere. Prav ti polimerni fenoli so odgovorni za zaznavo trpkosti, medtem ko monomerni fenoli povzročajo grenkobo. Beljakovinska čistila, kot na primer želatina, kazein in jajčni beljak, prednostno odstranjujejo kondenzirane tanine z molekulsko maso več kot 5000 Da. Zaradi tega se beljakovinska čistila lahko selektivno uporabljajo za zmanjšanje trpkosti, ki v vinu zakriva grenkobo.

Preveč trpka vina se splošno čisti z dodatkom beljakovinskih čistil, kot so kazein, ribji mehur ali jajčni beljak, raje zgodaj, to je pred polimerizacijo in stabilizacijo barve. S tem se vsaj delno izognemo možnosti predoziranja beljakovinskih čistil in posledičnemu osiromašenju telesa v že zrelih vinih. Grenkobo (monomerni fenoli) lahko odpravimo tudi pozneje z nebeljakovinskimi čistili, kot je na primer PVPP (Bavčar, 2006).

Za 1 hL vina potrebujemo od 1-2-3 kurje beljake oziroma 4-8-12 g albumina v prahu. Količina je odvisna od stopnje motnosti in grenkobe. Najbolje je, da količino določimo s predposkusom (Šikovec, 1993).

2.5.3.2 Ribji mehur

To čistilo se pridobiva iz proteinov ribjih mehurjev (jeseter) in kot večina beljakovinskih čistil zaradi pozitivnega naboja odstranjuje predvsem tanine. Uporablja se za fino čiščenje kakovostnih belih vin, saj poudari sadnost vina, ne potrebuje dodatka drugih čistil in učinkuje v manjših odmerkih kot na primer želatina. Njegovo delovanje je malo odvisno od temperature in pravilno uporabljen daje zelo sijoča in bistra vina. Tvori pa voluminozno usedlino (več kot 2 ut.%), ki rada maši filtre. Pri vezavi kondenziranih taninov je manj uspešen kot želatina ali kazein. Nastali delci se radi prilepijo na stene sodov in nerjavnih posod. Neobstojeen je pri hranjenju pri višjih temperaturah (vonj po ribah) (Bavčar, 2006).

Dober ribji mehur je brezbarven, brez vonja, prozoren; sestoji iz čistega kleja in ima le 0,5 % pepela, malo niti, voluminozno kosmičasto usedlino; že zelo majhne količine učinkovito čistijo. V trgovini se dobi v listih, v nitih ali kot prašek. Kakovost in čistočo najlažje ugotovimo, če je v listih (Judež, 1981).

2.5.3.3 Kazein

Kazein je mešanica glavnih proteinov mleka, predvsem α - in β -kazein, manj pa ε - in τ -kazeinat. Z natrijevimi in kalijevimi ioni tvori soli, ki so v vinu topne, saj se sprosti netopni kazeinat. Ker ima pozitiven naboj, absorbira in veže negativno naelektrene delce, kot so tanini. Predvsem se uporablja za korekcijo barve in vonja belih vin po oksidaciji, saj ublaži njen negativni vpliv na barvo in aromo. Uspešno tudi prepreči rožnato obarvanje (angl.: pinking) občutljivih belih sort. Preveliki dodatki čistil beljakovinskega izvora, kot so želatina, kazein, jajčni beljak in ribji mehur, zaradi svoje sposobnosti vezave polimeriziranih fenolov lahko osiromašijo vino. To je še posebno kritično pri staranih belih vinih (Bavčar, 2006).

Kazein uporabimo v koncentraciji 5 do 25 g/hL. Čistilo se naglo seseda, zato je priporočljivo, da mešamo vsak dan, več dni zapored. Kazein se naglo kvari, zato ga ne nabavljamo v večjih količinah (Judež, 1981).

2.5.3.4 Želatina

Želatina imenujemo derivati kolagena s pozitivnim nabojem, ki ga pridobivajo s hidrolizo iz živalskih delov (koža, kosti, kite). Je pravzaprav beljaku podobna beljakovina s peptidnimi verigami od 15000 do 140000 Da in veliko glicina, prolina ter hidroksiprolina. Dobimo jo v obliki prahu, lističev ali tekočine, pomembno pa je, da v vinu ne oddaja nobenega tujega vonja ali okusa. To preverimo že ob nabrekanju v mrzli vodi, ki je del priprave čistila. V osnovi se uporablja za odstranjevanje odvečnih taninov za zmanjšanje trpkosti in povečanje bistrosti mošta pred alkoholno fermentacijo vrenjem. Prevelik odmerek povzroči izgubo barve v rdečih vinih, zato jo raje dodajamo v mlada vina (Bavčar, 2006). Želatino uporabljamo za navadna rdeča, trpka in zelo motna mlada vina. Trpka vina postanejo milejša. Vina, ki imajo okus po lesu, barvo in trpkost zaradi novega soda, uspešno čistimo z želatino. Če ima vino premalo tanina, mu ga moramo dodati, in sicer polovico ali pa toliko gramov, kolikor dodamo želatine, toda nikdar več kot 10 g/hL; trpka vina ne potrebujejo dodatka tanina. Neugodno trpka vina postanejo po čiščenju z želatino milejša, bolj uglajena in ubrana. Želatina lahko popravi razne napake v vinu. Na dno soda se seseda želatina z organskimi nečistočami v obliki drobnega praška (Judež, 1981).

Pri glavnem čiščenju se dodaja v koncentracijah od 3 do 15 g/hL. Večje količine želatine se doda v mošte, največjo pa v prešance (do 48 g/hL), za zmanjšanje trpkosti in oksidiranih barvil.

Uporaba želatine je v vinarstvu trenutno pod vprašajem zaradi možne okužbe z BSE (bolezen norih krav), saj se med industrijsko pripravo škodljivi prion ne inaktivira. Zato se uporablja želatina, pripravljena iz drugih varnih virov, na primer iz svinjskih kož, ali nadomestki za želatino iz rastlinskih proteinov (Bavčar, 2006).

2.6 POSTOPKI STABILIZACIJE VINA NA VINSKI KAMEN

Prisotnost vinskega kamna je v steklenici je naraven proces, ki nima vpliva na okus in ni škodljiv zdravju. Izogibamo se ga, saj izgledajo kristali vinskega kamna kot: koščki zlomljenega stekla, sladkor ali kemični ostanki in zato ni sprejemljiv za uporabnika.

Obstajata dva tipa tehnike tartratne stabilizacije:

- fizikalni princip: frakcije ionov, ki sedimentirajo, odstranjujemo z zmrzovanjem ali membransko filtracijo;
- kemijski princip: uporabljamo aditive, ki oplemenitijo vino z vinsko kislino in upočasnijo proces kristalizacije. Učinkovitost metavinske kisline je omejena s časom. Inhibitorne sestavine, ki so še testirane, so karboksimetilceluloza in kvasni manoproteini.

2.6.1 Fizikalna stabilizacija

Pospešeno kristalizacijo dosežemo s hlajenjem, izmenjavo ionov ali uporabimo oba postopka naenkrat. Med novejšie tehnike prištevamo filtracijo, elektrodializo, obratno ali reverzno osmozo, tok kristalov, kontaktno stabilizacijo z dodatkom kristalov KHT (Zoecklein, 2002).

2.6.2 Hladna stabilizacija

Princip tega postopka je z znižanjem temperature doseči zmanjšanje topnosti in posledično izločanje kristalov KHT. Je tradicionalna metoda in hkrati za male vinarje najbolj primerna metoda (Veber, 2006).

Vino hladimo do temperature blizu zmrzišča vina. Postopek ohladitve in vzdrževanja nizke temperature je energetsko potraten. V ta namen so razvili sisteme, ki na osnovi merjenja prevodnosti določajo najvišjo še možno temperaturo za uspešno stabilizacijo. Ker je potrebna temperatura močno odvisna od koncentracije alkohola (**vol.%**), lahko temperaturo stabilizacije (**T**) ocenimo z naslednjo enačbo (Bavčar, 2006):

$$T (-^{\circ}\text{C}) = \frac{\text{vol.}\%}{2} - 1 \quad \dots(8)$$

V kletah se največ uporablja posode z dvojn timer plaščem in kontroliranim hlajenjem. Če takšne opreme nimamo, lahko izkoristimo zimski mraz z odpiranjem oken in vrat. Če ne uspemo doseči dovolj nizke temperature, obvezno podaljšamo čas hlajenja. Pomagamo si lahko tudi z mešanjem vina in direktnimi dodatki kalijevega hidrogentartrata ali kalcijevega tartrata, dovoljen je dodatek do 1 g/L. Tako pospešimo rast in izločanje kristalov. Ohlajanje naj bo čim hitrejšie zaradi temperaturnega šoka, hladimo pa vsaj 6 dni (Bavčar, 2006).

Čas, v katerem dosežemo stabilnost vina, je za rdeča vina daljši kot za bela. Prav tako je potrebno daljšie hlajenje in nižie temperature (-7,2 °C do -9,4 °C) za desertna vina, saj so le-ta alkoholno močnejša. Večino vin hladimo na temperaturi -4 °C, toda moramo biti previdni, da ne pride do pojava ledenih kristalov. Pozornost je treba posvečati tudi stalni temperaturi, saj temperaturno nihanje upočasni rast kristalov; v najslabšem primeru sploh ne pride do nastanka jeder, brez njih pa kristalizacija ne poteče. Bela vina obdržimo na izračunani temperaturi od 8 do 10 dni, pri rdečih je za doseg stabilnosti vina potrebno hlajenje nekaj tednov (Veber, 2006).

Med postopkom hlajenja moramo biti pozorni na določene dejavnike, ki pomembno prispevajo k uspešni stabilizaciji:

- vino moramo pred postopkom hlajenja filtrirati,
- hlajenje vina naj poteče čim hitreje; hitrejša kot je ohladitev, tem večji je učinek,
- z mešanjem pospešimo kristalizacijo, poleg tega s tem enakomerno porazdelimo mraz in preprečimo nastanek ledu na stenah posode,
- najugodnejši čas za hlajenje je po prvem pretoku, kasneje bi lahko vplivali na aromo in okus,

- vino mora po ponovnem dvigu temperature odležati nekaj dni zaradi povečanja prostornine vina. Za rdeča vina z oksidiranimi polifenoli in bela z veliko vsebnostjo beljakovin je potrebno odležanje podaljšati do 20 dni,
- priporočljivo je spremljanje količine SO_2 , zaradi oksidirajočega učinka hlajenja.

Po končanem postopku stabilizacije je potrebno stabilizirano vino še pred ponovnim dvigom temperature filtrirati ali centrifugirati, da odstranimo kristale KHT. Problem, ki se pojavlja pri tej tehniki stabilizacije je, da se lahko kljub pravilnemu poteku stabilizacije v steklenici še vedno izloči vinski kamen, kar je posledica koloidno raztopljenih in polimeriziranih snovi v vinu (fenoli, barvila, beljakovine, spojine kovin,...), ki med postopkom stabilizacije delujejo inhibitorno na rast kristalov, a se izločijo kasneje v steklenicah. Vsekakor pa je metoda primerna za vina z manjšo vsebnostjo oksidiranih in polimeriziranih polifenolov in beljakovin. (Veber, 2006). Hladna stabilizacija ne bo potekla, če pade vrednost pH pod 3,2, ker je količina jabolčne kisline večja kot količina vinske kisline (Collings, 2007).

Stabilizacija s hlajenjem lahko negativno vpliva na same senzorične lastnosti vina. Pri mladih vinih se le-te sicer izboljšajo, toda pri enoletnih vinih je zaradi zmanjšanja količine sladkorja prostega ekstrakta, količine pepela (zmanjša se za 0,6-0,72 g/L) in njegove alkalinitete prizadeta cvetica vina. Ugotovljeno je, da se pri znižanju vinske kisline za 1 g/L, kar odgovarja 1,25 g vinskega kamna, zmanjša količina ekstrakta za 1,8 g/L, kar predstavlja v povprečju približno 10 %. Posledica ohlajevanja vina je lahko tudi rahla oksidacija vina, kar ima za posledico hitrejšo staranje in temnejšo barvo vina. Počasna stabilizacija je lahko tudi razlog za manj intenzivno barvo rdečih in belih vin (Veber, 2006).

2.6.3 Dodatek kristalov kalijevega hidrogentartrata

Izkušnje kažejo, da je z dodatkom fino zmletih kristalov KHT proces stabilizacije s hlajenjem krajši in učinkovitejši. S tem dejanjem vzpostavimo v raztopini prenasičeno stanje. Primarno, počasno kristalizacijo, s katero se srečujemo pri klasični stabilizaciji s hlajenjem, nadomesti hitra homogena sekundarna nukleacija. Na ta način skrajšamo ali celo preskočimo zelo energetsko zahtevno fazo nastanka nukleusov, zaradi česar se rast kristalov lahko v trenutku začne.

Ob hitrem padcu temperature se pojavijo majhna endogena jedra, ki povečajo notranjo površino, kar poveča hitrost difuzije hidrogentartratih in kalijevih ionov k jedru in samo hitrost rasti kristalov.

Za doseganje stabilnosti vina zadostuje že 4 g/L kristalov KHT, vendar je učinkovitost postopka odvisna tudi od velikosti uporabljenih kristalov, pri čemer moramo upoštevati, da je v primeru uporabe večjih kristalov kontaktni čas temu primerno daljši. Večja kot je površina kristalov, ki je na voljo vezavi prostim ionom, hitrejša je izločanje KHT, zato je stalno mešanje med procesom zelo priporočljivo. Izločanje KHT se sicer pojavi pri katerikoli temperaturi, a priporočljiva je tista, pod katero se temperatura skladiščenja vina ne bo spustila. Bela vina najpogosteje ohladijo na 0 °C, rdeča pa na 4-5 °C. Prvo uro po dodatku kristalov koncentraciji kalija in vinske kisline močno padeta, nakar se v naslednjih urah proces kristalizacije upočasni in po treh urah naj bi bil

proces končan. V primeru uporabe kristalov reda velikosti 40 μm , je stabilizacija dosežena v 90 minutah (Veber, 2006).

Preglednica 3: Vpliv dodatka kristalov KHT velikosti 40 μm na koncentracijo vinske kisline (g/L), kalijevega iona (mg/L) in na koncentracijski produkt ($\text{CP} \cdot 10^{-5}$) pri temperaturi 0 °C

Količina dodatnih kristalov KHT (g/L)	Vinska kislina (g/L)	K^+ (mg/L)	CP ($\cdot 10^{-5}$)
0 (kontrola)	1,58	920	15,1
1	1,11	808	9,3
2	1,03	794	8,5
3	0,93	765	7,6
8	0,78	754	6,2

3 MATERIALI IN METODE

Namen diplomske naloge je bil določiti izločanje vinskega kamna v vinu oziroma v vinu z dodatkom čistilnega sredstva z uporabo hladne stabilizacije. Izločanje vinskega kamna smo spremljali z določanjem vrednosti pH, skupnih (titrabilnih) kislin, pufrne kapacitete, kislodelujočih soli ter kalija. Uporabili smo tri vzorce vin, in sicer: mlado vino sorte refošk letnik 2006, cviček PTP letnik 2006 in vino rdeča zvrst letnik 2007 ter dve beljakovinski čistilni sredstvi: jajčni beljak (Blancoll: 7,5 g/hL) in specialno beljakovinsko čistilo (Gerbinol super: 4 g/hL), ki je sestavljeno iz ribjega mehurja, mlečnih beljakovi in želatine. Pri vzorcu rdeče zvrsti letnika 2007 smo poleg omenjenih beljakovinskih čistil uporabili še dodatek kalijevega hidrogentartrata (4 g/L).

3.1 MATERIALI IN NAČRT DELA

Za eksperiment smo uporabili tri vzorce vina:

1. Sorta refošk, mlado vino letnik 2006, vinorodni okoliš (v.o.) Slovenska Istra

Poskus je bil nastavljen 27.11.2006, pri katerem smo uporabili tri vzorce:

- kontrolni vzorec (osnovno vino brez dodatka beljakovinskih čistil)
- vino z dodatkom jajčnega beljaka (Blancoll: 7,5 g/hL)
- vino z dodatkom beljakovinskega čistila (Gerbinol super: 4 g/hL)

Najprej smo opravili analizo osnovnega vina, pri kateri smo določili vrednost pH, skupne (titrabilne) kisline, pufrno kapaciteto, kislodelujoče soli in vsebnost kalija. Vse vzorce in raztopino KHT (5,7 g/L) smo postavili na temperaturo 4 °C in tako omogočili hladno stabilizacijo vina. Vzorčili smo še trikrat, in sicer po 30-, 60- in 90-ih dnevih, ko smo opravili enake analize kot pri osnovnem vinu.

2. Rdečkasto vino cviček PTP letnik 2006, v.o. Dolenjska

Poskus je bil nastavljen 20.3.2007 in je potekal enako kot za mlado vino sorte refošk.

3. Vino rdeča zvrst letnik 2007, v.o. Štajerska Slovenije

Poskus je bil nastavljen 7.11.2007, pri katerem smo uporabili štiri vzorce:

- kontrolni vzorec (osnovno vino brez dodatka beljakovinskih čistil)
- vino z dodatkom jajčnega beljaka (Blancol: 7,5 g/hL)
- vino z dodatkom beljakovinskega čistila (Gerbinol super: 4 g/hL)
- vino z dodatkom raztopine KHT (4 g/L)

Poskus je enako potekal kot za mlado vino sorte refošk in cviček PTP.

Za eksperiment smo uporabili dve beljakovinski čistilni sredstvi, katerih opis s strani proizvajalca je podan v nadaljevanju:

- Blancoll, ESSECO, Italija

Blancoll (jajčni beljak) veže nase frakcije taninov, ki se nahajajo v vinu in je zato idealen za tretiranje rdečih vin. Blancoll naredi vina "mehkejša in bolj fina". Lahko se uporablja tudi pri belih vinih, predvsem tistih, ki so pridelana po barrique metodi in tam, kjer prevladuje okus po lesu.

Doziranje: 5-10 g/100 L vina, predposkus za določitev natančne doze

Uporaba: Blancoll dodamo v 10-kratno količino vode med stalnim mešanjem. Proizvod v vodi popolnoma raztopimo in dodamo k masi preko dozirne črpalke oz. ob prečrpavanju mase. Da zagotovimo maksimalno učinkovitost je potrebno prečrpati najmanj 50 % mase.

Skladiščenje: v hladnem, suhem, zračnem prostoru

- Gerbinol super, Erbslöh Geisenheim, Nemčija

Gerbinol super je selektivno adsorpcijsko čistilo za odstranjevanje čreslovin. Gerbinol super je visoko učinkovito čistilo zaradi različnih električnih nabojev. Proizvedeno je iz baze specialnih proteinov (ribji mehur, mlečne beljakovine, želatina). Deluje proti močnim vplivom čreslovin, oksidaciji in drugim težko definiranim motnjam.

Doziranje: predposkus za določitev natančne doze; zaokrožanje okusa pri suhih in polsuih vinih: 3-5 g/100 L; motnje v vonju in okusu: 5-10 g/100L; oksidacijske motnje in grenkobe snovi: 5-15 g/100 L; težko odstranljive napake v vonju in okusu:

15-20 g/100 L; zaokrožanje barve pri rdečih vinih: 3-5 g/100 L.

Uporaba: Gerbinol super dodamo v 10-kratno količino vode med stalnim mešanjem, da ne nastanejo strdki. Vmešavamo v maso ob stalnem mešanju. Pretočiti potrebno po 2-3 dneh. Priporoča se filtracija.

Skladiščenje: varovati pred zmrzaljo

3.2 METODE

3.2.1 Določanje vrednosti pH, pufrne kapacitete in skupnih kislin

Vrednost pH, pufrne kapacitete in skupne kisline smo določali s potenciometrično metodo, ki temelji na merjenju razlike v potencialu med obema elektrodama, ki sta direktno potopljeni v vzorec vina. Ena elektroda (referenčna) ima stalen (znan) potencial, druga, steklena elektroda (merilna) pa ima potencial, ki je funkcija aktivnosti H_3O^+ ionov v raztopini. Uporabljali smo pH meter (Mettler Toledo DL50 Graphix) s kombinirano stekleno elektrodo Mettler Toledo DG 114-SG s skalo v pH enotah. Točnost meritev aparata mora biti najmanj $\pm 0,05$ pH enot.

Pred merjenjem pH vzorcev pH meter umerimo pri delovni temperaturi s pufrnima raztopinama pH 4,00 in pH 7,02 (dvotočkovna kalibracija). Po umerjanju aparata preverimo pH vrednost standardne raztopine; njen pH je pri temperaturi 20 °C točno 3,57 (Košmerl in Kač, 2007).

3.2.1.1 Določanje vrednosti pH

Koncentracijo H_3O^+ ionov v raztopini izražamo kot pH, ki med drugim vpliva tudi na izločanje vinskega kamna.

3.2.1.2 Določanje skupnih titrabilnih kislin

Titracija z 0,1 M raztopino NaOH poteka na avtomatskem titratorju do končne točke titracije pH 7,0 oziroma pH 8,2. Pri dodajanju baze poteka naslednja reakcija (Košmerl in Kač, 2007):



Določanje skupnih (titrabilnih) kislin poteka z "dvotočkovno titracijo": titriramo z 0,1 M raztopino NaOH najprej do prve končne točke titracije, do pH = 7,00; nadaljujemo s titracijo do druge končne točke titracije, do pH = 8,20. Masno koncentracijo skupnih (titrabilnih) kislin (g vinske kisline/L) izračunamo po naslednjih formulah (Košmerl in Kač, 2007):

$$\text{TK (g/L)} = \frac{a_1 (\text{mL}) \times c \times M (\text{g/mol})}{v (\text{mL}) \times n} \cong a_1 (\text{mL}) \times 0,3 \quad \dots(10)$$

oziroma

$$\text{SK (g/L)} = \frac{a_2 (\text{mL}) \times c \times M (\text{g/mol})}{v (\text{mL}) \times n} \cong a_2 (\text{mL}) \times 0,3 \quad \dots(11)$$

kjer pomenijo a_1 volumen porabljene baze pri titraciji do pH 7,00 (mL), a_2 volumen porabljene baze pri titraciji do pH 8,20 (mL), c koncentracijo baze (0,1 M), M molsko maso vinske kisline (150,09 g/mol), v volumen vzorca (25 mL) in n molsko razmerje kemijske reakcije med NaOH in vinsko kislino ($n = 2$); pri čemer pomeni **TK** = "titrabilne kisline" in **SK** = "skupne kisline".

