

Význam zdokonaleného spôsobu šírenia vína plyným kyslíčnikom siričitým

JÁN FARKAS,

Pokusné pracovisko vinárske, Modra

663.2:541:134.5

Oxydácia a redukcia vo víne

Víno je zmesou rôznych látok, ktoré sú náchylné k oxydácii, ale i k redukcii. Vzájomný pomer medzi oxydáciou a redukciou vo víne vyjadruje sa redox-potenciálom rH. Optimálne rH vo víne je 17 až 19. Pri vyššom rH majú vína oxydačnú príchuť a zlo-menú, alebo zhnednutú farbu. Pri príliš nízkom rH majú vína bledú farbu a príchuť po SO_2 , pokiaľ bol šírením znížený potenciál OR. Sledovať oxydáciu a redukciu vo víne je veľmi dôležité preto, lebo umožňuje dosiahnuť správny charakter vína.

Náchylnosť na okysličovanie je u jednotlivých vín rozdielna, pretože má na ňu vplyv tiež celkové chemické zloženie, a to najmä prítomnosť látok, ktoré sa vyznačujú veľkou okysličovateľnosťou alebo pôsobia pri oxydačných pochodoch ako katalyzátory. Predpokladá sa, že väčšie množstvo týchto látok obsahujú šupky a stopky z hrozna, pretože vína vyrobené zo samotoku alebo odkalených muštov sú oveľa menej náchylné na hnednutie. Rovnako i vína z nedozrelého hrozna s veľkým obsahom kyselín majú menší sklon k oxydácii ako víno z prezretého hrozna. Taktiež vína z hrozna nahnilého alebo napadnutého ušlachtilou plesňou *Botrytis cinerea* sú vždy veľmi náchylné na hnednutie.

Veľkou okysličovateľnosťou sa vyznačujú najmä látky trieslovité a farbivá. Podľa Gerasimova [1] tanín sa zúčastňuje pri okysličovaní v dvoch smeroch. Predovšetkým tým, že je látkou ľahko okysličovateľnou, spolupôsobí pri okysličení vína a má tak úlohu prenášača kyslíka, oproti tomu tým, že keď sa okyslíči, znižuje rýchlosť okysličenia iných látok vo víne.

Okysličovanie lepšie prebieha v prítomnosti katalyzátorov, ako sú soli ťažkých kovov a peroxydáza. Soli ťažkých kovov železa a medi urýchľujú okysličenie, ktoré je v ich neprítomnosti veľmi slabé.

Podľa Vogta [2] povaha látky, ktorá sa tvorí pri hnednutí vína, nie je ešte dostatočne vyjasnená a sú na ňu rôzne názory. Predpokladá sa, že hnedá farba vzniká pôsobením vzdušného kyslíka z reakcie medzi aldehydmi a trieslovinami. Iný názor je, že enzýmy odbúrajú glykosidy, farbivá a triesloviny, načo vzniknú látky fenolovej povahy, ktoré reagujú s bielkovinami. Vogt však považuje za

najpravdepodobnejší názor, že ide o deriváty trieslovín, ktoré sa oxydáciou premenia na phlobaphen a na nerozpustné látky.

Redukčne pôsobia vo víne najmä kvasinky, ktoré sa vyznačujú silným redukčným účinkom, čo je vidieť z toho, že sa hodnota muštu rH 24 zníži prekvasením až na rH 18. Keď sa však stiahne víno z kvasníc, znovu sa zvýši stupeň oxydácie a musí sa čiastočne znížiť. Ako redukčné činidlo používa sa kyslíčnik siričitý, ktorý je zároveň jediným konzervačným prostriedkom povoleným pre víno. Účinne sa ním potláča rozmnožovanie baktérií, plesní a čiastočne i kvasiniek. Väčší účinok kyslíčnika siričitého na baktérie vysvetľuje Williams [3] tým, že ich zbavuje vitamínu B_1 — thiamínu. Oproti tomu kultúrnym kvasinkám SO_2 natoľko neškodí, pretože tieto si vitamín B_1 samy tvoria. Na základe tohoto poznatku odporúča sa siriť mušt už pred kvasením, aby sa zabránilo rozvoju nežiadúcich mikroorganizmov.