Za oceno vsebnosti kislodelujočih soli smo uporabili razliko v masni koncentraciji skupnih kislin in titrabilnih kislin.

3.2.1.3 Določanje pufrne kapacitete

Pufurna kapaciteta je funkcija pH. V vinu, ki je v bistvu raztopina različnih šibkih organskih kislin, lahko pufarno kapaciteto, ki je aditivna lastnost, ocenimo na osnovi koncentracije vsake posamezne kisline in konstante disociacije (vrednost pK_a) vsake kisline.

Določanje dejanske pufrne kapacitete

Iz podatkov o pH in točnem volumnu dodanega titranta (kisline ali baze), ki ga preračunamo v molaro koncentracijo v mešanici, narišemo krivuljo pufrne kapacitete, to je odvisnost pH od spremembe koncentracije baze. Izračunamo enačbo premice, s katero določimo dejansko pufarno

kapaciteto, to je množino kisline oziroma baze, ki jo moramo dodati 1 L vzorca, da se njegova pH vrednost skupno spremeni za 1 pH enoto: od $\text{pH}_Z - 0,5$ do $\text{pH}_Z + 0,5$, pri čemer je pH_Z začetna vrednost pH (Košmerl in Kač, 2007).

3.2.2 Določanje kalija

Vsebnost kalija (mg/L) smo določili z atomsko emisijsko spektroskopijo (AES), s katero merimo intenziteto svetlobe, ki jo atomi oddajajo pri prehodu iz vzbujenega stanja v nižje ali osnovno stanje. Uporabili smo enožarkovni atomski absorpcijski spektrometer Perkin Elmer 2280 v emisijskem načinu pri valovni dolžini $\lambda = 766,5$ nm.

3.2.3 Mikroskopiranje

Usedlino po zaključenem kristalizacijskem poskusu ob vsakem vzorčanju smo mikroskopsko pregledali in fotografirali. Uporabili smo svetlobni mikroskop (model Motic BA300) s kamero Motic Images Plus 20.

3.2.4 Statistična obdelava podatkov

Povprečna vrednost

Pri določanju vrednosti pH, skupnih (titrabilnih) kislin, koncentracije kislodelujočih soli in koncentracije kalija smo meritve opravljali v ponovitvah. Meritve rezultatov smo podali kot povprečno vrednost, ki smo jo dobili s pomočjo enačbe (12):

$$\bar{X} = \sum_{i=1}^n \frac{X_i}{n} \quad \dots(12)$$

n število vzorcev

X_i vrednost i-te meritve

Standardni odklon

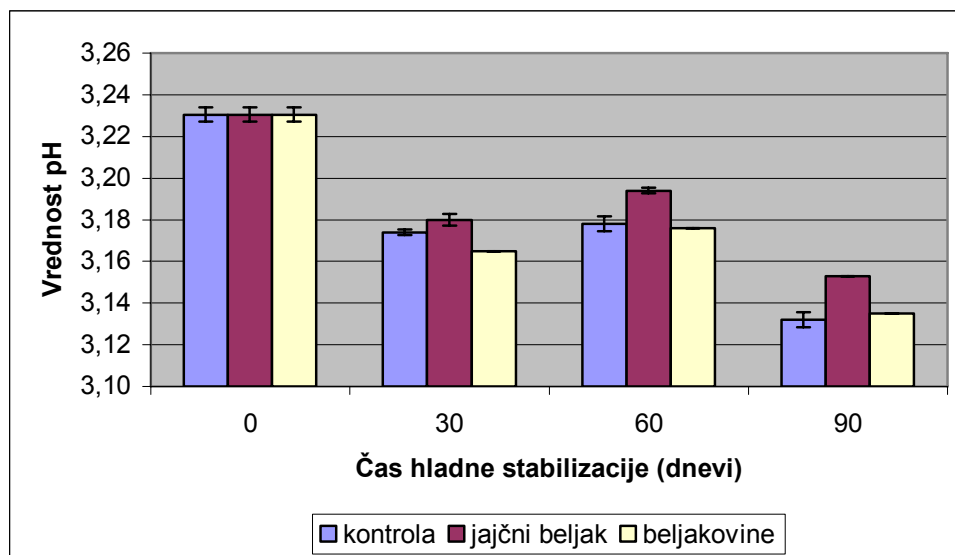
Za oceno variabilnosti rezultatov smo uporabili standardni odklon (SO) po enačbi (13):

$$SD = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(X_i - \bar{X})^2}{n - 1}} \quad \dots(13)$$

4 REZULTATI

4.1 REZULTATI DOLOČANJA VREDNOSTI pH

Slike 7-9 prikazujejo izmerjene vrednosti pH vin brez in z dodatkom enoloških sredstev v času hladne stabilizacije pri 4 °C.



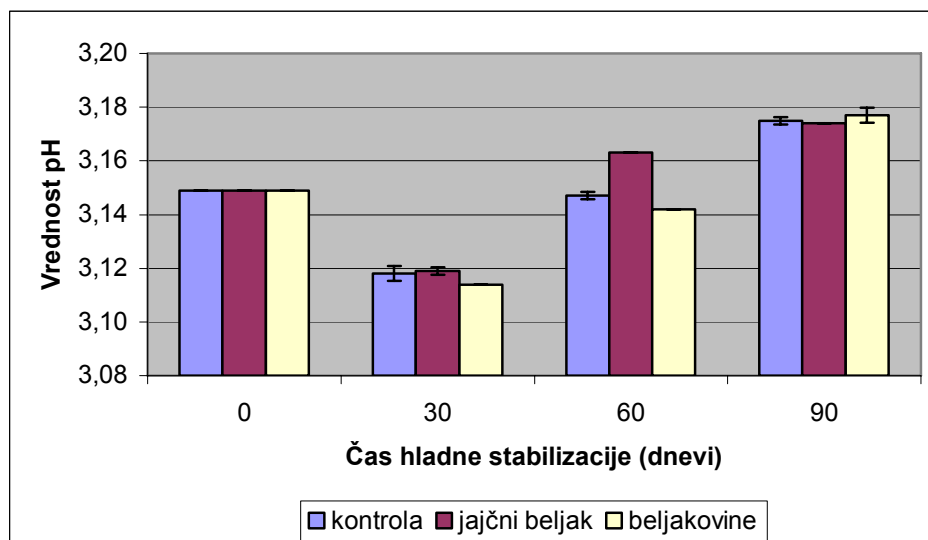
Slika 7: Odvisnost vrednosti pH od časa hladne stabilizacije vzorca refoška letnik 2006

Vrednost pH osnovnega vzorca refoška letnik 2006 je bila 3,23. V času hladne stabilizacije pri temperaturi 4 °C se je vrednost pH po 30-tih dnevih znižala za 0,06 enote, po 60-tih dnevih se je zvišala za 0,01 in po 90-tih dnevih se je spet znižala za 0,05 enote. Končna vrednost pH se je glede na začetno vrednost znižala za 0,1 enote.

Vinu, ki mu je bil dodan jajčni beljak, se je vrednost pH po 30-tih dnevih znižala za 0,05 enote, po 60-tih dnevih se je zvišala za 0,01 (kar je spodnja meja merilne natančnosti instrumentov) in po 90-tih dnevih se je spet znižala za 0,04 enote. Končna vrednost pH se je glede na začetno vrednost znižala za 0,08 enote.

Vinu, ki so mu bile dodane specialne beljakovine, se je vrednost pH po 30-tih dnevih znižala za 0,07, po 60-tih dnevih se je zvišala za 0,01 in po 90-tih dnevih se je spet znižala za 0,04 enote. Končna vrednost pH se je glede na začetno vrednost znižala za 0,1 enote.

Glede na znižanje vrednosti pH med 90-dnevno hladno stabilizacijo si vzorci sledijo v naslednjem naraščajočem zaporedju: kontrola in specialne beljakovine < jajčni beljak.



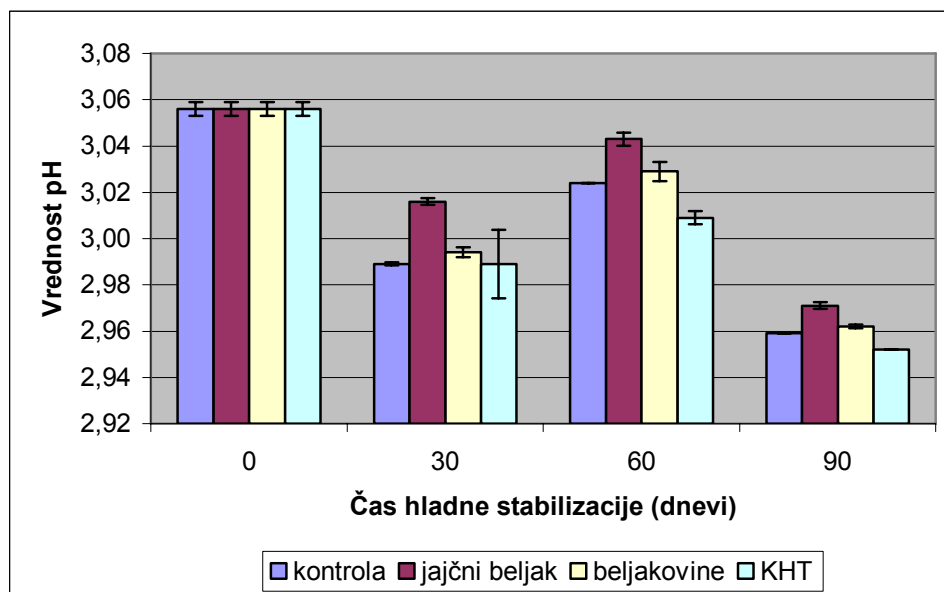
Slika 8: Odvisnost vrednosti pH od časa hladne stabilizacije vzorca cvička PTP letnik 2006

Vrednost pH osnovnega vzorca cvička PTP letnik 2006 je bila 3,15. V času hladne stabilizacije pri 4 °C se je po 30-tih dnevih vrednost pH znižala za 0,03, po 60-tih dnevih pa se je zvišala na začetno vrednost, ki pa se je po 90-tih dnevih še zvišala za 0,03 enote.

Vinu, ki mu je bil dodan jajčni beljak, se je vrednost pH po 30-tih dnevih znižala za 0,03, nato pa se je dvignila in se je po 90-tih dnevih zvišala za 0,06 enote glede na 30. dan. Končna vrednost pH se je glede na začetno vrednost zvišala za 0,03 enote.

Vinu, ki so mu bile dodane specialne beljakovine, se je vrednost pH po 30-tih dnevih znižala za 0,04, nato pa se je dvignila in se po 90-tih dnevih zvišala za 0,07 enote. Končna vrednost pH se je glede na začetno vrednost zvišala za 0,03 enote.

Pri vseh treh vzorcih se je vrednost pH med 90-dnevno hladno stabilizacijo povišala za približno enako vrednost, vendar si glede na povečanje vrednosti pH vzorci sledijo v naslednjem naraščajočem zaporedju: jajčni beljak < kontrola < specialne beljakovine.



Slika 9: Odvisnost vrednosti pH od časa hladne stabilizacije vzorca rdeča zvrst letnik 2007

Vrednost pH osnovnega vzorca rdeče zvrsti letnik 2007 je bila 3,06. V času hladne stabilizacije pri temperaturi 4 °C se je vrednost pH po 30-tih dnevih znižala za 0,07, po 60-tih dnevih se je zvišala za 0,03 in po 90-tih dnevih se je spet znižala za 0,06. Končna vrednost pH se je glede na začetno vrednost znižala za 0,10.

Vinu, ki mu je bil dodan jajčni beljak, se je vrednost pH po 30-tih dnevih znižala za 0,04, po 60-tih dnevih se je zvišala za 0,02 in po 90-tih dnevih se je spet znižala za 0,07 enote. Končna vrednost pH se je glede na začetno vrednost znižala za 0,09 enote.

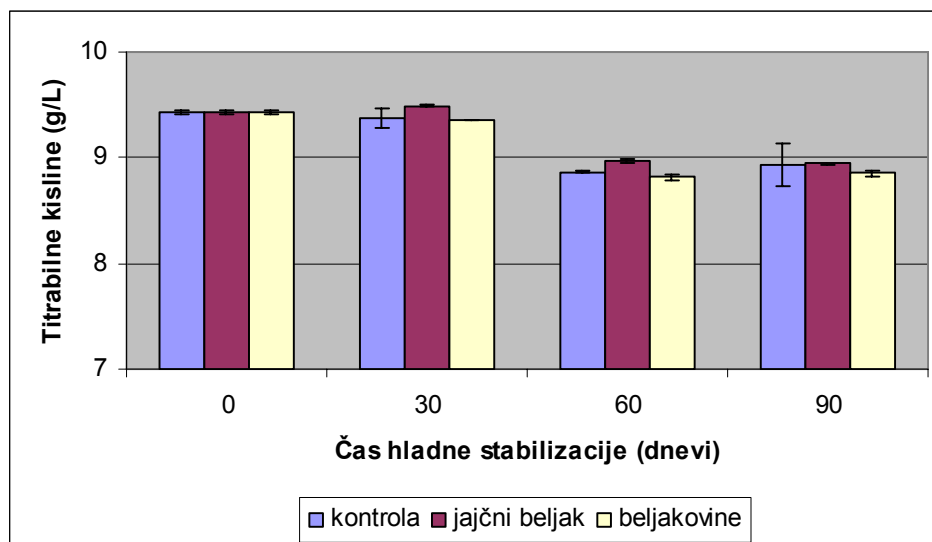
Vinu, ki so mu bile dodane specialne beljakovine, se je vrednost pH po 30-tih dnevih znižala za 0,07, po 60-tih dnevih se je zvišala za 0,04 in po 90-tih dnevih se je spet znižala za 0,07 enote. Končna vrednost pH se je glede na začetno vrednost znižala za 0,1 enote.

Vinu, ki mu je bil dodan KHT, se je vrednost pH po 30-tih dnevih znižala za 0,07, po 60-tih dnevih se je zvišala za 0,02 in po 90-tih dnevih se je spet znižala za 0,06 enote. Končna vrednost pH se je glede na začetno vrednost znižala za 0,11 enote.

Glede na znižanje vrednosti pH med 90-dnevno hladno stabilizacijo si vzorci sledijo v naslednjem naraščajočem zaporedju: KHT < kontrola in specialne beljakovine < jajčni beljak.

4.2 REZULTATI VSEBNOSTI TITRABILNIH IN SKUPNIH KISLIN

Na slikah 9-16 so predstavljene izmerjene vsebnosti titrabilnih in skupnih kislin vin brez in z dodatkom enoloških sredstev v času hladne stabilizacije pri 4 °C.



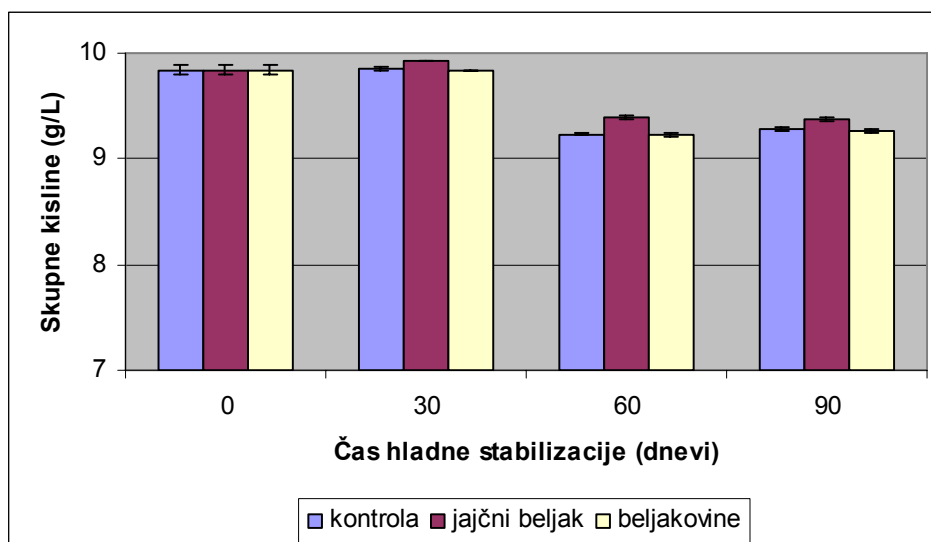
Slika 10: Odvisnost vsebnosti titrabilnih kislin (g/L) od časa hladne stabilizacije vzorca refoška letnik 2006

Vsebnost titrabilnih kislin osnovnega vzorca refoška letnik 2006 je bila 9,43 g/L. V času hladne stabilizacije pri 4 °C se je vsebnost manjšala in se je po 60-tih dnevih zmanjšala za 0,57 g/L. Po 90-tih dnevih se je vsebnost titrabilnih kislin malo povečala, in sicer za 0,07 g/L. Torej se je končna vsebnost titrabilnih kislin zmanjšala za 0,50 g/L od začetne vsebnosti.

Vinu, ki mu je bil dodan jajčni beljak, se je vsebnost titrabilnih kislin počasi manjšala in se je po 90-tih dneh zmanjšala za 0,48 g/L.

Vinu, ki so mu bile dodane specialne beljakovine, se je vsebnost titrabilnih kislin manjšala in se je po 60-tih dnevih zmanjšala za 0,62 g/L. Po 90-tih pa se je vsebnost titrabilnih kislin za malo povečala, in sicer le za 0,04 g/L. Končna vsebnost titrabilnih kislin se je glede na začetno vsebnost zmanjšala za 0,58 g/L.

Glede na zmanjšanje vsebnosti titrabilnih kislin med 90-dnevno hladno stabilizacijo si vzorci sledijo v naslednjem naraščajočem zaporedju: specialne beljakovine < kontrola < jajčni beljak.



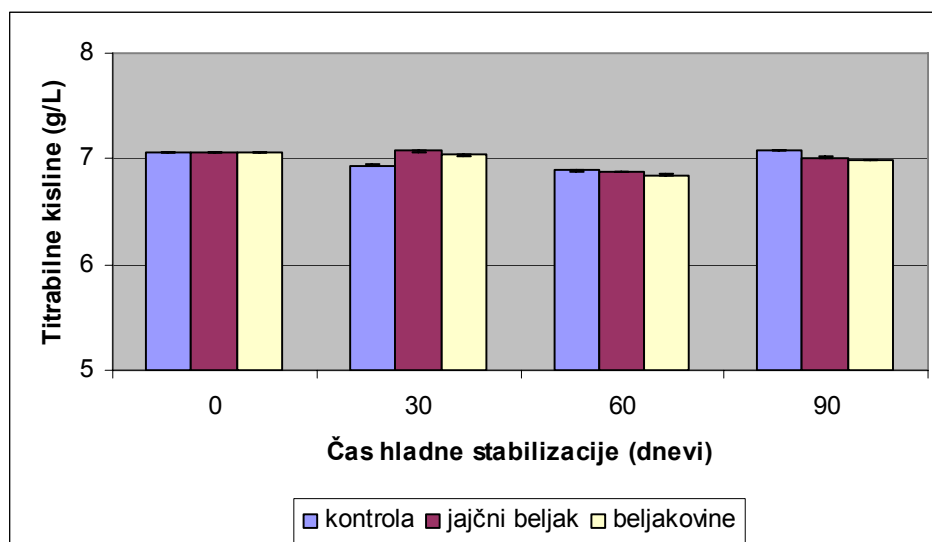
Slika 11: Odvisnost vsebnosti skupnih kislin (g/L) od časa hladne stabilizacije vzorca refoška letnik 2006

Vsebnost skupnih kislin osnovnega vzorca refoška letnik 2006 je bila 9,84 g/L. V času hladne stabilizacije pri 4 °C se je ta vsebnost po 30-tih dnevih povečala za 0,01 g/L, po 60-tih dnevih se je zmanjšala za 0,62 g/L in se je po 90-tih dnevih spet povečala za 0,05 g/L. Končna vsebnost skupnih kislin se je glede na začetno vsebnost zmanjšala za 0,56 g/L.

Vinu, ki mu je bil dodan jajčni beljak, se je vsebnost skupnih kislin po 30-tih dnevih povečala za 0,09 g/L, po 60-tih dnevih se je zmanjšala za 0,54 g/L in se je po 90-tih dnevih že spet povečala za 0,02 g/L. Končna vsebnost skupnih kislin se je glede na začetno vsebnost zmanjšala za 0,43 g/L.

Vinu, ki so mu bile dodane specialne beljakovine, se je vsebnost skupnih kislin manjšala in se je po 60-tih dnevih zmanjšala za 0,62 g/L. Po 90-tih dnevih se je vsebnost malo povečala za 0,05 g/L, torej se je končna vsebnost skupnih kislin glede na začetno vsebnost zmanjšala za 0,57 g/L.

Glede na zmanjšanje vsebnosti skupnih kislin med 90-dnevno hladno stabilizacijo si vzorci sledijo v naslednjem naraščajočem zaporedju: specialne beljakovine < kontrola < jajčni beljak, kar je identično vrstnemu redu tudi za titrabilne kisline.



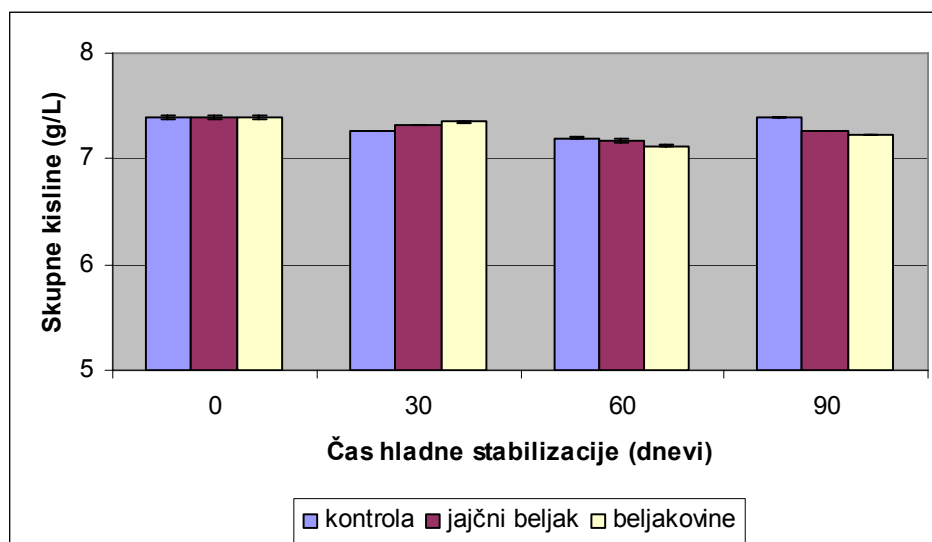
Slika 12: Odvisnost vsebnosti titrabilnih kislin (g/L) od časa hladne stabilizacije vzorca cvička PTP letnik 2006

Vsebnost titrabilnih kislin osnovnega vzorca cvička PTP letnik 2006 je bila 7,06 g/L. V času hladne stabilizacije pri 4 °C se je ta vsebnost manjšala in se je po 60-tih dnevih zmanjšala za 0,17 g/L. Po 90-tih dnevih pa se je vsebnost titrabilnih kislin povečala za 0,20 g/L. Končna vsebnost titrabilnih kislin se je glede na začetno vsebnost povečala za 0,03 g/L.

Vinu, ki mu je bil dodan jajčni beljak, se je vsebnost titrabilnih kislin po 30-tih dnevih povečala za 0,01 g/L, po 60-tih dnevih se je potem zmanjšala za 0,20 g/L ter se po 90-tih dnevih spet povečala za 0,14 g/L. Končna vsebnost titrabilnih kislin se je glede na začetno vsebnost zmanjšala za 0,05 g/L.

Vinu, ki so mu bile dodane specialne beljakovine, se je vsebnost titrabilnih kislin manjšala in se je po 60-tih dnevih zmanjšala za 0,22 g/L. Po 90-tih dnevih pa se je ta vsebnost malo povečala, in sicer za 0,14 g/L. Končna vsebnost titrabilnih kislin se je glede na začetno vsebnost zmanjšala za 0,08 g/L.

Glede na zmanjšanje vsebnosti titrabilnih kislin med 90-dnevno hladno stabilizacijo si vzorci sledijo v naslednjem naraščajočem zaporedju: specialne beljakovine < jajčni beljak, medtem ko se pri kontrolnem vzorcu vsebnost poveča.



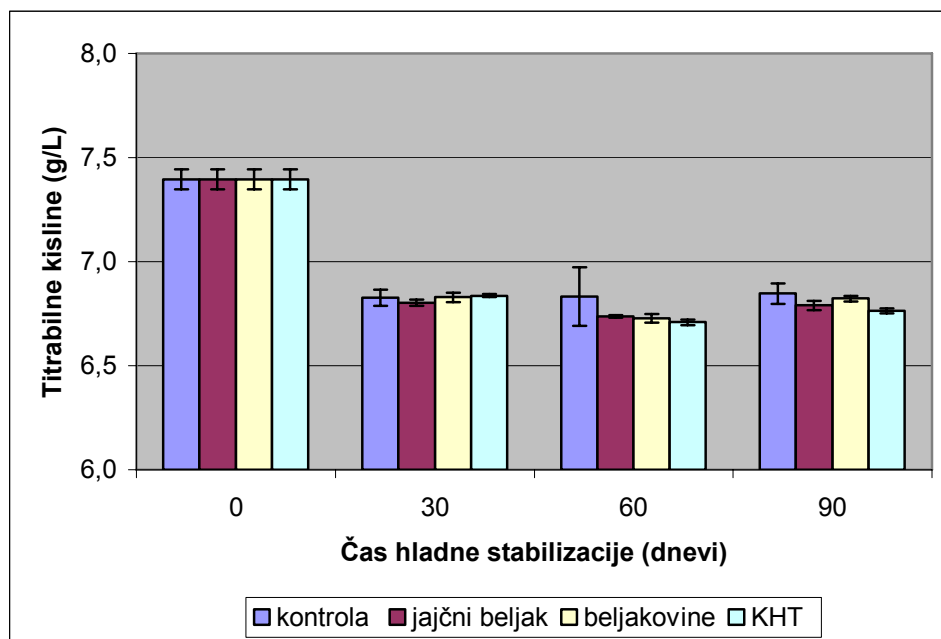
Slika 13: Odvisnost vsebnosti skupnih kislin (g/L) od časa hladne stabilizacije vzorca cvička PTP letnik 2006

Vsebnost skupnih kislin osnovnega vzorca cvička PTP letnik 2006 je bila 7,39 g/L. V času hladne stabilizacije pri 4 °C se je vsebnost manjšala in se je po 60-tih dnevih zmanjšala za 0,19 g/L. Po 90-tih dnevih se je vsebnost skupnih kislin povečala za 0,19 g/L, tako da je bila končna vsebnost enaka začetni vsebnosti.

Vinu, ki mu je bil dodan jajčni beljak, se je vsebnost manjšala in se je po 60-tih dnevih zmanjšala za 0,22 g/L. Po 90-tih dnevih se je vsebnost skupnih kislin povečala za 0,10 g/L, tako da se je končna vsebnost glede na začetno vsebnost zmanjšala za 0,12 g/L.

Vinu, ki so mu bile dodane specialne beljakovine, se je vsebnost manjšala in se je po 60-tih dnevih zmanjšala za 0,27 g/L. Po 90-tih dnevih se je vsebnost povečala za 0,11 g/L, tako da se je končna vsebnost glede na začetno vsebnost zmanjšala za 0,16 g/L.

Glede na zmanjšanje vsebnosti skupnih kislin med 90-dnevno hladno stabilizacijo si vzorci sledijo v naslednjem naraščajočem zaporedju: specialne beljakovine < jajčni beljak, medtem ko se pri kontrolnem vzorcu vsebnost ne spremeni.



Slika 14: Odvisnost vsebnosti titrabilnih kislin (g/L) od časa hladne stabilizacije vzorca rdeče zvrsti letnik 2007

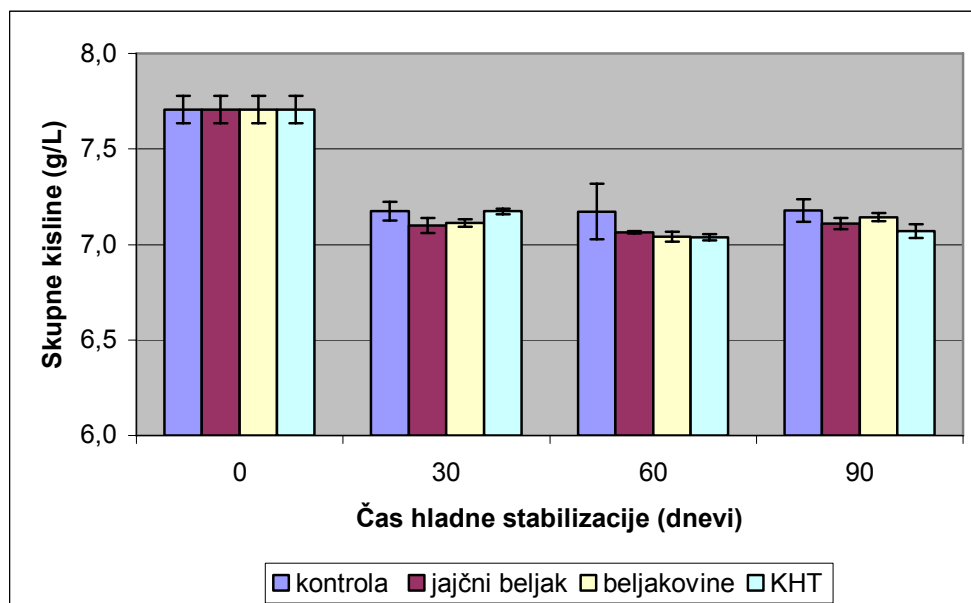
Vsebnost titrabilnih kislin osnovnega vzorca rdeče zvrsti letnik 2007 je bila 7,39 g/L. V času hladne stabilizacije pri 4 °C se je vsebnost po 30-tih dnevih zmanjšala za 0,57 g/L. Potem pa se je vsebnost titrabilnih kislin večala in se je po 90-tih dnevih ta vsebnost povečala za 0,02 g/L, tako da se je končna vsebnost glede na začetno vsebnost zmanjšala za 0,55 g/L.

Vinu, ki mu je bil dodan jajčni beljak, se je vsebnost titrabilnih kislin manjšala in se je po 60-tih dnevih zmanjšala za 0,66 g/L. Po 90-tih dnevih pa se je vsebnost titrabilnih kislin povečala za 0,05 g/L, tako da se je končna vsebnost glede na začetno vsebnost zmanjšala za 0,61 g/L.

Vinu, ki so mu bile dodane specialne beljakovine, se je vsebnost titrabilnih kislin manjšala in se je po 60-tih dnevih zmanjšala za 0,67 g/L. Po 90-tih dnevih pa se je vsebnost titrabilnih kislin povečala za 0,10 g/L, tako da se je končna vsebnost glede na začetno vsebnost zmanjšala za 0,57 g/L.

Vinu, ki mu je bila dodana KHT, se je vsebnost titrabilnih kislin manjšala in se je po 60-tih dnevih zmanjšala za 0,69 g/L. Po 90-tih dnevih pa se je vsebnost titrabilnih kislin povečala za 0,06 g/L, tako da se je končna vsebnost glede na začetno vsebnost zmanjšala za 0,63 g/L.

Glede na znižanje vsebnosti titrabilnih kislin med 90-dnevno hladno stabilizacijo si vzorci sledijo v naslednjem naraščajočem zaporedju: KHT < jajčni beljak < specialne beljakovine < kontrola.



Slika 15: Odvisnost vsebnosti skupnih kislin (g/L) od časa hladne stabilizacije vzorca rdeče zvrsti letnik 2007

Vsebnost skupnih kislin osnovnega vzorca rdeče zvrsti letnik 2007 je bila 7,71 g/L. V času hladne stabilizacije pri 4 °C se je vsebnost manjšala in se je po 60-tih dnevih zmanjšala za 0,54 g/L. Po 90-tih dnevih se je ta vsebnost povečala za 0,01 g/L (kar je spodnja meja natančnosti metode), tako da se je končna vsebnost glede na začetno vsebnost zmanjšala za 0,53 g/L.

Vinu, ki mu je bil dodan jajčni beljak, se je vsebnost titrabilnih kislin manjšala in se je po 60-tih dnevih zmanjšala za 0,64 g/L. Po 90-tih dnevih se je ta vsebnost povečala za 0,05 g/L, tako da se je končna vsebnost glede na začetno vsebnost zmanjšala za 0,59 g/L.

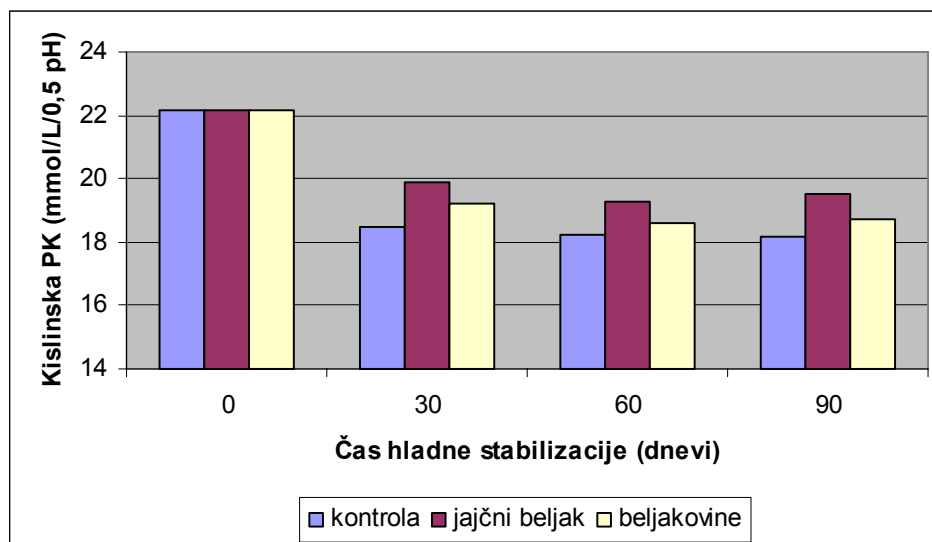
Vinu, ki so mu bile dodane specialne beljakovine, se je vsebnost titrabilnih kislin manjšala in se je po 60-tih dnevih zmanjšala za 0,67 g/L. Po 90-tih dnevih se je ta vsebnost povečala za 0,10 g/L, tako da se je končna vsebnost glede na začetno vsebnost zmanjšala za 0,57 g/L.

Vinu, ki mu je bila dodana KHT, se je vsebnost titrabilnih kislin manjšala in se je po 60-tih dnevih zmanjšala za 0,67 g/L. Po 90-tih dnevih se je ta vsebnost povečala za 0,03 g/L, tako da se je končna vsebnost glede na začetno vsebnost zmanjšala za 0,64 g/L.

Glede na zmanjšanje vsebnosti skupnih kislin med 90-dnevno hladno stabilizacijo si vzorci sledijo v naslednjem naraščajočem zaporedju: KHT < jajčni beljak < specialne beljakovine < kontrola.

4.3 REZULTATI DOLOČANJA PUFRNE KAPACITETE

Slike 15-23 predstavljajo vrednosti kislinske, bazične in dejanske pufrne kapacitete vin brez in z dodatkom čistilnih sredstev v času hladne stabilizacije pri 4 °C.



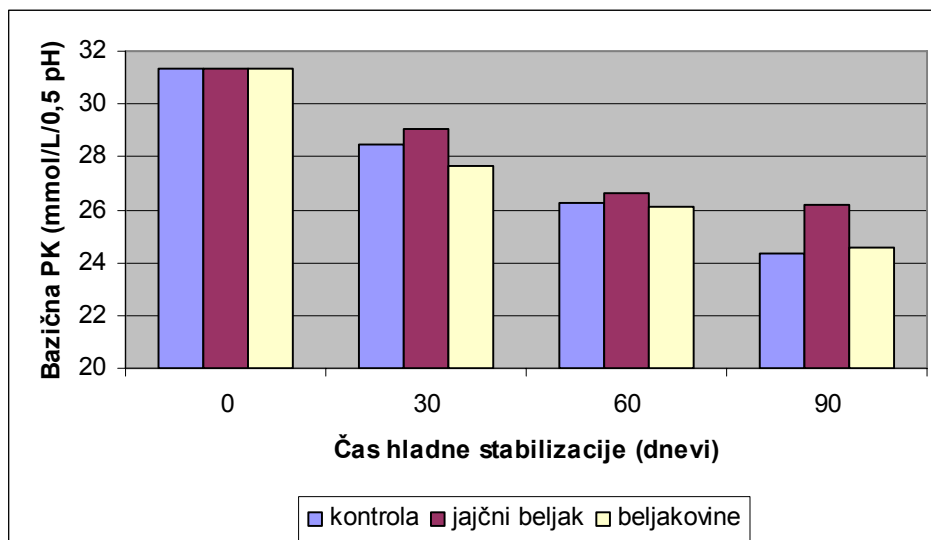
Slika 16: Odvisnost kislinske pufrne kapacitete (PK, mmol/L/0,5 pH) od časa hladne stabilizacije vzorca refoška letnik 2006

Kislinska pufna kapaciteta osnovnega vzorca refoška letnik 2006 je bila 22,19 mmol/L/0,5 pH. V času hladne stabilizacije pri 4 °C se je kislinska pufna kapaciteta manjšala in se je po 90-tih dnevih zmanjšala za 4,03 mmol/L/0,5 pH.

Vinu, ki mu je bil dodan jajčni beljak, se je vrednost kislinske pufne kapacitete manjšala, in se je po 60-tih dnevih zmanjšala za 2,89 mmol/L/0,5 pH. Po 90-tih dnevih se je kislinska pufna kapaciteta povečala za 0,25 mmol/L/0,5 pH, tako da se je končna vrednost glede na začetno vrednost zmanjšala za 2,64 mmol/L/0,5 pH.

Vinu, ki so mu bile dodane specialne beljakovine, se je vrednost kislinske pufne kapacitete manjšala, in se je po 60-tih dnevih zmanjšala za 3,56 mmol/L/0,5 pH. Po 90-tih dnevih se je kislinska pufna kapaciteta povečala za 0,08 mmol/L/0,5 pH, tako da se je končna vrednost glede na začetno vrednost zmanjšala za 3,48 mmol/L/0,5 pH.

Glede na zmanjšanje kislinske pufne kapacitete med 90-dnevno hladno stabilizacijo si vzorci sledijo v naslednjem naraščajočem zaporedju: kontrola < specialne beljakovine < jajčni beljak.



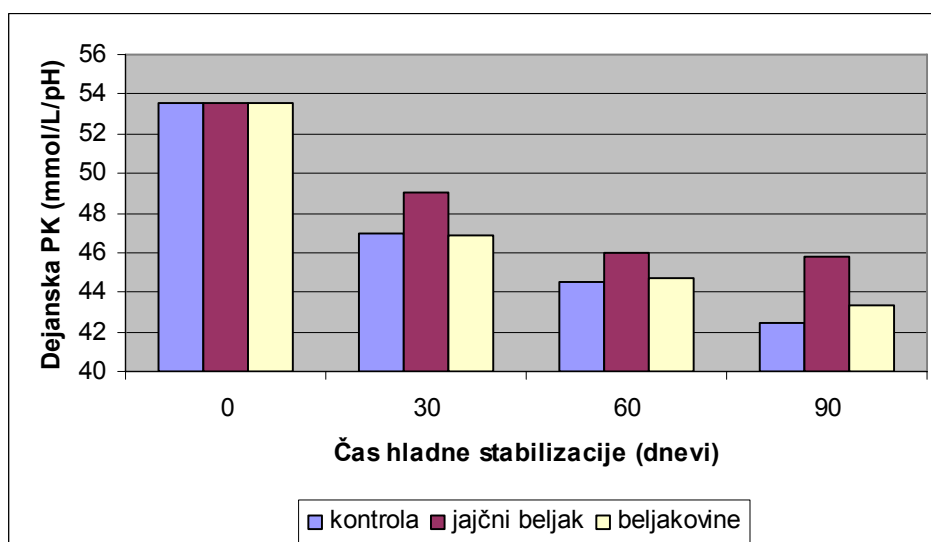
Slika 17: Odvisnost bazične pufrne kapacitete (PK, mmol/L/0,5 pH) od časa hladne stabilizacije vzorca refoška letnik 2006

Bazična pufrna kapaciteta osnovnega vzorca refoška letnik 2006 je bila 31,32 mmol/L/0,5 pH. V času hladne stabilizacije pri 4 °C se je bazična pufrna kapaciteta manjšala, tako da se je po 90-tih dnevih zmanjšala za 7,01 mmol/L/0,5 pH.

Vinu, ki mu je bil dodan jajčni beljak, se je bazična pufrna kapaciteta manjšala in se je po 90-tih dnevih zmanjšala za 5,12 mmol/L/0,5 pH.

Vinu, ki so mu bile dodane specialne beljakovine, se je bazična pufrna kapaciteta manjšala in se je po 90-tih dnevih zmanjšala za 6,78 mmol/L/0,5 pH.

Glede na zmanjšanje bazične pufrne kapacitete med 90-dnevno hladno stabilizacijo si vzorci sledijo v naslednjem naraščajočem zaporedju: kontrola < specialne beljakovine < jajčni beljak.



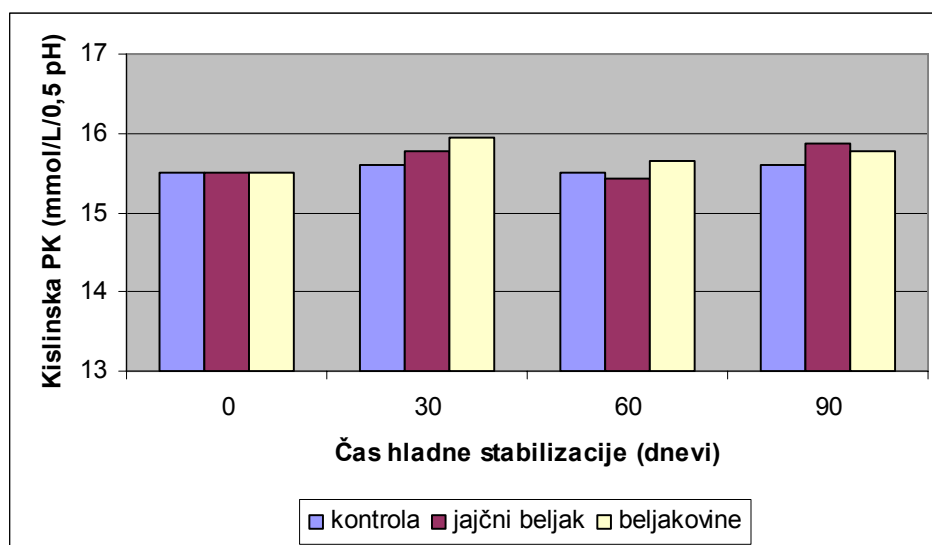
Slika 18: Odvisnost dejanske pufrne kapacitete (PK, mmol/L/pH) od časa hladne stabilizacije vzorca refoška letnik 2006

Dejanska pufrna kapaciteta osnovnega vzorca refoška letnik 2006 je bila 53,51 mmol/L/pH. V času hladne stabilizacije pri 4 °C se je dejanska pufrna kapaciteta manjšala in se je po 90-tih dnevih zmanjšala za 11,04 mmol/L/pH.

Vinu, ki mu je bil dodan jajčni beljak, se je dejanska pufrna kapaciteta manjšala in se je po 90-tih dnevih zmanjšala za 7,71 mmol/L/pH.