Redukčný účinok kyslíčnika siričitého vysvetľuje sa tým, že je látkou rýchle okysličovateľnou, takže čím viac kyseliny siričitej víno obsahuje, tým rýchlejšie sa okyslíči a zabráňuje tak okysličovaniu ostatných oxylabilných látok vo víne.

Oxydáciou kyslíčnika siričitého SO_2 vznikne kyslíčnik sírový SO_3 . Vo vodnom roztoku tvorí sa z kyslíčnika siričitého SO_2 kyselina siričitá H_2SO_3 . Ďalšou oxydáciou kyseliny siričitej vzniká kyselina sírová H_2SO_4 . Redukčný účinok má však len kyslíčnik siričitý a kyselina siričitá. V praxi sa musí s ľahkou okysličovateľnosťou kyseliny siričitej počítať a víno občas prisiriť. Preto je aj výhodnejšie siriť častejšie menšími dávkami ako jednorázove dávkou väčšou. Obsah kyseliny siričitej sa vo víne znižuje tiež tým, že sa viaže na aldehydy a tiež s cukrami, pričom tvorí vonné látky.

Vo vinárstve sa i kyselina siričitá prepočítava (udáva) ako kyslíčnik siričitý SO_2 .

Potrebné množstvo SO_2 pre víno

Kedy a ako silno siriť sa určuje pre každé víno zvlášť. Spravidla se siriť mušty na začiatku kvasenia a víno pri pretáčkach. Okrem toho vtedy, keď sa vo víne zvýši stupeň oxydácie.

K zisťovaniu oxydácie a redukcie vo víne sa v praxi nepoužíva meranie redox-potenciálu, ale

zaužívané sú oveľa jednoduchšie metódy. Najčastejšie sú to subjektívne skúšky, zrakové skúšky v pohárikoch a zisťovanie voľného SO_2 .

Zraková skúška záleží v tom, že vzorky vína sa ponechajú 24 hodín v pohárikoch za prístupu vzduchu. Keď má víno dostatok voľného SO_2 , uchová si pôvodnú farbu, keď má však SO_2 málo alebo keď je viazaný, víno po 24 hodinách zhnedne. Podľa toho, do akej miery sa víno zoxydovalo, určuje sa dávka SO_2 .

Presnejšie sa zistí výška oxydácie chemickým stanovením voľného i viazaného SO_2 . Na základe zistenia určí sa dávka SO_2 pre víno, a to vždy len do výšky voľnej SO_2 . Prípustné množstvo je 40 mg na liter. Najčastejšie sa sĺri tak, aby víno obsahovalo 15 až 25 mg voľného SO_2 na liter. Vína, ktoré obsahujú viac ako 50 mg na liter, sú v chuti a vo vŕni veľmi nepríjemné. Naproti tomu neprimerane malý obsah voľného SO_2 tiež nie je vyhovujúci, pretože nezabráni nepríjemným zmenám vína v chuti a farbe, ktoré vznikajú vplyvom vzdušného kyslíka.

V praxi sa rozoznáva viac stupňov sĺrenia, ako je to vidieť na tabuľke:

Dávky sĺrenia pre 100 l muštu alebo vína

Stupeň sĺrenia	Kyseliny sĺričitá		Kaliumpyrosulfít	Sĺrne rezy
	100 % g	5–6 % ml	g	3 g
Veľmi slabé	1,5	30	3	$\frac{4}{3}$
Slabé	3	60	6	$\frac{1}{2}$
Stredné	5	100	10	1
Sĺlné	7,5	150	15	1,5
Veľmi sĺlné	10	200	20	2

Tieto stupne však nie sú presne vymedzené a podľa potreby sa môže použiť viac alebo menej SO_2 , ako sa udáva pre príslušný stupeň.

Slabo sa sĺria mušty zo zdravého hrozna, aby sa podporila činnosť pravých kvasiniek a aby sa zabránilo činnosti oxydáz a nežiadúcich mikroorganizmov.

U mladých vín sa slabé sĺrenie použije vtedy, keď sú veľmi kyslé, aby sa nezastavilo biologické odbúravanie kyselín v dobe ich zrenia. Taktiež vína staré a červené sa slabo sĺria, aby sa sĺlným sĺrením nezmenila farba.

Stredné sĺrenie sa použije u muštov a vín čiastočne vadných alebo u vín zdravých s normálnym obsahom kyselín.

Sĺlne alebo veľmi sĺlne sa sĺria vadné mušty alebo tie, ktoré sa majú odkalovať.

U zdravých a starších vín sa sĺlné sĺrenie nemá používať. Sĺlne sa sĺria iba vína vadné, napr. zhnednuté alebo napadnuté mliečnym, manitovým alebo octovým kvasením, po pr. vína s inými chybami.

Na oxydáciu má vplyv tiež vysoká alebo príliš nízka teplota. Preto sa aj vína kvasené alebo uskladnené pri nízkej teplote musia sĺlnejšie sĺriť. Je to preto, že sa pri nižšej teplote zväčšuje rozpustnosť kyslíka vo víne. Napr. pri 20 °C pohltí víno 5,6 až 6 ml kyslíka na 1 liter, pri 12 °C 6,3 až 6,7 ml na liter, a tak postupne viac až do bodu mrazu.

Rovnako i tlak má vplyv na okysličovanie vína. Zistili to viaceri autori, pričom Troost [4] uvádza, že vína kvasené v tankoch pod tlakom majú vždy vysoké rH, a preto aj zoxydovanú chuť a tmavšiu farbu. Príčinou oxydácie je malé množstvo kvasiniek, pretože ich rozvoj je tlakom sĺlne brzdený. Preto sa odporúča tieto vína viacej sĺriť.

Doterajšie metódy sĺrenia

Postupom času sa metódy pri sĺrení vína stále zdokonalujú. Je známych viac spôsobov, ktoré sa v praxi s väčším alebo menším úspechom používajú. Sú to: sĺrenie sĺrnymi rezmi, pyrosĺričitanom draselným, vodným roztokom kyseliny sĺričitej, plynným SO_2 z ocelevej fľaše a plynným SO_2 pomocou dávkovacieho zariadenia a ampuliek.

1. Sĺrenie sĺrnymi rezmi. V bežnej praxi najviac používané sĺrne rezy majú veľkú nevýhodu v tom, že zasĺrenie nie je celkom presné. Okrem toho, množstvo SO_2 , ktoré sa má vpraviť do suda, je obmedzené. Vzduch v 1 hl prázdnom sude obsahuje 20 l kyslíka, čiže 31 g kyslíka. Reakčný pomer medzi sĺrou a kyslíkom je 1 : 1 = 32 : 2 \times 16, takže spálením 1 g sĺry vzniknú 2 g kyslíčnika sĺričitého. V dôsledku toho by sa malo v 1 hl sude z 31 g sĺry vytvoriť 62 g SO_2 . Keď sa však $\frac{1}{3}$ kyslíka spotrebuje, ďalšie horenie je nemožné, takže najväčšie množstvo SO_2 , ktoré sa môže vytvoriť, je 62 : 3 = 20 g SO_2 . To znamená, že v prázdnom sude sa môže vytvoriť 20 g na 1 hl = 200 mg SO_2 na 1 l. Z tohoto množstva preberie víno 35 až 70 %, priemerne 50 %, takže do vína sa dostane asi 10 g na 1 hl = 100 mg/l SO_2 .

Vína sa v plných sudoch sĺrnymi rezmi prisĺrovať nedajú, iba pri pretočení do iných sudov.

2. Sĺrenie pyrosĺričitanom draselným. Pyrosĺričitan draselný je sol kyseliny sĺričitej, ktorá sa v styku s kyselinou rozkladá a uvoľňuje kyselinu sĺričitú. Predáva sa v tabletkách po 10 g, z čoho sa počíta asi 50 % výťažku kyseliny sĺričitej. Keď sú však tablety staré alebo nevhodne uskladnené, časť SO_2 z nich vyprchá, takže ich účinnosť môže byť hodne zmenšená. Pyrosĺričitan draselný má byť balený v pergamenovom papieri a uskladnený na suchom mieste. Napriek tomu sa má každá väčšia zásielka preskúšať na účinnosť. Keď sa zistí, že tabletky majú menší obsah SO_2 , musí sa ich použiť primerane viac.