Vinu, ki so mu bile dodane specialne beljakovine, se je bazična pufrna kapaciteta manjšala in se je po 90-tih dnevih zmanjšala za 10,21 mmol/L/pH.

Glede na zmanjšanje dejanske pufrne kapacitete med 90-dnevno hladno stabilizacijo si vzorci sledijo v naslednjem naraščajočem zaporedju: kontrola < specialne beljakovine < jajčni beljak.



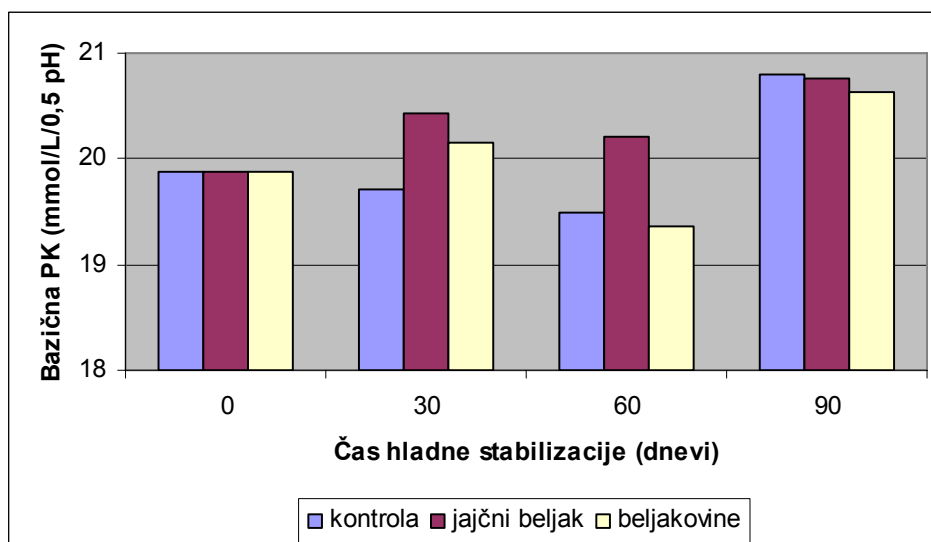
Slika 19: Odvisnost kislinske pufrne kapacitete (PK, mmol/L/0,5 pH) od časa hladne stabilizacije vzorca cvička PTP letnik 2006

Kislinska pufrna kapaciteta osnovnega vzorca cvička PTP letnik 2006 je bila 15,50 mmol/L/0,5 pH. V času hladne stabilizacije pri 4 °C se je kislinska pufrna kapaciteta po 30-tih dnevih povečala za 0,11 mmol/L/0,5 pH, po 60-tih dnevih se je vrednost zmanjšala na začetno vrednost, ki se je po 90-tih dnevih povečala za 0,09 mmol/L/0,5 pH.

Vinu, ki mu je bil dodan jajčni beljak, se je po 30-tih dnevih kislinska pufrna kapaciteta povečala za 0,28 mmol/L/0,5 pH, po 60-tih dnevih pa se je vrednost zmanjšala za 0,34 mmol/L/0,5 pH. Po 90-tih dnevih se je kislinska pufrna kapaciteta povečala za 0,44 mmol/L/0,5 pH, tako da se je končna vrednost glede na začetno vrednost povečala za 0,38 mmol/L/0,5 pH.

Vinu, ki so mu bile dodane specialne beljakovine, se je po 30-tih dnevih kislinska pufrna kapaciteta povečala za 0,45 mmol/L/0,5 pH, po 60-tih dnevih pa se je zmanjšala za 0,31 mmol/L/0,5 pH. Po 90-tih dnevih se je kislinska pufrna kapaciteta povečala za 0,14 mmol/L/0,5 pH, tako da se je končna vrednost glede na začetno vrednost povečala za 0,28 mmol/L/0,5 pH.

Glede na povečanje kislinske pufrne kapacitete si vzorci sledijo v naslednjem naraščajočem zaporedju: kontrola < specialne beljakovine < jajčni beljak.



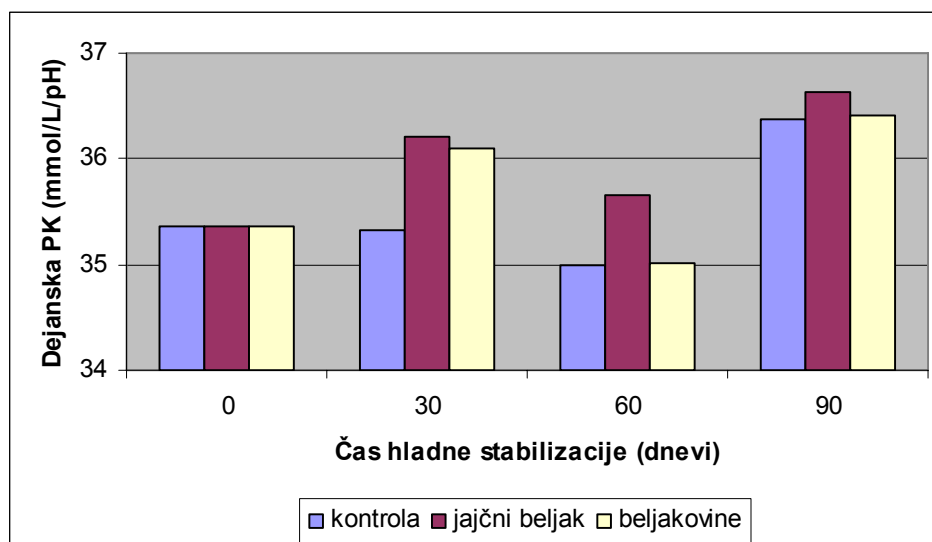
Slika 20: Odvisnost bazične pufrne kapacitete (PK, mmol/L/0,5 pH) od časa hladne stabilizacije vzorca cvička PTP letnik 2006

Bazična pufrna kapaciteta osnovnega vzorca cvička PTP letnik 2006 je bila 19,87 mmol/L/0,5 pH. V času hladne stabilizacije pri 4 °C se je bazična pufrna kapaciteta manjšala in se je po 60-tih dnevih zmanjšala za 0,38 mmol/L/0,5 pH. Po 90-tih dnevih se je bazična pufrna kapaciteta povečala za 1,30 mmol/L/0,5 pH, tako da se je končna vrednost glede na začetno vrednost povečala za 0,92 mmol/L/0,5 pH.

Vinu, ki mu je bil dodan jajčni beljak, se je bazična pufrna kapaciteta po 30-tih dnevih povečala za 0,56 mmol/L/0,5 pH, po 60-tih dnevih pa se je vrednost zmanjšala za 0,22 mmol/L/0,5 pH. Po 90-tih dnevih se je bazična pufrna kapaciteta povečala za 0,55 mmol/L/0,5 pH, tako da se je končna vrednost glede na začetno vrednost povečala za 0,89 mmol/L/0,5 pH.

Vinu, ki so mu bile dodane specialne beljakovine, se je bazična pufrna kapaciteta po 30-tih dnevih povečala za 0,28 mmol/L/0,5 pH, medtem ko se je po 60-tih dnevih zmanjšala za 0,78 mmol/L/0,5 pH. Po 90-tih dnevih se je bazična pufrna kapaciteta povečala za 1,27 mmol/L/0,5 pH, tako da se je končna vrednost glede na začetno vrednost povečala za 0,77 mmol/L/0,5 pH.

Glede na povečanje bazične pufrne kapacitete si vzorci sledijo v naslednjem naraščajočem zaporedju: specialne beljakovine < jajčni beljak < kontrola.



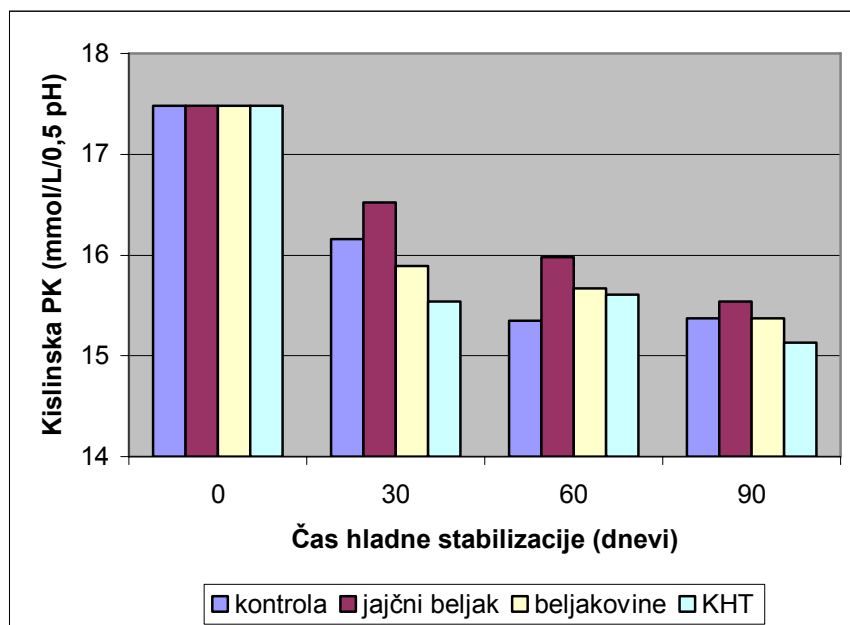
Slika 21: Odvisnost dejanske pufrne kapacitete (PK, mmol/L/pH) od časa hladne stabilizacije vzorca cvička PTP letnik 2006

Dejanska pufrna kapaciteta osnovnega vzorca cvička PTP letnik 2006 je bila 35,37 mmol/L/pH. V času hladne stabilizacije pri 4 °C se je dejanska pufrna kapaciteta manjšala in se je po 60-tih dnevih zmanjšala za 0,38 mmol/L/pH. Po 90-tih dnevih pa se je dejanska pufrna kapaciteta močno povečala za 1,39 mmol/L/pH, tako da se je končna vrednost glede na začetno vrednost povečala za 1,01 mmol/L/pH.

Vinu, ki mu je bil dodan jajčni beljak, se je dejanska pufrna kapaciteta po 30-tih dnevih povečala za 0,84 mmol/l/pH, po 60-tih dnevih pa se je zmanjšala za 0,56 mmol/L/pH. Po 90-tih dnevih se je dejanska pufrna kapaciteta povečala za 0,99 mmol/l/pH, tako da se je končna vrednost glede na začetno vrednost povečala za 1,27 mmol/L/pH.

Vinu, ki so mu bile dodane specialne beljakovine, se je dejanska pufrna kapaciteta po 30-tih dnevih povečala za 0,73 mmol/L/pH, po 60-tih dnevih pa se je vrednost zmanjšala za 1,09 mmol/L/pH. Po 90-tih dnevih se je dejanska pufrna kapaciteta povečala za 1,41 mmol/L/pH, tako da se je končna vrednost glede na začetno vrednost povečala za 1,05 mmol/L/pH.

Glede na povečanje dejanske pufrne kapacitete si sledijo vzorci v naslednjem naraščajočem zaporedju: kontrola < specialne beljakovine < jajčni beljak.



Slika 22: Odvisnost kislinske pufrne kapacitete (PK, mmol/L/0,5 pH) od časa hladne stabilizacije vzorca rdeče zvrsti letnik 2007

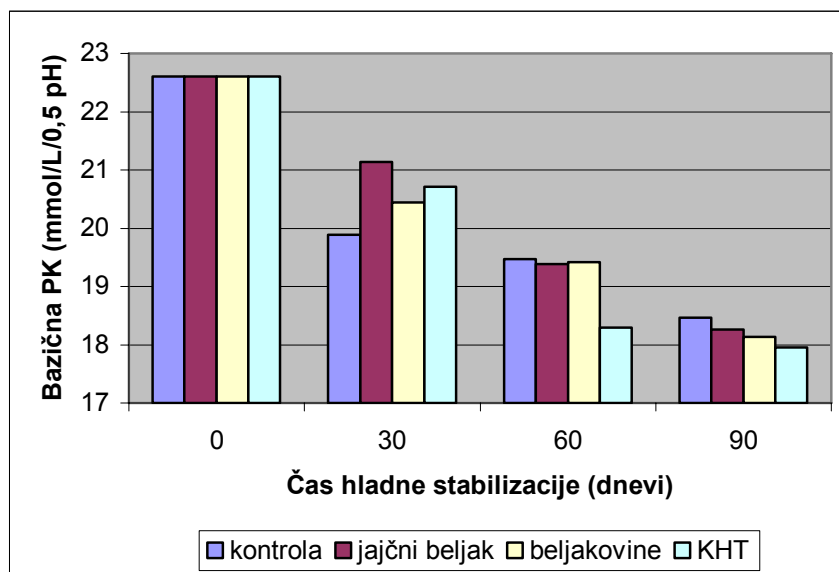
Kislinska pufrna kapaciteta osnovnega vzorca rdeče zvrsti letnik 2007 je bila 17,48 mmol/L/0,5 pH. V času hladne stabilizacije pri 4 °C se je kislinska pufrna kapaciteta manjšala in se je po 60-tih dnevih zmanjšala za 2,13 mmol/L/0,5 pH. Po 90-tih dnevih se je kislinska pufrna kapaciteta malo povečala za 0,02 mmol/L/0,5 pH, tako da se je končna vrednost glede na začetno vrednost zmanjšala za 2,11 mmol/L/0,5 pH.

Vinu, ki mu je bil dodan jajčni beljak, se je kislinska pufrna kapaciteta manjšala in se je po 90-tih dnevih zmanjšala za 1,94 mmol/L/0,5 pH.

Vinu, ki so mu bile dodane specialne beljakovine, se je kislinska pufrna kapaciteta manjšala in se je po 90-tih dnevih zmanjšala za 2,11 mmol/L/0,5 pH.

Vinu, ki mu je bil dodan KHT, se je kislinska pufrna kapaciteta po 30-tih dnevih zmanjšala za 1,94 mmol/L/0,5 pH, po 60-tih dnevih pa se je povečala za 0,07 mmol/L/0,5 pH. Po 90-tih dnevih se je vrednost kislinske pufrne kapacitete zmanjšala za 0,48 mmol/L/0,5 pH, tako da se je končna vrednost glede na začetno vrednost zmanjšala za 2,35 mmol/L/0,5 pH.

Glede na zmanjšanje kislinske pufrne kapacitete med 90-dnevno hladno stabilizacijo si vzorci sledijo v naslednjem naraščajočem zaporedju: KHT < specialne beljakovine in kontrola < jajčni beljak.



Slika 23: Odvisnost bazične pufrne kapacitete (PK, mmol/L/0,5 pH) od časa hladne stabilizacije vzorca rdeče zvrsti letnik 2007

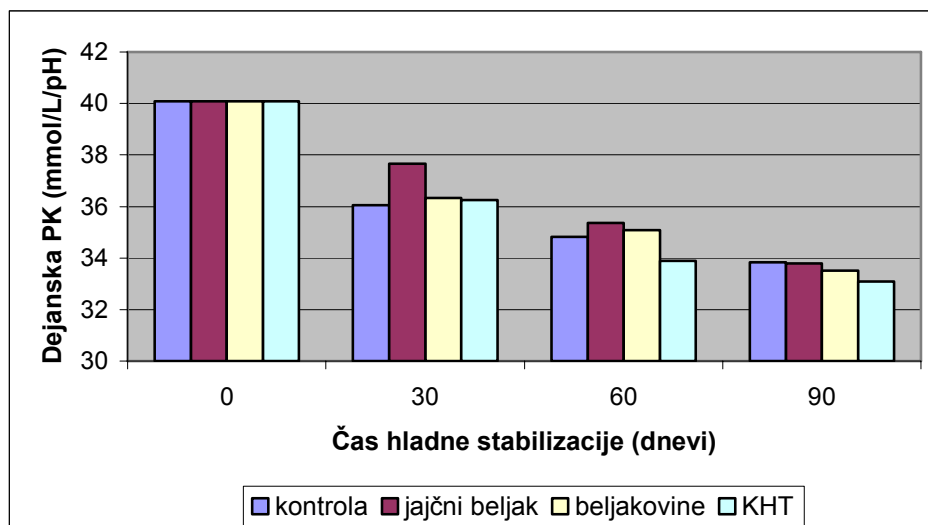
Bazična pufrna kapaciteta osnovnega vzorca rdeče zvrsti letnik 2007 je bila 22,60 mmol/L/0,5 pH. V času hladne stabilizacije pri 4 °C se je bazična pufrna kapaciteta manjšala in se je po 90-tih dnevih zmanjšala za 4,14 mmol/L/0,5 pH.

Vinu, ki mu je bil dodan jajčni beljak, se je bazična pufrna kapaciteta manjšala in se je po 90-tih dnevih zmanjšala za 4,34 mmol/L/0,5 pH.

Vinu, ki so mu bile dodane specialne beljakovine, se je bazična pufrna kapaciteta manjšala in se je po 90-tih dnevih zmanjšala za 4,47 mmol/L/0,5 pH.

Vinu, ki mu je bil dodan KHT, se je bazična pufrna kapaciteta manjšala in se je po 90-tih dnevih zmanjšala za 4,65 mmol/L/0,5 pH.

Glede na zmanjšanje bazične pufrne kapacitete med 90-dnevno hladno stabilizacijo si vzorci sledijo v naslednjem naraščajočem zaporedju: KHT < specialne beljakovine < jajčni beljak < kontrola.



Slika 24: Odvisnost dejanske pufrne kapacitete (PK, mmol/L/pH) od časa hladne stabilizacije vzorca rdeče zvrsti letnik 2007

Dejanska pufrna kapaciteta osnovnega vzorca rdeče zvrsti letnik 2007 je bila 40,08 mmol/L/pH. V času hladne stabilizacije pri 4 °C se je dejanska pufrna kapaciteta manjšala in se je po 90-tih dnevih zmanjšala za 6,25 mmol/L/pH.

Vinu, ki so mu bile dodane beljakovine, se je dejanska pufrna kapaciteta manjšala in se je po 90-tih dnevih zmanjšala za 6,28 mmol/L/pH.

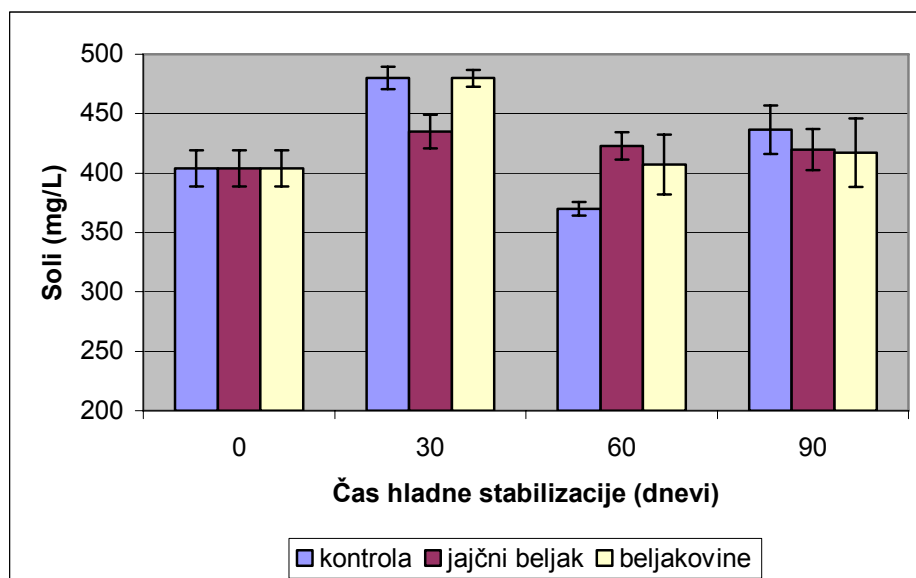
Vinu, ki so mu bile dodane specialne beljakovine, se je dejanska pufrna kapaciteta manjšala in se je po 90-tih dnevih zmanjšala za 6,58 mmol/L/pH.

Vinu, ki mu je bil dodan KHT, se je dejanska pufrna kapaciteta manjšala in se je po 90-tih dnevih zmanjšala za 7,00 mmol/L/pH.

Glede na zmanjšanje dejanske pufrne kapacitete med 90-dnevno hladno stabilizacijo si vzorci sledijo v naslednjem naraščajočem zaporedju: KHT < specialne beljakovine < jajčni beljak < kontrola.

4.4 REZULTATI DOLOČANJA KISLODELUJOČIH SOLI

Slike 24-27 predstavljajo izračunane koncentracije kislodelujočih soli vin brez in z dodatkom čistilnih sredstev v času hladne stabilizacije pri 4 °C.



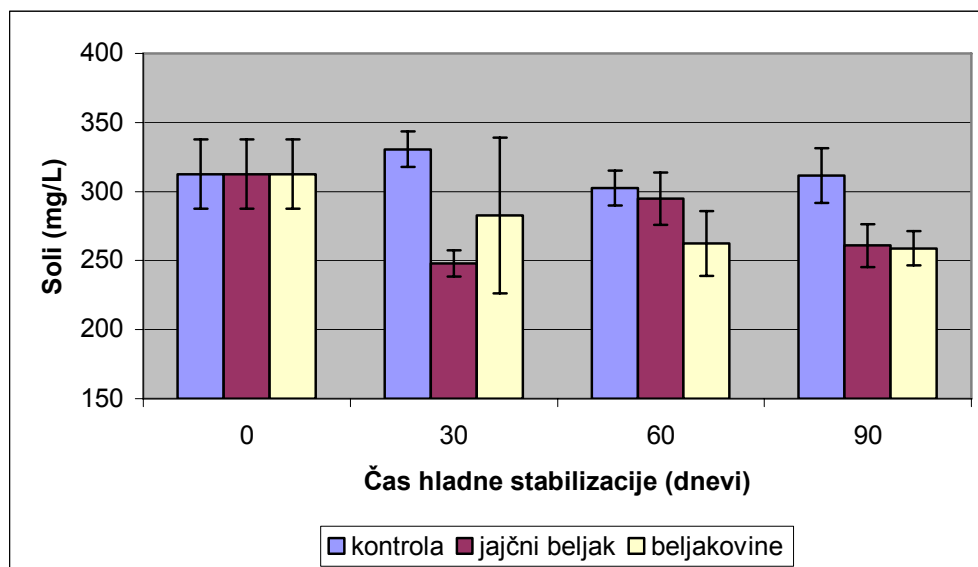
Slika 25: Odvisnost vsebnosti kislodelujočih soli (mg/L) od časa hladne stabilizacije vzorca refoška letnik 2006

Koncentracija kislodelujočih soli osnovnega vzorca refoška letnik 2006 je bila 404 mg/L. V času hladne stabilizacije pri 4 °C se je koncentracija kislodelujočih soli po 30-tih dnevih povečala za 76 mg/L, potem pa se je manjšala in se je po 90-tih dnevih zmanjšala za 136 mg/L. Torej se je končna koncentracija glede na začetno koncentracijo zmanjšala za 60 mg/L.

Vinu, ki mu je bil dodan jajčni beljak, se je koncentracija kislodelujočih soli po 30-tih dnevih povečala za 31 mg/L, potem pa se je manjšala in se je po 90-tih dnevih za 15 mg/L. Torej se je končna koncentracija glede na začetno koncentracijo povečala za 16 mg/L.

Vinu, ki so mu bile dodane specialne beljakovine, se je koncentracija kislodelujočih soli po 30-tih dnevih povečala za 76 mg/L, po 60-tih dnevih pa se je zmanjšala za 73 mg/L. Po 90-tih dnevih se je koncentracija kislodelujočih soli povečala za 10 mg/L, tako da se je končna koncentracija glede na začetno koncentracijo povečala za 13 mg/L.

Glede na povečanje vsebnosti kislodelujočih soli si vzorci sledijo v naslednjem naraščajočem zaporedju: specialne beljakovine < jajčni beljak < kontrola.



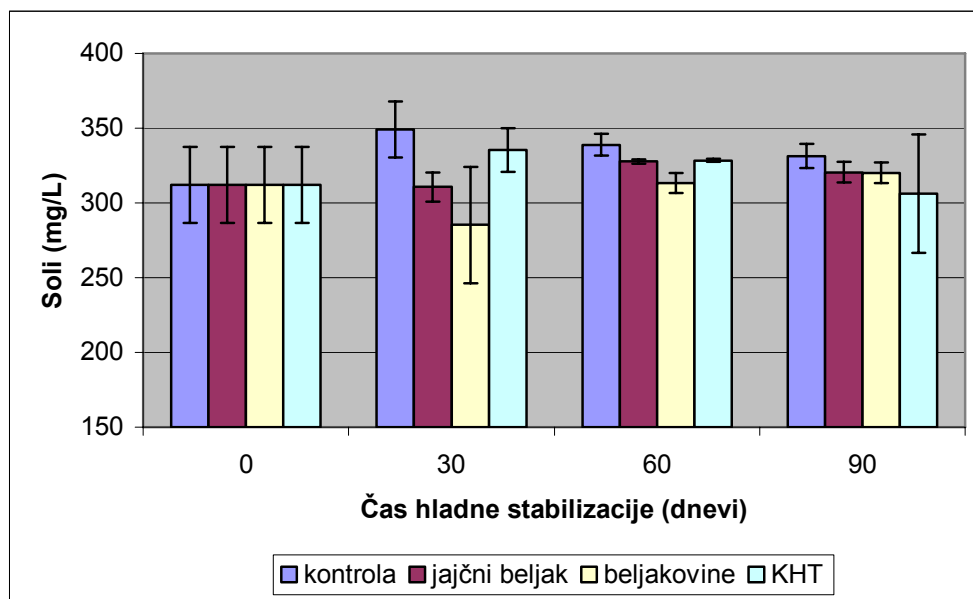
Slika 26: Odvisnost vsebnosti kislodelujočih soli (mg/L) od časa hladne stabilizacije vzorca cvička PTP letnik 2006

Koncentracija kislodelujočih soli osnovnega vzorca cvička PTP letnik 2006 je bila 330 mg/L. V času hladne stabilizacije pri 4 °C se je koncentracija kislodelujočih soli manjšala in se je po 90-tih dnevih zmanjšala za 34 mg/L.

Vinu, ki mu je bil dodan jajčni beljak, se je koncentracija kislodelujočih soli po 30-tih dnevih zmanjšala za 82 mg/L, po 60-tih dnevih pa se je povečala za 38 mg/L. Po 90-tih dnevih se je koncentracija kislodelujočih soli zmanjšala za 10 mg/L, tako da se je končna koncentracija glede na začetno koncentracijo zmanjšala za 54 mg/L.

Vinu, ki so mu bile dodane specialne beljakovine, se je koncentracija kislodelujočih soli manjšala in se je po 90-tih dnevih zmanjšala za 78 mg/L.

Glede na zmanjšanje koncentracije kislodelujočih soli si vzorci sledijo v naslednjem naraščajočem zaporedju: specialne beljakovine < jajčni beljak < kontrola.



Slika 27: Odvisnost vsebnosti kislodelujočih soli (g/L) od časa hladne stabilizacije vzorca rdeče zvrsti letnik 2007

Koncentracija kislodelujočih soli osnovnega vzorca rdeče zvrsti letnik 2007 je bila 312 mg/L. V času hladne stabilizacije pri 4 °C se je koncentracija kislodelujočih soli po 30-tih dnevih povečala za 37 mg/L. Potem pa se je koncentracija kislodelujočih soli manjšala in se je po 90-tih dnevih zmanjšala za 18 mg/L, tako da se je končna koncentracija glede na začetno koncentracijo povečala za 19 mg/L.

Vinu, ki mu je bil dodan jajčni beljak, se je koncentracija kislodelujočih soli po 30-tih dnevih zmanjšala za 1 mg/L, po 60-tih dnevih pa se je povečala za 17 mg/L. Po 90-tih dnevih se je koncentracija kislodelujočih soli zmanjšala za 7 mg/L, tako da se je končna koncentracija glede na začetno koncentracijo povečala za 10 mg/L.

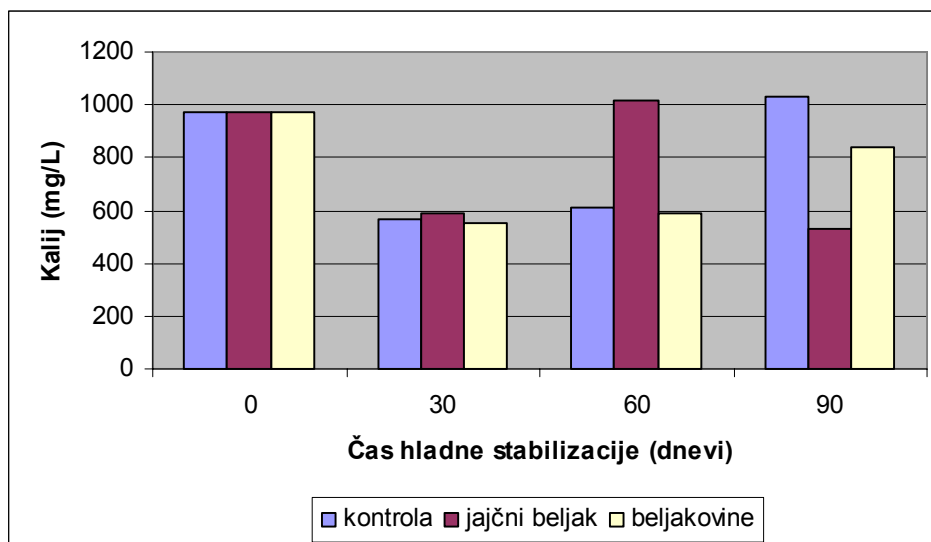
Vinu, ki so mu bile dodane specialne beljakovine, se je koncentracija kislodelujočih soli po 30-tih dnevih zmanjšala za 27 mg/L. Potem pa se je koncentracija kislodelujočih soli večala in se je po 90-tih dnevih povečala za 34 mg/L, tako da se je končna koncentracija glede na začetno koncentracijo nekoliko povečala, za 7 mg/L.

Vinu, ki mu je bil dodan KHT, se je koncentracija kislodelujočih soli po 30-tih dnevih povečala za 24 mg/L. Potem pa se je koncentracija kislodelujočih soli manjšala in se po 90-tih dnevih zmanjšala za 30 mg/L, tako da se je končna koncentracija glede na začetno koncentracijo najmanj zmanjšala, in sicer samo za 6 mg/L.

Glede na povečanje vsebnosti kislodelujočih soli si vzorci sledijo v naslednjem naraščajočem zaporedju: specialne beljakovine < jajčni beljak < kontrola, medtem ko se je v vzorcu z dodatkom KHT vsebnost zmanjšala.

4.5 REZULTATI DOLOČANJA VSEBNOSTI KALIJA

Slike 28-31 predstavljajo izmerjene koncentracije kalija v vinu brez in z dodatkom čistilnih sredstev v času hladne stabilizacije pri 4 °C.



Slika 28: Odvisnost vsebnosti kalija (mg/L) od časa hladne stabilizacije vzorca refoška letnik 2006

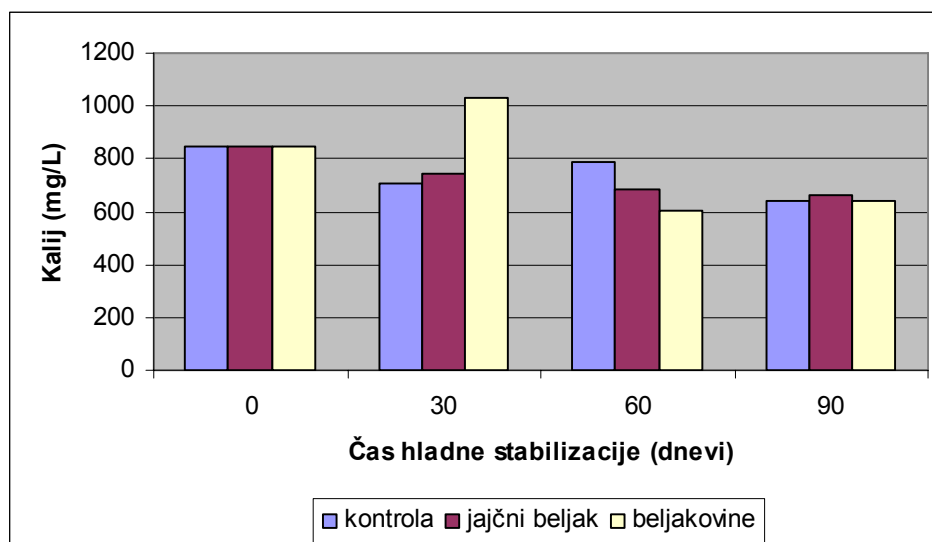
Koncentracija kalija osnovnega vzorca refoška letnik 2006 je bila 974,5 mg/L. V času hladne stabilizacije pri 4 °C se je koncentracija kalija po 30-tih dnevih zmanjšala za 404 mg/L. Potem pa se je koncentracija kalija večala in se je po 90-tih dnevih povečala za 461,5 mg/L, tako da se je končna koncentracija glede na začetno koncentracijo povečala za 57,5 mg/L.

Vinu, ki so mu je bil dodan jajčni beljak, se je koncentracija kalija po 30-tih dnevih zmanjšala za 384,5 mg/L, po 60-tih dnevih pa se je povečala za 423 mg/L. Po 90-tih dnevih se je koncentracija kalija zmanjšala za 481 mg/L, tako da se je končna koncentracija glede na začetno koncentracijo zmanjšala za 442,5 mg/L.

Vinu, ki so mu bile dodane specialne beljakovine, se je koncentracija kalija po 30-tih dnevih zmanjšala za 423,5 mg/L. Potem pa se je koncentracija kalija večala in se je po 90-tih dnevih povečala za 289 mg/L, tako da se je končna koncentracija glede na začetno koncentracijo zmanjšala za 134,5 mg/L.

Vodni raztopini KHT, ki je bila analizirana vzporedno z vzorcem refoška letnik 2006, se je med 90-dnevno hladno stabilizacijo koncentracija kalija zmanjšala za 812 mg/L.

Glede na zmanjšanje vsebnosti kalija si vzorca sledita v naslednjem naraščajočem zaporedju: jajčni beljak < specialne beljakovine, medtem ko je pri kontroli prišlo do povečanja.



Slika 29: Odvisnost vsebnosti kalija (mg/L) od časa hladne stabilizacije vzorca cvička PTP letnik 2006

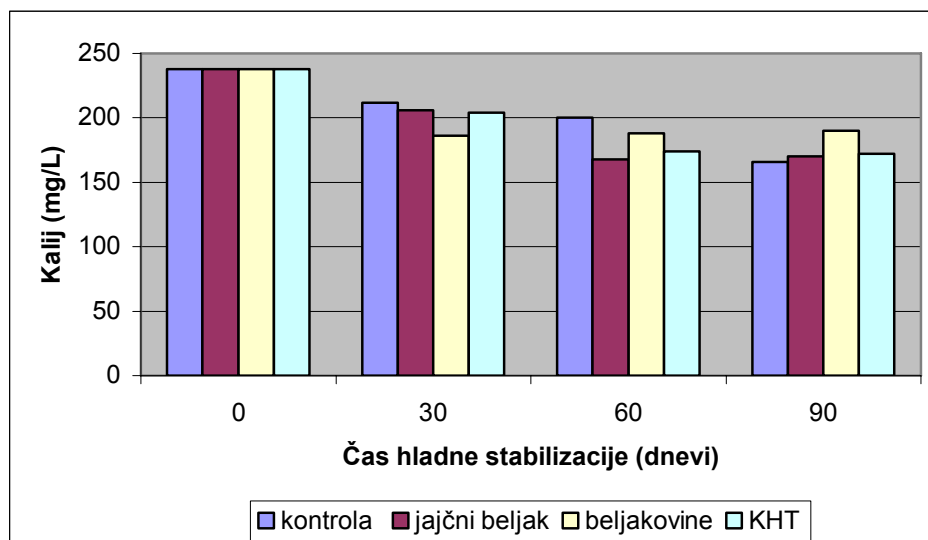
Koncentracija kalija osnovnega vzorca cvička PTP letnik 2006 je bila 848,5 mg/L. V času hladne stabilizacije pri 4 °C se je koncentracija kalija po 30-tih dnevih zmanjšala za 143,5 mg/L, po 60-tih dnevih pa se je povečala za 82 mg/L. Po 90-tih dnevih se je koncentracija kalija zmanjšala za 144 mg/L, tako da se je končna koncentracija glede na začetno koncentracijo zmanjšala za 205,5 mg/L.

Vinu, ki mu je bil dodan jajčni beljak, se je koncentracija kalija manjšala in se je po 90-tih dnevih zmanjšala za 184,5 mg/L.

Vinu, ki so mu bile dodane specialne beljakovine, se je koncentracija kalija po 30-tih dnevih povečala za 185 mg/L, po 60-tih dnevih pa se je zmanjšala za 431,5 mg/L. Po 90-tih dnevih se je koncentracija kalija povečala za 41 mg/L, tako da se je končna koncentracija glede na začetno koncentracijo zmanjšala za 287,5 mg/L.

Vodni raztopini KHT, ki je bila analizirana vzporedno z vzorcem cvička PTP letnik 2006, se je med 90-dnevno hladno stabilizacijo koncentracija kalija zmanjšala za 817 mg/L.

Glede na zmanjšanje vsebnosti kalija si sledijo vzorci v naslednjem naraščajočem zaporedju: kontrola < specialne beljakovine < jajčni beljak.



Slika 30: Odvisnost vsebnosti kalija (mg/L) od časa hladne stabilizacije vzorca rdeče zvrsti letnik 2007

Koncentracija kalija osnovnega vzorca rdeče zvrsti letnik 2007 je bila najmanjša, in sicer samo 238 mg/L. V času hladne stabilizacije pri 4 °C se je koncentracija kalija manjšala in se je po 90-tih dnevih zmanjšala za 72 mg/L.

Vinu, ki mu je bil dodan jajčni beljak, se je koncentracija kalija manjšala in se po 60-tih dnevih zmanjšala za 70 mg/L. Po 90-tih dnevih pa se je koncentracija kalija povečala za 2 mg/L, tako da se je končna koncentracija glede na začetno koncentracijo zmanjšala za 68 mg/L.

Vinu, ki so mu bile dodane specialne beljakovine, se je koncentracija kalija po 30-tih dnevih zmanjšala 52 mg/L. Potem pa se je koncentracija kalija začela večati in se je po 90-tih dnevih povečala za 4 mg/L, tako da se je končna koncentracija glede na začetno koncentracijo zmanjšala za 48 mg/L.

Vinu, ki mu je bil dodan KHT, se je koncentracija kalija manjšala in se je po 90-tih dnevih zmanjšala za 66 mg/L.

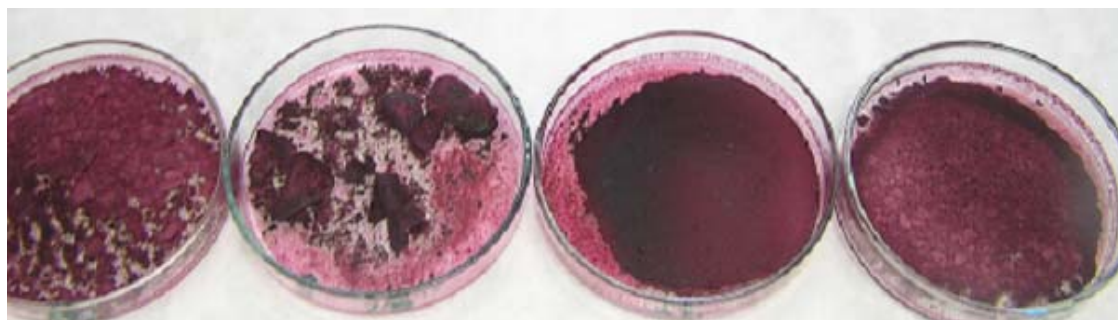
Po 90-dnevni hladni stabilizaciji si glede na zmanjšanje kalija sledijo vzorci v naslednjem naraščajočem zaporedju: kontrola > jajčni beljak > KHT > specialne beljakovine.

Slike 31-34 predstavljajo posnetke usedline izločenega vinskega kamna vzorca rdeče zvrsti letnik 2007.



Slika 31: Posnetek usedline izločenega vinskega kamna vzorca rdeče zvrsti letnik 2007 po 30-dnevni hladni stabilizaciji (od leve proti desni: kontrola, KHT, jajčni beljak, specialne beljakovine)

Kot je razvidno iz slike 31 je usedlina izločenega vinskega kamna po 30-dnevni hladni stabilizaciji kontrolnega vzorca podobna vzorcu z dodatkom specialnih beljakovin; opazimo srednje velike kristale, bordo-rdeče obarvane. V vzorcu z dodatkom jajčnega beljaka opazimo fino mlete, manjše kristale rdeče obarvane. V vzorcu z dodatkom KHT so kristali največji, temno rdeče obarvani.



Slika 32: Posnetek usedline izločenega vinskega kamna vzorca rdeče zvrsti letnik 2007 po 60-dnevni hladni stabilizaciji (od leve proti desni: kontrola, KHT, jajčni beljak, specialne beljakovine)

Kot je razvidno iz slike 32 je usedlina izločenega vinskega kamna po 60-dnevni hladni stabilizaciji pri vseh vzorcih podobna kot po 30-dnevni hladni stabilizaciji, le da se tu izloči večja količina kristalov in so barve usedline vinskega kamna temnejše.



Slika 33: Posnetek usedline izločenega vinskega kamna vzorca rdeče zvrsti letnik 2007 po 90-dnevni hladni stabilizaciji (od leve proti desni: kontrola, KHT, jajčni beljak, specialne beljakovine)

Kot je razvidno iz slike 33 je usedlina izločenega vinskega kamna po 90-dnevni hladni stabilizaciji v kontrolnem vzorcu in vzorcu z dodatkom jajčnega beljaka podobna kot po 60-dnevni hladni stabilizaciji, le da se tu izloči večja količina kristalov in so barve usedline še temnejše. V vzorcu z dodatkom specialnih beljakovin se izloči manjša količina kristalov kot po 60-dnevni stabilizaciji, medtem ko v vzorcu z dodatkom KHT ostane izločena količina kristalov nespremenjena.



Slika 34: Posnetek usedline izločenega vinskega kamna vzorca rdeče zvrsti letnik 2007 (od leve proti desni: kontrola, KHT, jajčni beljak, specialne beljakovine)

V prvi vrsti so prikazani vzorci rdeče zvrsti letnik 2007 po 30-dnevni hladni stabilizaciji, v drugi vrsti po 60-dnevni hladni stabilizaciji in v tretji vrsti po 90-dnevni hladni stabilizaciji.

5 RAZPRAVA

Pri poskusu smo uporabili tri vzorce vina glede na sorto ali zvrst (letnik 2006 in 2007) in dve beljakovinski čistilni sredstvi: jajčni beljak, specialne beljakovine. Pri vzorcu vina letnik 2007 smo uporabili prenasičenje z dodatkom KHT s koncentracijo 4 g/L. V poskusih pri obeh vzorcih letnika 2006 pa je bila primerjalno analizirana vodna raztopina KHT s koncentracijo 5,7 g/L, kateri smo izmerili vsebnost kalija. Vzorce vina smo pretočili v 0,5 L plastenke in jih postavili na temperaturo 4 °C. Najprej smo izmerili vrednosti osnovnega vina, potem pa smo vino vzorčili po 30-, 60- in 90-tih dnevih. Vzorcev med hladno stabilizacijo nismo mešali. Presenetljivo je, da imajo tudi vzorci vina med 90-dnevno hladno stabilizacijo, pri katerem nismo opravili nobenih enoloških posegov (kontrola), zelo podoben potek. Pri vinu z dodatkom beljakovinskih čistilnih sredstev lahko sklepamo, da jajčni beljak, želatina, ribji mehur in kazeini reagirajo s tanini. Znano je, da tako kalijeve ioni kot hidrogentartratni ioni (HT^-) reagirajo s tanini. Zato je večja verjetnost, da je začetek kristalizacije poznejši v rdečih vinih v primerjavi z belimi vini (Veber, 2006). Prav tako kovine, sulfati, beljakovine, gume, polifenoli idr. lahko tvorijo komplekse s prosto vinsko kislino in kalijevimi ioni ter s tem zavirajo tvorbo KHT. Ti kompleksi se večinoma oblikujejo med vinsko kislino in polifenoli v rdečem vinu (Zoecklein, 1988). Pozornost je treba posvečati tudi stalni temperaturi, saj temperaturno nihanje upočasni rast kristalov; v najslabšem primeru sploh ne pride do nastanka jeter, brez njih pa kristalizacija ne poteče (Veber, 2006). Vinski kamen se včasih počasi izloča tudi s hlajenjem, vendar navadno hlajenje ne zadošča. Da pospešimo izločanje vinskega kamna, moramo vino ohladiti do zmrzišča in tako ohlajevati vsaj pet dni (Judež, 1981).