Vínom, ktoré je určené na plnenie do fliaš, neodporúča sa sĺriť pyrosĺričitanom draselným, pretože by mohli vzniknúť vo fľašovom víne dodatočné zákaly.

Pyrosĺričitan draselný má tendenciu klesať na dno nádoby, preto sa musí pred pridaním do celého množstva rozpustiť v malom množstve vína a po pridaní všetko víno dokonale rozmiešať. Keď sa nedodrží uvedený postup, môže sa v dolnej časti nádoby víno presĺriť, pritom vo vrchnej časti zostane nedosĺrené, čo je veľkou chybou, lebo vrchné časti sú vystavené najviac oxydácii.

3. Sĺrenie 5 až 6 % roztokom kyseliny sĺričitej. Vodný roztok kyseliny sĺričitej sa pripravuje z okyslenej vody a pyrosĺričitanu draselného alebo plynného kyslíčniku sĺričitého. V ČSR sa tento spŕ-

sob sírenia per víno nepoužíva, pretože sa ním víno čiastočne zrieduje vodou. V slabšej koncentrácii asi 2 % sa vodný roztok SO_2 používa na umývanie cisterien a rôzneho zariadenia v pivnici.

Vodný roztok kyseliny siričitej hodí sa i na konzervovanie dlhodobé prázdnych drevených sudov. Sudy sa naplnia 2 % roztokom SO_2 , ktorý sa tam ponechá jeden i viac rokov, iba sa každé 2 až 3 mesiace doleje odparená voda. Tento spôsob má tu výhodu, že v sudoch nezostane tak vysoký obsah H_2SO_4 , ako pri občasnom viacnásobnom sírení prázdnych sudov plynným SO_2 . Okrem toho sa sudy nemôžu rozsušiť i keď sú uložené v suchom a teplom prostredí.

4. Sírenie plynným SO_2 z ocelevej fľaše. Najčistejší spôsob sírenia je sírenie skvapalneným kyslíčnikom siričtým, pretože sa ním nedostanú do vína žiadne iné látky a okrem toho nestráca na účinnosti.

Spôsob sírenia priamo z ocelevej fľaše pomocou váhy nie je celkom presný, a hlavne sa pri menších množstvách môže víno ľahko presiriť.

5. Sírenie plynným SO_2 pomocou dávkovacieho zariadenia a ampuliek. V cudzine používajú na pridávanie plynného SO_2 do vína dávkovacie zariadenie. Zariadenie sa skladá z odmerného valca s ventilmi, ktorý je napojený z jednej strany na oceleovú fľašu s SO_2 a z druhej strany má tenkú hadičku, ktorou sa vpúšťa SO_2 do vína. Skvapalnený SO_2 sa pomocou ventilu vpustí do dávkovacieho zariadenia. Keď dosiahne potrebnú výšku, ventil sa uzavre, pričom sa súčasne otvorí iný ventil a SO_2 prúdi hadičkou do vína. Tento spôsob sírenia je veľmi presný za predpokladu, že ventily dobre priliehajú. Pri najmenšej netesnosti ventilu môže sa víno ľahko presiriť. Zariadenie je pomerne veľmi drahé, pretože musí byť z materiálu, ktorý nepodlieha korózii.

V menších závodoch v cudzine používa sa SO_2 v ampulkách. Ich použitie je veľmi jednoduché. Obsah ampulky sa rozmieša v menšom množstve vína a potom dobre spolu s vínom premieša. Tento spôsob tiež nie je ideálny, pretože ampulky musia byť z kvalitného materiálu, nakoľko SO_2 kovy veľmi agresívne napadá. Preto je tento spôsob sírenia pomerne veľmi drahý; tiež obsah SO_2 sa časom v ampulkách znižuje.

Sírenie prietokomerom

Uvádzané dôvody dali podnet k tomu, aby sa hľadal vhodnejší, presný a pritom hospodárny spôsob sírenia.

Na základe početných laboratorných, poloprevádzkových pokusov sme zistili, že najlepšie vhodné na presné dávkovanie SO_2 je prietokomer.