5.2 RAZPRAVA O VZORCU REFOŠKA LETNIK 2006

Vrednost pH (slika 1) se je med 90-dnevno hladno stabilizacijo v vseh treh vzorcih nižala, kar ni v skladu s pričakovanji, saj se z manjšanjem kislin vrednost pH dvigne, kar pa je odvisno od začetne vrednosti pH vzorca, če je višja ali nižja od vrednosti 3,7. Vendar je podobno dokazal tudi Zoecklein (1988), ko je hladno stabiliziral penino iz zvrsti vin in se je vrednost pH po hlajenju znižala. Po pričakovanjih pa se je vsebnost titrabilnih (slika 9) in skupnih kislin (slika 10) med 90-dnevno hladno stabilizacijo v vseh treh vzorcih zmanjšala. Največje zmanjšanje titrabilnih kislin smo opazili v vzorcu z dodatkom specialnih beljakovin, najmanjše pa v vzorcu z dodatkom jajčnega beljaka. Iz predpostavke, da 1 g izločenega primarnega KHT zniža kislost vina za 0,4 g/L (Šikovec, 1993), teoretično izračunamo izločen KHT. Ker je kalij sestavni del vinskega kamna, naj bi se z izločanjem KHT zmanjšala koncentracija kalija. Med 90-dnevno hladno stabilizacijo se je v kontrolnem vzorcu teoretično izločilo 1,40 g kristalov KHT, kar je primerljivo z 38 % zmanjšanjem koncentracije kalija med 60-dnevno hladno stabilizacijo, saj se koncentracija kalija po 90-tih dnevih povečala za 6 % glede na začetno koncentracijo. V vzorcu z dodatkom jajčnega beljaka se je med 90-dnevno hladno stabilizacijo teoretično izločilo 1,08 g KHT kristalov, vendar se je koncentracija kalija po 90-tih dnevih zmanjšala za kar 45 %. V vzorcu z dodatkom specialnih beljakovin se je podobno kot v kontrolnem vzorcu med 90 dnevno hladno stabilizacijo izločilo 1,43 g kristalov KHT, vendar se je koncentracija kalija po 90-tih dnevih zmanjšala le za 14 %. V raztopini KHT (5,7 g/L) se je po 90-tih dnevih v največjem obsegu zmanjšala koncentracija kalija, za 69 %. Bazična (slika 16), kislinska (slika 15) in dejanska (slika 17) pufrna kapaciteta so se med hladno stabilizacijo v vseh treh vzorcih

zmanjšale, kar je po pričakovanjih, saj po Ribéreau-Gayonu in sod. (2000) dodatek vinske kisline poveča pufrno kapaciteto, tako lahko pričakujemo, da se bo le-ta med stabilizacijo vina na vinski kamen zmanjšala. Največje zmanjšanje bazične, kislinske in dejanske pufrne kapacitete smo opazili v kontrolnem vzorcu, najmanjše pa pri vzorcu z dodatkom jajčnega beljaka. Koncentracija kislodelujočih soli (slika 24) se je med 90-dnevno hladno stabilizacijo v kontrolnem vzorcu zmanjšala, medtem ko se je v vinu z dodatkom beljakovinskih čistilnih sredstev povečala.

5.3 RAZPRAVA O VZORCU CVIČKA PTP LETNIK 2006

Vrednost pH (slika 2) se je po pričakovanjih med 90-dnevno hladno stabilizacijo v vseh treh vzorcih povišala, in sicer pri vseh vzorcih enako za 0,03 enote. Vsebnost titrabilnih (slika 11) in skupnih (slika 12) kislin se je v vzorcih z dodatkom čistilnih sredstev med 90-dnevno hladno stabilizacijo zmanjšala. V vseh vzorcih se je vsebnost titrabilnih med 60-dnevno hladno stabilizacijo zmanjšala, vendar se je potem vsebnost po 90-tih dnevih povečala, v kontrolnem vzorcu celo nad začetno vsebnostjo. Enako, kot v vzorcu refoška letnik 2006, smo teoretično izračunali izločen KHT glede na zmanjšanje vsebnosti skupnih kislin. V kontrolnem vzorcu se med 90-dnevno hladno stabilizacijo vsebnost skupnih kislin ne spremeni, vendar pa se to ne ujema z 24 % zmanjšanjem koncentracije kalija. Če pa opazujemo kontrolni vzorec med 60-dnevno hladno stabilizacijo, lahko vidimo, da je prišlo do zmanjšanja skupnih kislin; teoretično se je izločilo 0,48 g kristalov KHT. V vzorcu z dodatkom jajčnega beljaka se je med 90-dnevno hladno stabilizacijo teoretično izločilo 0,30 g kristalov KHT, v vinu z dodatkom specialnih beljakovin pa 0,40 g kristalov KHT. Prav tako je bilo opazno večje zmanjšanje koncentracija kalija v vzorcu z dodatkom specialnih beljakovin (24 %), kot v vzorcu z dodatkom jajčnega beljaka (22 %). V raztopini KHT (5,7 g/L) se po 90-tih dnevih zmanjšala koncentracija kalija za 69 %. Bazična (slika 19), kislinska (slika 18) in dejanska (slika 20) pufrna kapaciteta so se med 90-dnevno hladno stabilizacijo v vseh treh vzorcih povečale, kar nismo pričakovali. Največje povečanje bazične pufrne kapacitete smo opazili v kontrolnem vzorcu, najmanjše pa pri vzorcu z dodatkom specialnih beljakovin. Največje povečanje kislinske in dejanske pufrne kapacitete smo opazili v vzorcu z dodatkom jajčnega beljaka, najmanjše pa v kontrolnem vzorcu. Koncentracija kislodelujočih soli (slika 25) se je med 90-dnevno hladno stabilizacijo v vseh treh vzorcih zmanjšala, in sicer največje zmanjšanje koncentracije smo opazili v vzorcu z dodatkom specialnih beljakovin in najmanjše v kontrolnem vzorcu.

5.4 RAZPRAVA O VZORCU RDEČE ZVRSTI LETNIK 2007

Vrednost pH (slika 3) se je enako kot pri vzorcu refoška letnik 2006 med 90-dnevno hladno stabilizacijo v vseh štirih vzorcih nižala, kar ni v skladu s pričakovanji. Po pričakovanjih pa se je vsebnost titrabilnih (slika 13) in skupnih (slika 14) kislin med 90-dnevno hladno stabilizacijo v vseh štirih vzorcih manjšala. Največje zmanjšanje titrabilnih kislin smo opazili v vzorcu z dodatkom KHT in najmanjše v kontrolnem vzorcu. Enako, kot v vzorcu refoška letnik 2006, smo teoretično izračunali izločen KHT glede na zmanjšanje vsebnosti skupnih kislin. Med 90-dnevno hladno stabilizacijo se je v kontrolnem vzorcu teoretično izločilo 1,33 g kristalov KHT, vendar pa se je izločila v kontrolnem vzorcu največja koncentracija kalija (30 %). V vzorcu z dodatkom jajčnega beljaka se je izločilo 1,48 g kristalov KHT, koncentracija kalija pa se je zmanjšala za

29 %. V vzorcu z dodatkom specialnih beljakovin se je izločilo 1,43 g kristalov KHT, vendar smo tu opazili najmanjše zmanjšanje koncentracija kalija (20 %). V vzorcu vina z dodatkom KHT (4 g/L) se je izločilo 1,60 g kristalov KHT, koncentracija kalija pa se je zmanjšala za 29 %, kar je primerljivo s kontrolnim vzorcem in dodatkom jajčnega beljaka. Bazična (slika 22), kislinska (slika 21) in dejanska (slika 23) pufrna kapaciteta so se med 90-dnevno hladno stabilizacijo v vseh štirih vzorcih zmanjšale, kar je po Ribéreau-Gayonu in sod. (2000) v skladu s pričakovanji. Največje zmanjšanje bazične, kislinske in dejanske pufrne kapacitete smo opazili v vzorcu z dodatkom KHT. Najmanjše zmanjšanje bazične in dejanske pufrne kapacitete smo opazili v kontrolnem vzorcu, medtem ko smo najmanjše zmanjšanje kislinske pufrne kapacitete opazili v vzorcu z dodatkom jajčnega beljaka. Koncentracija kislodelujočih soli (slika 26) se je med 90-dnevno hladno stabilizacijo v treh vzorcih povečala, in sicer največje povečanje koncentracije smo opazili v kontrolnem vzorcu in najmanjše v vzorcu z dodatkom specialnih beljakovin. V vzorcu z dodatkom KHT pa se je koncentracija kislodelujočih soli zmanjšala.

5.5 SKLEPI

- Pri vseh hladno stabiliziranih vzorcih vina opazimo izločanje vinskega kamna, kar potrjuje zmanjšanje v vsebnosti kalija in skupnih kislin v vinih.
- Ker smo vzorce hladili na 4 °C, ni prišlo do večjega izločanja vinskega kamna. Vinski kamen se s hlajenjem počasi izloča, navadno pa ne zadošča hlajenje, ampak moramo vino ohladiti do zmrzišča.
- Glede na to, da se po trimesečnem zadrževanju pri temperaturi 4 °C vinski kamen ni izločil v celoti, lahko zaključimo, da so bila vina že pred poskusom vsaj delno stabilizirana ali pa bi morali vzorce hladiti pri nižji temperaturi.
- Med hladno stabilizacijo je v vodni raztopini KHT prišlo do večjega izločanja KHT kot v vzorcih vina, kar potrjuje velik padec v vsebnosti kalija.
- KHT se hitreje izloča v vodni raztopini KHT, ki je v nasprotju z realnimi vzorci vina bistveno bolj prenasičen s KHT in ne vsebuje naravno prisotnih inhibitorjev kristalizacije.
- Beljakovinska čistilna sredstva, ki smo jih dodali v vzorce, so pokazala delni inhibitorni učinek na izločanje vinskega kamna.
- Jajčni beljak je pokazal inhibitorni učinek v vzorcih refoška in cvička PTP (oba letnika 2006) nekoliko manjši učinek v teh dveh vzorcih pa so pokazale tudi specialne beljakovine. V vzorcu rdeče zvrsti letnik 2007 sta jajčni beljak in specialne beljakovine pokazala ravno obraten učinek, saj se je v vzorcih z dodatkom beljakovinskih čistilnih sredstev izločilo več vinskega kamna kot pri kontrolnem vzorcu.
- Pri dodatku KHT v vzorec rdeče zvrsti letnik 2007 ni prišlo do značilno večjega izločanja vinskega kamna. Izločilo se ga je le 20 % več kot pri kontrolnem vzorcu. Vzrok pripisujemo kemijski sestavi vina, saj je imel ta vzorec značilno najnižji pH in absolutno najmanjšo koncentracijo kalija v primerjavi s preostalima vzorcema vina.

6 POVZETEK

V diplomskem delu smo obravnavali učinek beljakovinskih čistilnih sredstev na izločanje vinskega kamna med postopkom hlajenja rdečih vin. Poznamo več načinov stabilizacije na vinski kamen, ki jih razdelimo na kemijske in fizikalne postopke stabilizacije. Pri našem poskusu je šlo za kombinacijo tako kemijske kot fizikalne stabilizacije, saj smo v vzorce vina najprej dodali beljakovinska čistilna sredstva in vse hladili pri temperaturi 4 °C tri mesece. Izločanje vinskega kamna smo ugotavljali z merjenjem vsebnosti skupnih kislin in vsebnosti kalija. Eventuelne spremembe v sestavi vina smo poskušali pojasniti s kemijskimi analizami: določanje vrednosti pH, bazične, kislinske in dejanske pufrne kapacitete ter vsebnosti kislodelujočih soli.

Na izločanje vinskega kamna imajo neposreden vpliv vrednost pH (pri 3,7 je izločanje KHT največje), vsebnost skupnih kislin (vplivajo na koncentracijo HT^- ionov, ki so sestavni del vinskega kamna), vsebnost fenolov (so inhibitorji rasti kristalov vinskega kamna) in vsebnost kalija (je osnovni del vinskega kamna).

V poskusu smo uporabili dve beljakovinski čistilni sredstvi, in sicer jajčni beljak in specialne beljakovine (želatina, kazein, ribji mehur) ter KHT (4 g/L). Prav tako je bila vzporedno z vzorcema refoška letnik 2006 in cvička PTP letnik 2006 analizirana vodna raztopina KHT (5,7 g/L). Izločanje vinskega kamna opazimo v vseh vzorcih, vendar to izločanje ni popolno. Vzrok temu je, da smo vzorce hladili pri previsoki temperaturi, saj je popolno izločanje vinskega kamna in s tem zagotovljena popolna tartratna stabilnost vina pri temperaturi blizu zmrzišča. V vzorcih z dodatkom beljakovinskih čistilnih sredstev smo opazili delni inhibitorni učinek izločanje vinskega kamna oziroma na doseganje tartratne stabilnosti. Glede na količino izločenih kristalov imata jajčni beljak in specialne beljakovine v vzorcih refoška in cvička PTP letnika 2006 inhibitorjen učinek, le da imajo specialne beljakovine manjši učinek. V vzorcu rdeče zvrsti letnik 2007 pa je učinek ravno obraten, saj beljakovinska čistilna sredstva povzročijo večje izločanje vinskega kamna v primerjavi s kontrolnim vzorcem. Predvidevamo, da so beljakovinska čistilna sredstva reagirala s tanini v vinu, ki so tudi inhibitorji nastanka vinskega kamna ali pa je bilo vino že prej delno stabilizirano. Sicer pa se beljakovinska čistilna sredstva uporabljajo le za čiščenje vina in nimajo neposrednega vpliva na izločanje vinskega kamna. V vzorcu rdeče zvrsti letnik 2007, ki smo mu dodali KHT (4 g/L), se vinski kamen ni izločil v značilno večji količini kot pri kontrolnem vzorcu. Vzrok temu je najverjetneje kemijska sestava vina, saj je imel ta vzorec najnižjo vrednost pH in absolutno najmanjšo vsebnost kalija. V vodni raztopini KHT (5,7 g/L) se je v veliki meri med hlajenjem izločil vinski kamen, saj opazimo velik padec v znižanju vsebnosti kalija glede na realne vzorce vin. Do tega je prišlo zaradi visokih stopenj prenasajenja s KHT in zaradi tega, ker v vodnih raztopinah ni naravno prisotnih inhibitorjev izločanja vinskega kamna.

Iz opravljenih poskusov lahko zaključimo, da so beljakovinska čistilna sredstva med hladno stabilizacijo pokazala delni inhibitorni vpliv na izločanje vinskega kamna, ki je bil odvisen od sorte ali zvrsti vina. Dodatek KHT v vino pa kot pospeševalec izločanja vinskega kamna ni pokazal značilno večjega učinka na izločanje vinskega kamna; vzrok temu je bila kemijska sestava vina in uporabljeni eksperimentalni pogoji dela (brez mešanja).

7 REFERENCE

- Balakian S., Berg H.W. 1968. The role of polyphenols in the behavior of potassium bitartrate in red wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 19: 91-100
- Bavčar D. 2006. Kletarjenje danes. Ljubljana, ČŽD Kmečki glas: 286 str.
- Bolčina U. 2002. Vpliv tehnoloških postopkov na vsebnost mineralnih snovi v belih vinih. Diplomsko delo. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 67 str.
- Boulton R., Singleton V., Bisson L., Kunkee R. 1996. Principles and practice of winemaking. New York, Chapman & Hall: 282-284
- Cambitzi A. 1947. The formation of racemic calcium tartrate in wines. Kingston on Thames, The Laboratories, Vine Products limited. Notes, dec. 1947: 542-543
www.rsc.org/delivery/ArticleLinking/DisplayArticleForFree.cfm?doi=AN9477200541&JournalCode=AN (december 2007):3 str.
- Collings B. 2007. Acids/pH adjustments. Vancouver (Canada), Vancouver Amateur Winemakers Association.
www.vawa.net/winemaking-articles/acidphadj.html (april 2008): 8 str.
- Dunsford P., Boulton R. 1981. The kinetics of potassium bitartate crystallization from table wines. I. Effect of particle size, particle surface area and agitation. *American Journal of Enology and Viticulture*, 32, 2: 100-115
- Eggers N. 2007. Organic acids in wine. UBC Okanagan (Canada), University Way Kelowna, Department of Chemistry
www.people.ok.ubc.ca/neggers/Chem422A/Organic%20in%20wine.pdf (december 2007): 6 str.
- Gonçalves G., Fernandes C., Noberta de Pinho M. 2001. White wine clarification by micro/ultrafiltration: effect of removed colloids in tartratic stability. *Separation and Purification Technology*, 22-23: 423-429
- Judež M. 1981. Klasično in sodobno kletarstvo. Ljubljana, Državna založba Slovenije: 391 str.
- Košmelj K. 2001. Uporabna statistika. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani: 249 str.
- Košmerl T., Francetič V. 2002. Prenasičenje alkoholnih raztopin kalijevega hidrogentartrata (KHT). V: Zbornik referatov s posvetovanja. Slovenski kemijski dnevi, Maribor, 26-27 september 2002 Glavič P., Brodnjak-Vončina D. (ur.). Maribor, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo: 685-690

- Košmerl T., Kač M. 2007. Osnovne kemijske analize mošta in vina. Laboratorijske vaje za predmet Tehnologija vina. 3. izd. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 106 str.
- Košmerl T. 2004. Postopki čiščenja, nege in stekleničenja vina. Laboratorijske vaje za predmet Tehnologija vina. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 54 str.
- Morris J.R., Main G. L. 1995. Fining agents for wine. Arkansas, University of Arkansas, Enology and Viticulture, Institute of Food Science and Engineering www.uark.edu/depts/ifse/grapeprog/articles/nmc14wg.pdf (april 2008): 3 str.
- Narciso D., Fernandes C., Cameira dos Santos P., Noberta de Pinho M. 2005. New method for the estimation of the potassium hydrogen tartrate saturation temperature of port wines. American Journal of Enology and Viticulture, 56, 3: 255-266
- Pilone B.F., Berg H.W. 1965. Some factors affecting tartrate stability in wine. American Journal of Enology and Viticulture, 16: 195-211
- Ribéreau-Gayon P., Glories Y., Maujean A., Duburdiou D. 2000. Handbook of enology. Volume 2. The chemistry of wine stabilization and treatments. New York, John Wiley & Sons: 3-40
- Rodež S. 1983. Vpliv dveh različnih postopkov stabilizacije vina na vinski kamen. Diplomsko delo. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 64 str.
- Rotter B. 2006. Fining. Vancouver (Canada). Vancouver Amateur Winemakers Association. www.brsquared.org/wine/Articles/Fining.html (april 2008): 14 str.
- Simčič Z. 1987. Vino med ljudsko modrostjo in sodobno znanostjo. Trst, Založništvo tržaškega tiska: 188 str.
- Somers T.C., Ziemelis G. 1985. Flavonol haze in white wines. Vitis, 24: 43-50
- Šikovec S. 1993. Vinarstvo od grozdja do vina. Ljubljana, ČZP Kmečki glas: 284 str.
- Tartaric stabilization of wine. 2007. Ameridia, Division of Eurodia Industrie S.A. www.ameridia.com/html/morewn.html (december 2007): 1 str.
- Veber G. (ur.) 2006. Tehnološki listi iz vinarstva: 1.del. Maribor, JURANA d.o.o.: 72 str.
- Vodovnik A., Vodovnik-Plevnik T. 2003. Od mošta do kozarca: pridelava vina, pridelava sadjevca. Maribor, Kmetijsko gozdarski zavod Maribor: 205 str.
- Zoecklein B. W. 1988. A review of potassium stabilization of wines. Blacksburg, Virginia Polytechnic Institute and State University, Department of Horticulture, Publication 463: 13 str.

<http://www.fst.vt.edu/extension/enology/downloads/PotBitar.pdf> (december 2007): 1 str.

Zoecklein B. W. 2002. Bitartrate stability. Blacksburg, Virginia, Department of Food Science and Technology at Virginia Tech. Enology notes, 37, January 2002

<http://www.fst.vt.edu/extension/enology/EN/37.html> (december 2007): 14 str.

ZAHVALA

Za vso strokovno pomoč pri izdelavi in iskanju referenc ter potrpežljivost se iskreno zahvaljujem mentorici doc. dr. Tatjani Košmerl.

Posebna zahvala gre tudi katedri za analizno kemijo Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo, v prvi vrsti gospodu Vojmirju Francetiču za pomoč pri realizaciji poskusa in za analizo vsebnosti kalijevega iona.

Najlepša hvala recenzentu prof. dr. Marjanu Simčiču za pregled diplomske naloge.

Za pomoč pri laboratorijskem delu se zahvaljujem Zdenki Župančič.

Hvala univ. dipl. inž. Ivici Hočevnar in univ. dipl. bibl. Barbari Slemenik za pregled referenc in pri iskanju literature.

Staršem se zahvaljujem, ker so mi omogočili študij in pa tudi za moralno pomoč. Fantu pa se zahvaljujem, ker me je vedno podpiral in velikokrat peljal v Ljubljano. Prav tako se za prevoz zahvaljujem očetu in ker mi je v času diplome posodil avto, mami pa ker mi je pomagala pri oblikovanju diplomske naloge.

Hvala pa tudi prijateljem in sošolcem za nepozabna študijska leta. Še posebno hvala najbližjim prijateljem, ki so mi vedno stali ob strani.

PRILOGE

Priloga A: Vrednosti pH, vsebnosti titrabilnih in skupnih kislin (g/L), dejanske pufrne kapacitete (mmol/L/pH), vsebnosti kislodelujočih soli (g/L) in kalija (mg/L) treh vzorcev refoška letnik 2006 v odvisnosti od časa hladne stabilizacije vzorca refoška letnik 2006 pri temperaturi 4 °C

t hladne stabilizacije (dnevi)	0	30	60	90
Vzorec	pH vrednost $\pm$ SO (n = 3)			
Kontrola	3,231 $\pm$ 0,004	3,174 $\pm$ 0,004	3,178 $\pm$ 0,004	3,132 $\pm$ 0,004
Jajčni beljak	3,231 $\pm$ 0,004	3,180 $\pm$ 0,003	3,194 $\pm$ 0,001	3,153 $\pm$ 0,000
Beljakovine	3,231 $\pm$ 0,004	3,165 $\pm$ 0,000	3,176 $\pm$ 0,000	3,135 $\pm$ 0,000
	TK (g/l) $\pm$ SO (n = 3)			
Kontrola	9,433 $\pm$ 0,015	9,370 $\pm$ 0,095	8,863 $\pm$ 0,006	8,933 $\pm$ 0,205
Jajčni beljak	9,433 $\pm$ 0,015	9,490 $\pm$ 0,014	8,967 $\pm$ 0,012	8,950 $\pm$ 0,017
Beljakovine	9,433 $\pm$ 0,015	9,355 $\pm$ 0,007	8,813 $\pm$ 0,025	8,853 $\pm$ 0,029
	SK (g/l) $\pm$ SO (n = 3)			
Kontrola	9,837 $\pm$ 0,047	9,850 $\pm$ 0,159	9,233 $\pm$ 0,012	9,277 $\pm$ 0,015
Jajčni beljak	9,837 $\pm$ 0,047	9,925 $\pm$ 0,007	9,390 $\pm$ 0,017	9,370 $\pm$ 0,017
Beljakovine	9,837 $\pm$ 0,047	9,835 $\pm$ 0,007	9,220 $\pm$ 0,017	9,270 $\pm$ 0,017
	Dejanska PK (mmol/L/pH)			
Kontrola	53,51	46,94	44,52	42,47
Jajčni beljak	53,51	49,00	46,00	45,80
Beljakovine	53,51	46,90	44,70	43,30
	Kislodelujoče soli (mg/L) $\pm$ SO (n = 4)			
Kontrola	404 $\pm$ 15	480 $\pm$ 10	370 $\pm$ 6	344 $\pm$ 21
Jajčni beljak	404 $\pm$ 15	435 $\pm$ 14	423 $\pm$ 12	420 $\pm$ 17
Beljakovine	404 $\pm$ 15	480 $\pm$ 7	407 $\pm$ 25	417 $\pm$ 29
	Kalij (mg/L)			
Kontrola	974,5	570,5	609	1032
Jajčni beljak	974,5	590	1013	532
Beljakovine	974,5	551	590	840
Raztopina KHT	1184	–	–	371,7

Legenda: SO – standardni odklon, n – število paralelk, t – čas, TK – masna koncentracija titrabilnih kislin, SK – masna koncentracija skupnih kislin, PK – pufrna kapaciteta

Rezultati so predstavljeni kot povprečna vrednost $\pm$ standardni odklon.

Priloga B: Vrednosti pH, vsebnosti titrabilnih in skupnih kislin (g/L), dejanske pufrne kapacitete (mmol/L/pH), vsebnosti kislodelujočih soli (g/L) in kalija (mg/L) treh vzorcev cvička PTP letnik 2006 v odvisnosti od časa hladne stabilizacije vzorca cvička PTP letnik 2006 pri temperaturi 4 °C

t hladne stabilizacije (dnevi)	0	30	60	90
Vzorec	pH $\pm$ SO (n = 3)			
Kontrola	3,149 $\pm$ 0,000	3,118 $\pm$ 0,003	3,147 $\pm$ 0,001	3,175 $\pm$ 0,001
Jajčni beljak	3,149 $\pm$ 0,000	3,119 $\pm$ 0,001	3,163 $\pm$ 0,000	3,174 $\pm$ 0,000
Beljakovine	3,149 $\pm$ 0,000	3,114 $\pm$ 0,000	3,142 $\pm$ 0,000	3,177 $\pm$ 0,003
Vzorec	TK (g/l) $\pm$ SO (n = 3)			
Kontrola	7,063 $\pm$ 0,002	6,940 $\pm$ 0,004	6,888 $\pm$ 0,014	7,086 $\pm$ 0,002
Jajčni beljak	7,063 $\pm$ 0,002	7,076 $\pm$ 0,010	6,879 $\pm$ 0,004	7,014 $\pm$ 0,002
Beljakovine	7,063 $\pm$ 0,002	7,038 $\pm$ 0,008	6,845 $\pm$ 0,005	6,981 $\pm$ 0,000
Vzorec	SK (g/l) $\pm$ SO (n = 3)			
Kontrola	7,393 $\pm$ 0,014	7,264 $\pm$ 0,001	7,197 $\pm$ 0,004	7,389 $\pm$ 0,002
Jajčni beljak	7,393 $\pm$ 0,014	7,324 $\pm$ 0,003	7,165 $\pm$ 0,019	7,266 $\pm$ 0,005
Beljakovine	7,393 $\pm$ 0,014	7,348 $\pm$ 0,003	7,119 $\pm$ 0,011	7,233 $\pm$ 0,002
Vzorec	Dejanska PK (mmol/L/pH)			
Kontrola	35,37	35,32	34,99	36,38
Jajčni beljak	35,37	36,21	35,65	36,64
Beljakovine	35,37	36,10	35,01	36,42
Vzorec	Kislodelujoče soli (mg/L) $\pm$ SO (n = 4)			
Kontrola	330 $\pm$ 14	324 $\pm$ 3	308 $\pm$ 11	296 $\pm$ 9
Jajčni beljak	330 $\pm$ 14	248 $\pm$ 10	286 $\pm$ 16	252 $\pm$ 2
Beljakovine	330 $\pm$ 14	294 $\pm$ 16	274 $\pm$ 16	252 $\pm$ 0
Vzorec	Kalij (mg/L)			
Kontrola	848,5	705	787	643
Jajčni beljak	848,5	746	684	664
Beljakovine	848,5	1033,5	602	643
Raztopina KHT	1184	–	–	367

Legenda: SO – standardni odklon, n – število paralelk, t – čas, TK – masna koncentracija titrabilnih kislin, SK – masna koncentracija skupnih kislin, PK – pufrna kapaciteta

Rezultati so predstavljeni kot povprečna vrednost $\pm$ standardni odklon.

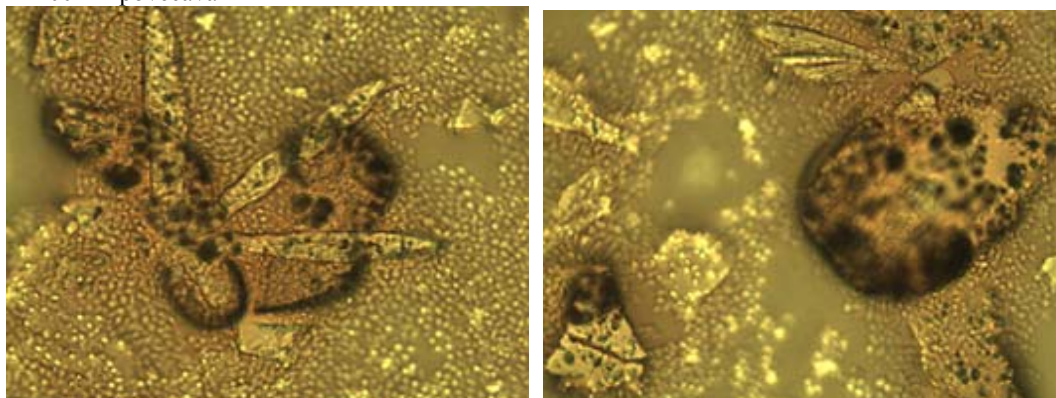
Priloga C: Vrednosti pH, vsebnosti titrabilnih in skupnih kislin (g/L), dejanske pufrne kapacitete (mmol/L/pH), vsebnosti kislodelujočih soli (g/L) in kalija (mg/L) štirih vzorcev rdeče zvrsti letnik 2007 v odvisnosti od časa hladne stabilizacije vzorca rdeče zvrsti letnik 2007 pri temperaturi 4 °C

t hladne stabilizacije (dnevi)	0	30	60	90
Vzorec	pH $\pm$ SO (n = 3)			
Kontrola	3,056 $\pm$ 0,003	2,989 $\pm$ 0,001	3,024 $\pm$ 0,000	2,959 $\pm$ 0,000
Jajčni beljak	3,056 $\pm$ 0,003	3,016 $\pm$ 0,001	3,043 $\pm$ 0,003	2,971 $\pm$ 0,001
Beljakovine	3,056 $\pm$ 0,003	2,994 $\pm$ 0,002	3,029 $\pm$ 0,004	2,962 $\pm$ 0,001
KHT	3,056 $\pm$ 0,003	2,989 $\pm$ 0,015	3,009 $\pm$ 0,003	2,952 $\pm$ 0,000
	TK (g/l) $\pm$ SO (n = 4)			
Kontrola	7,394 $\pm$ 0,048	6,826 $\pm$ 0,039	6,833 $\pm$ 0,140	6,846 $\pm$ 0,050
Jajčni beljak	7,394 $\pm$ 0,048	6,802 $\pm$ 0,015	6,736 $\pm$ 0,006	6,790 $\pm$ 0,014
Beljakovine	7,394 $\pm$ 0,048	6,802 $\pm$ 0,008	6,727 $\pm$ 0,020	6,823 $\pm$ 0,014
KHT	7,394 $\pm$ 0,048	6,837 $\pm$ 0,008	6,709 $\pm$ 0,014	6,846 $\pm$ 0,013
	SK (g/l) $\pm$ SO (n = 4)			
Kontrola	7,707 $\pm$ 0,071	7,175 $\pm$ 0,048	7,172 $\pm$ 0,146	7,177 $\pm$ 0,058
Jajčni beljak	7,707 $\pm$ 0,071	7,100 $\pm$ 0,039	7,063 $\pm$ 0,006	7,110 $\pm$ 0,029
Beljakovine	7,707 $\pm$ 0,071	7,113 $\pm$ 0,019	7,040 $\pm$ 0,027	7,143 $\pm$ 0,021
KHT	7,707 $\pm$ 0,071	7,173 $\pm$ 0,016	7,038 $\pm$ 0,015	7,070 $\pm$ 0,035
	Dejanska PK (mmol/L/pH)			
Kontrola	40,08	36,05	34,82	33,83
Jajčni beljak	40,08	37,66	35,36	33,80
Beljakovine	40,08	36,33	35,09	33,50
KHT	40,08	36,25	33,90	33,08
	Kislodelujoče soli (mg/L) $\pm$ SO (n = 4)			
Kontrola	312 $\pm$ 25	349 $\pm$ 19	339 $\pm$ 7	331 $\pm$ 8
Jajčni beljak	312 $\pm$ 25	311 $\pm$ 10	328 $\pm$ 2	321 $\pm$ 7
Beljakovine	312 $\pm$ 25	285 $\pm$ 10	313 $\pm$ 7	320 $\pm$ 7
KHT	312 $\pm$ 25	336 $\pm$ 15	329 $\pm$ 1	306 $\pm$ 40
	Kalij (mg/L)			
Kontrola	238	212	200	166
Jajčni beljak	238	206	168	170
Beljakovine	238	186	188	190
KHT	238	204	174	171

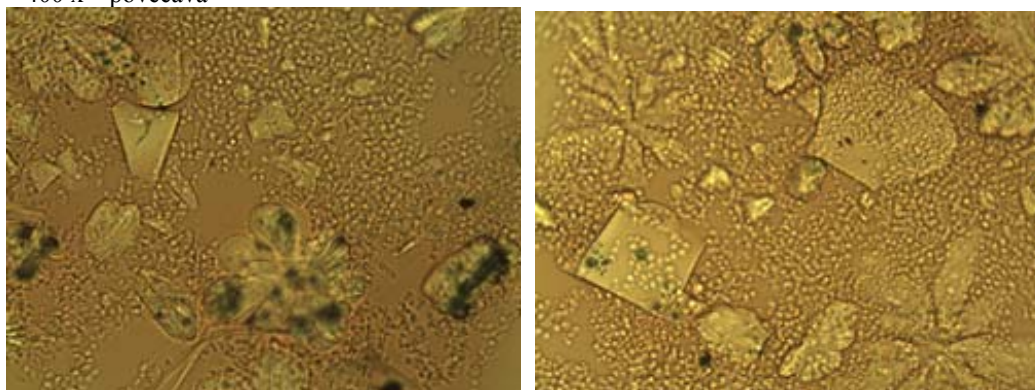
Legenda: SO – standardni odklon, n – število paralelk, t – čas, TK – masna koncentracija titrabilnih kislin, SK – masna koncentracija skupnih kislin, PK – pufrna kapaciteta

Rezultati so predstavljeni kot povprečna vrednost $\pm$ standardni odklon.

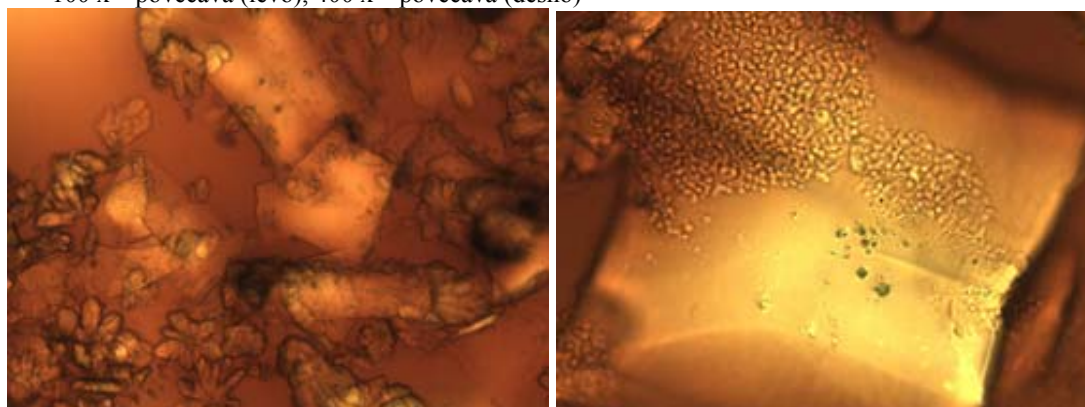
Priloga D₁: Mikroskopska posnetka usedline vzorca cvička PTP (kontrola) ob prvem vzorčenju (po 30 dneh);
400 x – povečava



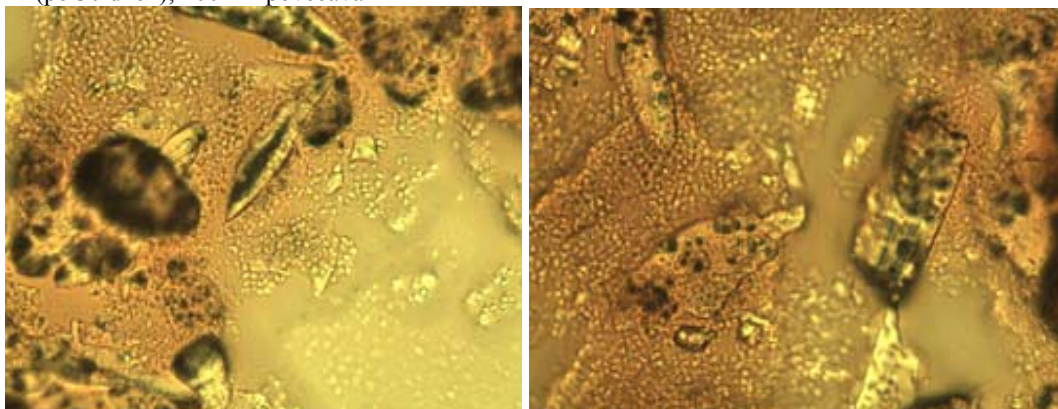
Priloga D₂: Mikroskopska posnetka usedline vzorca cvička PTP (kontrola) ob drugem vzorčenju (po 60 dneh);
400 x – povečava



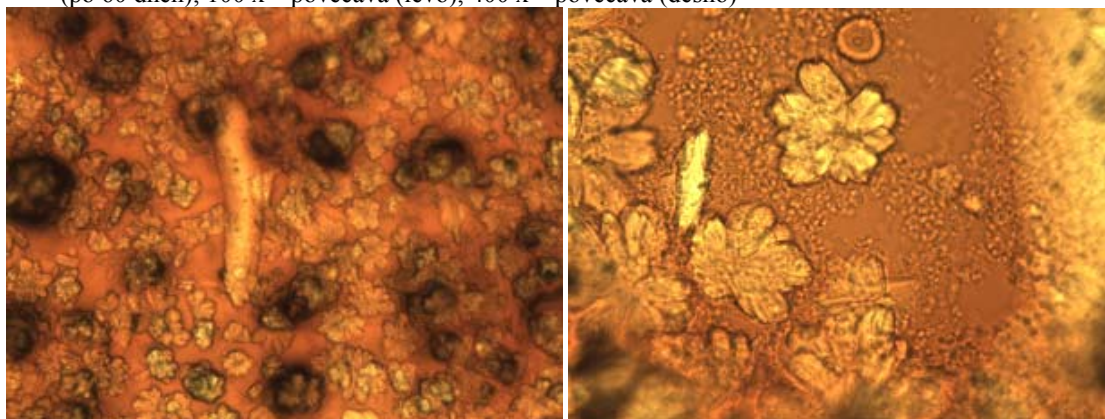
Priloga D₃: Mikroskopska posnetka usedline vzorca cvička PTP (kontrola) ob tretjem vzorčenju (po 90 dneh);
100 x – povečava (levo), 400 x – povečava (desno)



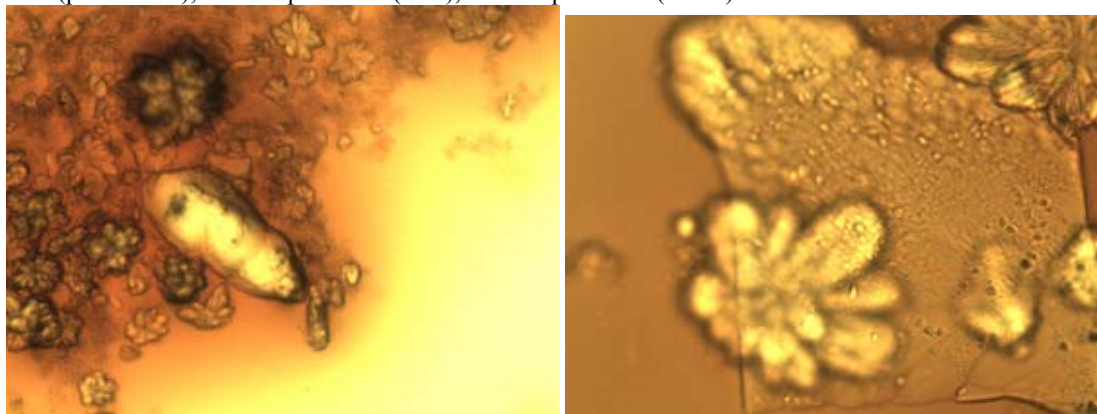
Priloga D₄: Mikroskopska posnetka usedline vzorca cvička PTP z dodatkom jajčnega beljaka ob prvem vzorčenju (po 30 dneh); 400 x – povečava



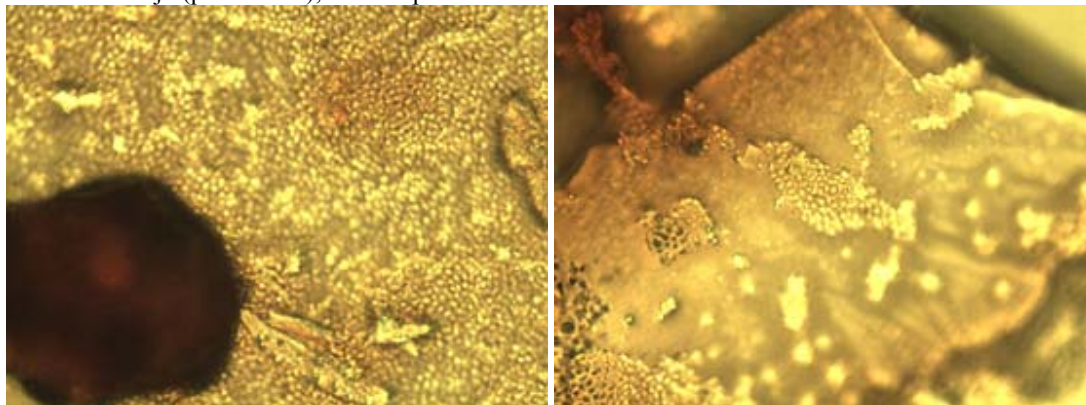
Priloga D₅: Mikroskopska posnetka usedline vzorca cvička PTP z dodatkom jajčnega beljaka ob drugem vzorčenju (po 60 dneh); 100 x – povečava (levo), 400 x – povečava (desno)



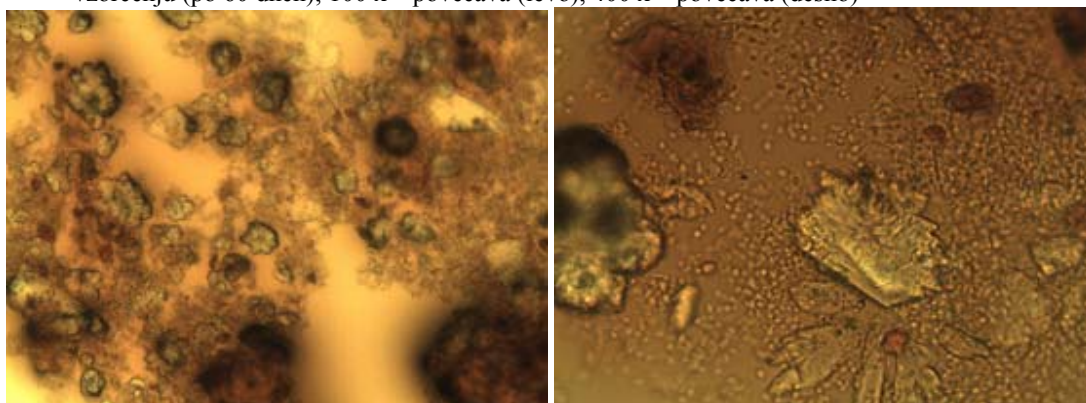
Priloga D₆: Mikroskopska posnetka usedline vzorca cvička PTP z dodatkom jajčnega beljaka ob tretjem vzorčenju (po 90 dneh); 100 x – povečava (levo), 400 x – povečava (desno)



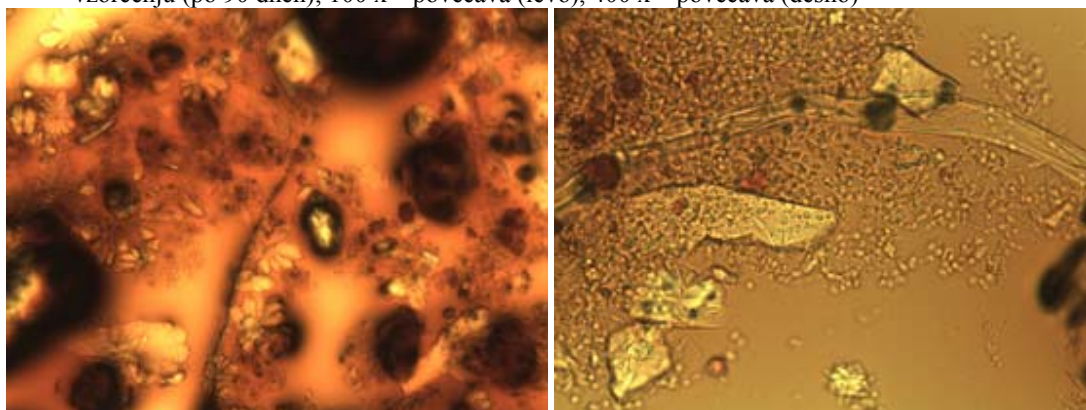
Priloga D₇: Mikroskopska posnetka usedline vzorca cvička PTP z dodatkom specialnih beljakovin ob prvem vzorčenju (po 30 dneh); 400 x – povečava



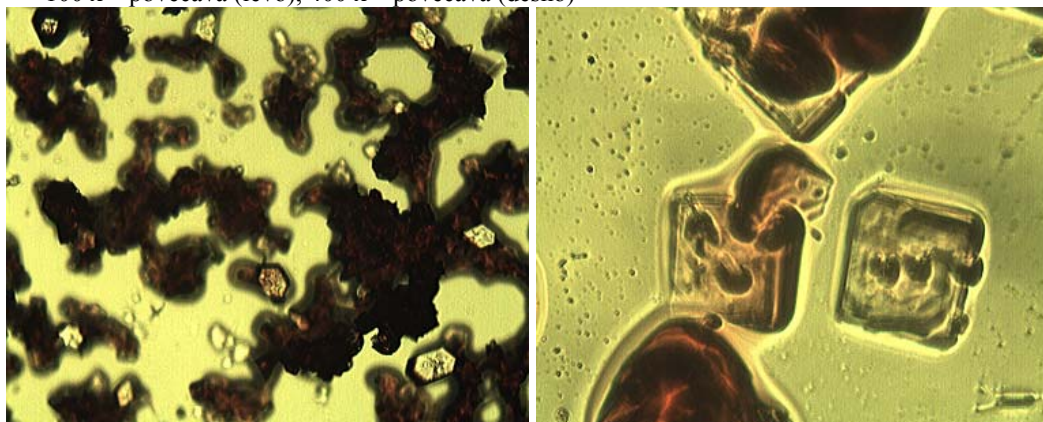
Priloga D₈: Mikroskopska posnetka usedline vzorca cvička PTP z dodatkom specialnih beljakovin ob drugem vzorčenju (po 60 dneh); 100 x – povečava (levo), 400 x – povečava (desno)



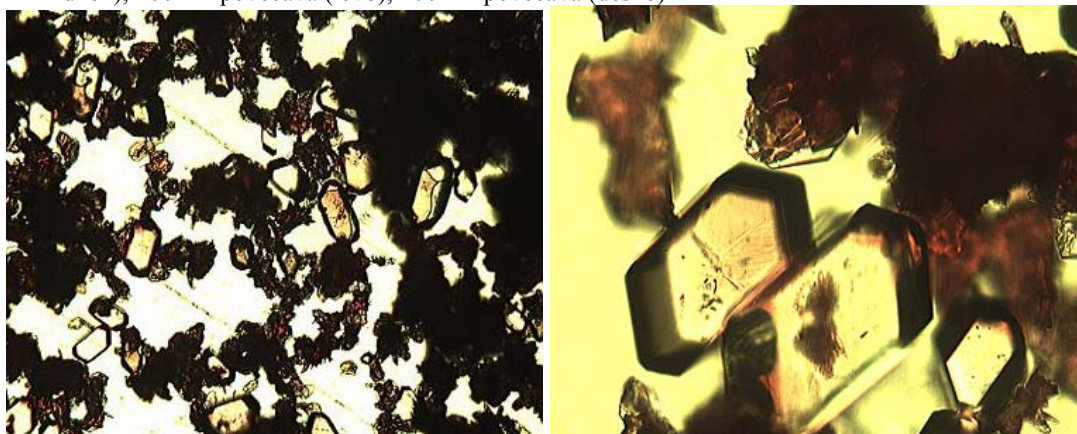
Priloga D₉: Mikroskopska posnetka usedline vzorca cvička PTP z dodatkom specialnih beljakovin ob tretjem vzorčenju (po 90 dneh); 100 x – povečava (levo), 400 x – povečava (desno)



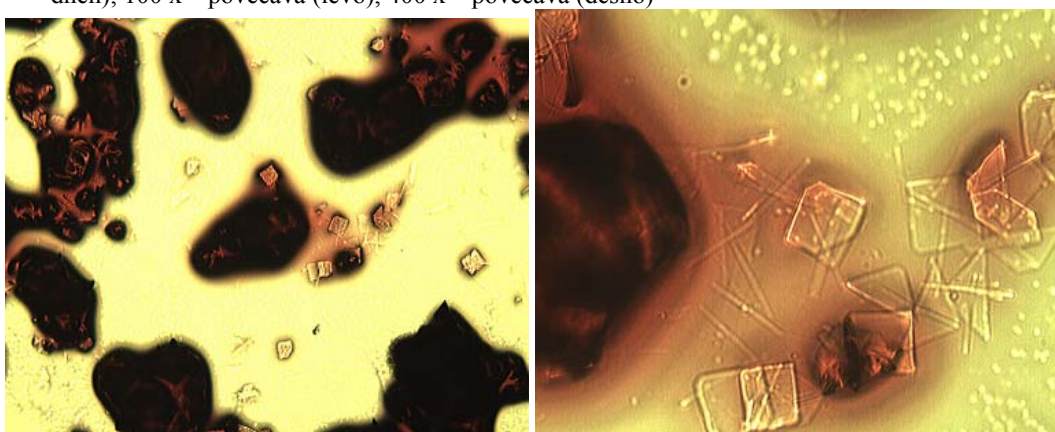
Priloga E₁: Mikroskopska posnetka usedline kontrolnega vzorca rdeče zvrsti 2007 ob prvem vzorčenju (po 30 dneh); 100 x – povečava (levo), 400 x – povečava (desno)



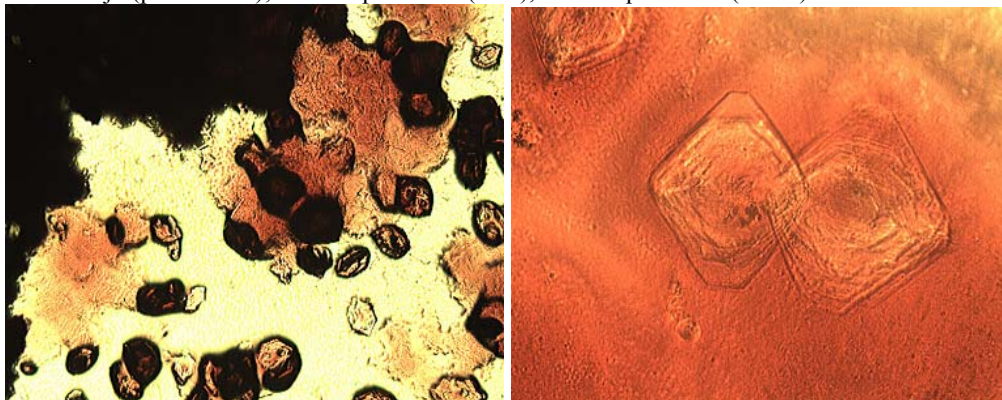
Priloga E₂: Mikroskopska posnetka usedline kontrolnega vzorca rdeče zvrsti letnik 2007 ob drugem vzorčenju (po 60 dneh); 100 x – povečava (levo), 400 x – povečava (desno)



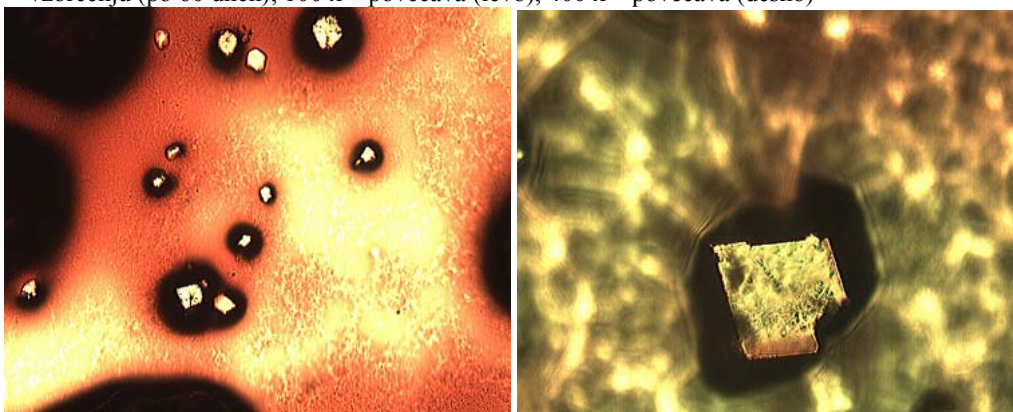
Priloga E₃: Mikroskopska posnetka usedline kontrolnega vzorca rdeče zvrsti letnik 2007 ob tretjem vzorčenju (po 90 dneh); 100 x – povečava (levo), 400 x – povečava (desno)



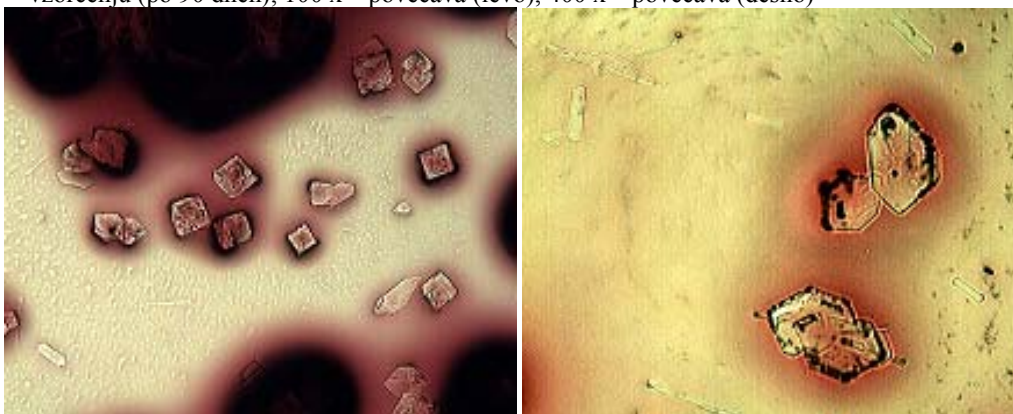
Priloga E₄: Mikroskopska posnetka usedline vzorca rdeče zvrsti letnik 2007 z dodatkom jajčnega beljaka ob prvem vzorčenju (po 30 dneh); 100 x – povečava (levo), 400 x – povečava (desno)



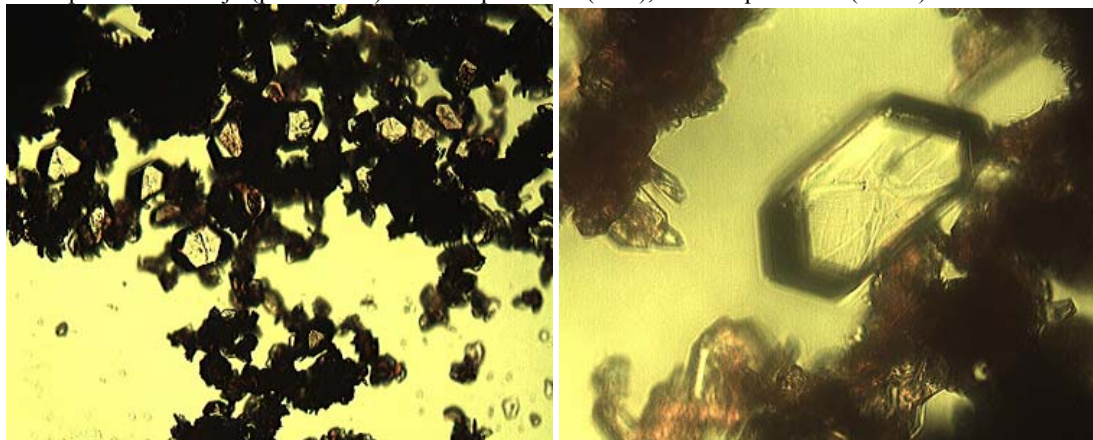
Priloga E₅: Mikroskopska posnetka usedline vzorca rdeče zvrsti letnik 2007 z dodatkom jajčnega beljaka ob drugem vzorčenju (po 60 dneh); 100 x – povečava (levo), 400 x – povečava (desno)



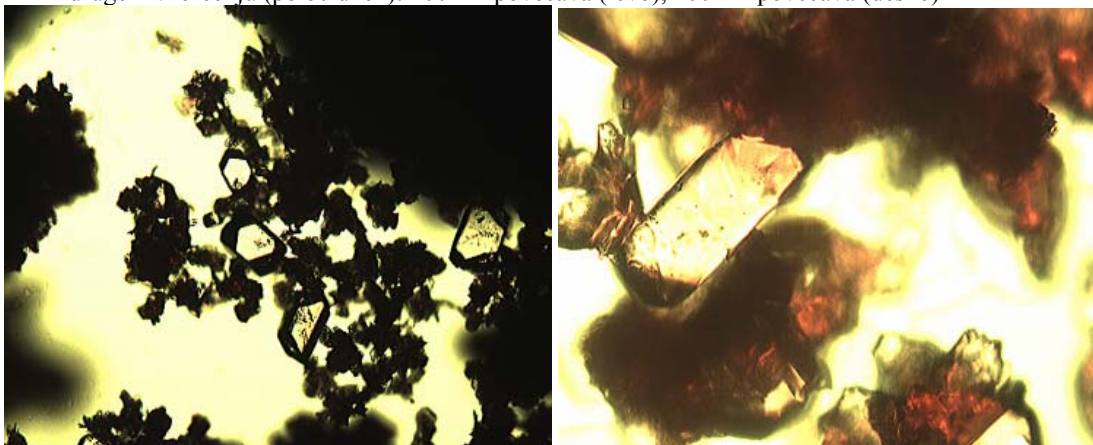
Priloga E₆: Mikroskopska posnetka usedline vzorca rdeče zvrsti letnik 2007 z dodatkom jajčnega beljaka ob tretjem vzorčenju (po 90 dneh); 100 x – povečava (levo), 400 x – povečava (desno)



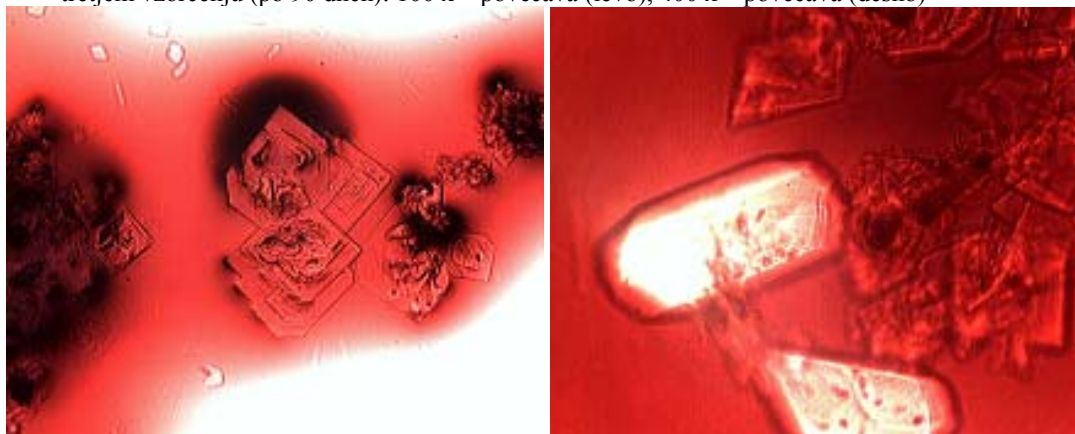
Priloga E₇: Mikroskopska posnetka usedline vzorca rdeče zvrsti letnik 2007 z dodatkom specialnih beljakovin ob prvem vzorčenju (po 30 dneh): 100 x – povečava (levo), 400 x – povečava (desno)



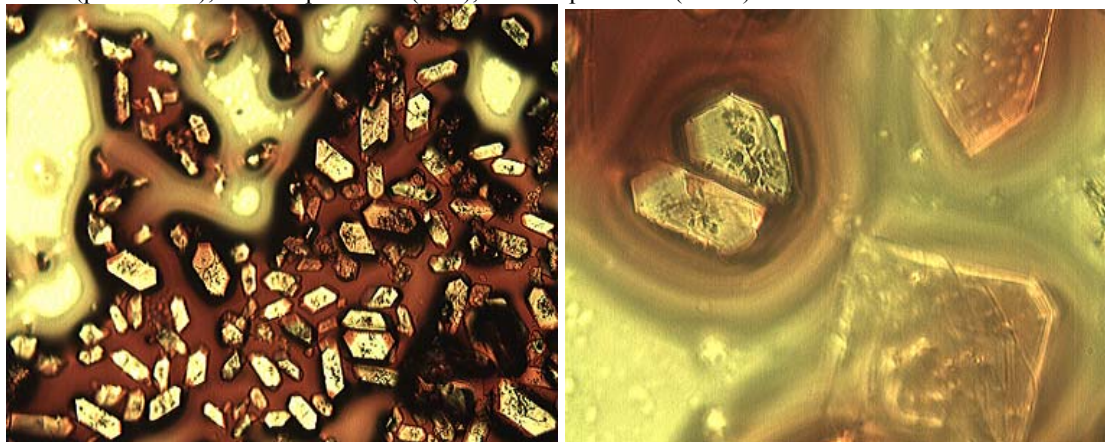
Priloga E₈: Mikroskopska posnetka usedline vzorca rdeče zvrsti letnik 2007 z dodatkom specialnih beljakovin ob drugem vzorčenju (po 60 dneh): 100 x – povečava (levo), 400 x – povečava (desno)



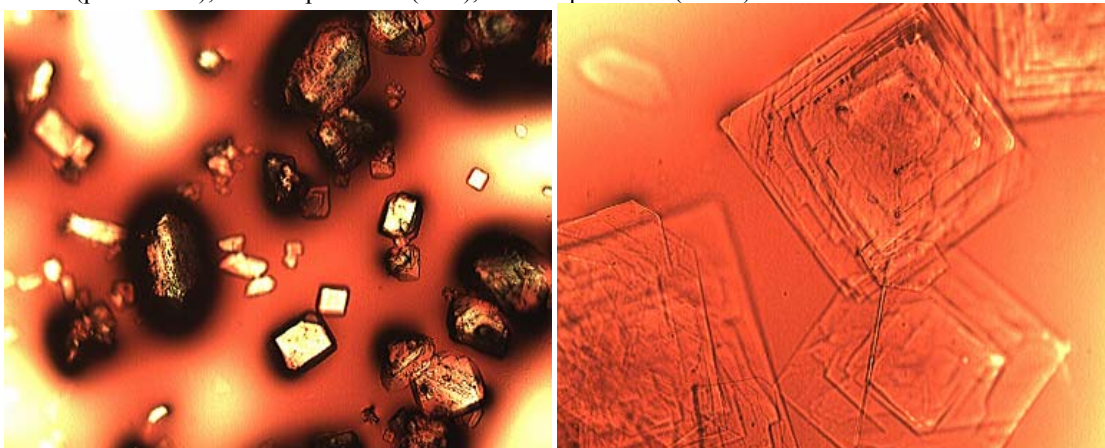
Priloga E₉: Mikroskopska posnetka usedline vzorca rdeče zvrsti letnik 2007 z dodatkom specialnih beljakovin ob tretjem vzorčenju (po 90 dneh): 100 x – povečava (levo), 400 x – povečava (desno)



Priloga E₁₀: Mikroskopska posnetka usedline vzorca rdeče zvrsti letnik 2007 z dodatkom KHT ob prvem vzorčenju (po 30 dneh); 100 x – povečava (levo), 400 x – povečava (desno)



Priloga E₁₁: Mikroskopska posnetka usedline vzorca rdeče zvrsti letnik 2007 z dodatkom KHT ob drugem vzorčenju (po 60 dneh); 100 x – povečava (levo), 400 x – povečava (desno)



Priloga E₁₂: Mikroskopska posnetka usedline vzorca rdeče zvrsti letnik 2007 z dodatkom KHT ob tretjem vzorčenju (po 60 dneh); 100 x – povečava (levo), 400 x – povečava (desno)