Prietokomer sa skladá zo sklenenej trúbky, ktorá je v kovovom stojane. Trúbka je v spodnej časti spojená s oceleovou fľašou s SO_2 ; na vrchnej časti je napojená hadička, ktorou sa SO_2 odvádza. Sklenená trúbka je 200 mm dlhá s vnútorným priemerom 12 mm. V trúbke je dutý plavák z hliníka, ktorý váži 0,8239 g. Keď sa cez prietokomer púšťa plyn SO_2 z ocelevej fľaše, ukáže plavák podľa rýchlosti prietoku určitú výšku a podľa škály na

trúbke sa zistí množstvo plynu v litroch, ktoré pretieklo cez trúbku.

Najlepšie sa nám osvedčil prietokomer kalibrovaný na kyslík, pretože práca s ním je veľmi jednoduchá a sírenie veľmi presné.

Predovšetkým je treba jednorázovo prekalibrovať prietokomer z kyslíka na kyslíčnik siričitý, a to týmto spôsobom:

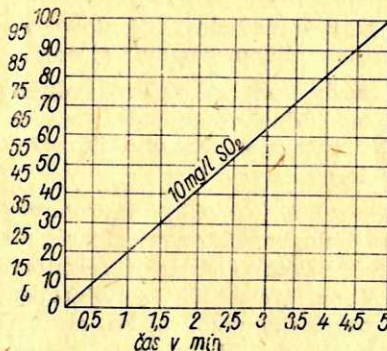
$$\begin{aligned} 1 \text{ l } \text{SO}_2 &= 1,341 \text{ l } \text{O}_2 \\ 1 \text{ l } \text{O}_2 &= 0,699 \text{ l } \text{SO}_2 \\ 1 \text{ l } \text{SO}_2 &= 2,9 \text{ g } \text{SO}_2 \end{aligned}$$

Tieto prepočty sú pri bežnom tlaku 760 mm a teplote 15 °C.

V prípade, že plavák ukáže 1 l za minútu, znamená to, že cez trúbku prejde 0,699 l SO_2 ; nakoľko 1 l SO_2 váži 2,9 g, prejde cez trúbku za minútu $2,9 \times 0,699 = 2,0271 \text{ g}$, čiže 2 g SO_2 za minútu. Tento prietok je priemerný, podľa potreby možno však prietokomer nariadiť posunutím plaváka na menší alebo väčší výkon. Výška plaváka sa reguluje redukčným ventilom; potom je prietok konštantný.

Pracovný postup:

Prietokomer umiestnený v kovovom stojane sa položí na vodorovnú plochu. Najlepšie sa k tomu hodí pohyblivý stolík (obr. 1), na ktorom je umiestnená oceleová fľaša s SO_2 , laboratorný budík, graf



Základný graf
pre výpočet
sírenia

pre výpočet sírenia a samotný prietokomer. Hadička, ktorá odvádza SO_2 z prietokomeru do vína, musí byť ponorená až do dolnej časti nádoby a musí mať na konci perforovanú mosadznú trúbku, ktorá zafažuje hadičku a rozptýľuje SO_2 . Rozptýlený SO_2 perli a vystupuje hore, čím sa vo víne rovnomernejšie rozdelí. Keď je hadička blízko povrchu, sírenie nie je dostatočné, pretože časť SO_2 unikne. V každom prípade sa odporúča hadičku ponoriť nižšie polovice a po zasírení víno vhodným spôsobom premiešať, aby sa vyrovnala oxydácia a redukcia vo víne. Vzorky na zisťovanie SO_2 sa majú brať vždy zo stredu suda.

Pre prax sme zhotovili graf a tabuľku, podľa ktorých nie je treba pri sírení osobitných výpočtov; môže s nimi pracovať i nezpracovaná sila, ak dostane patričnú inštrukciú, a čo je najhlavnejšie, sírenie je presné na miligramy.

Praktický príklad:

Má sa zasíriť 50 hl vína na 30 mg SO_2 /l.

Výška plaváka je upravená na 10 l/min = 20 g SO_2 .

Tabuľka pre sírénie muštu a vína. Výška plaváku
pri 10 l/min = 20 g SO₂

vína v hl Množstvo	SO ₂ v mg/l			
	10	30	50	100
	Doba sírénia v minútach			
10	0,5	1,5	2,5	5
20	1	3	5	10
30	1,5	4,5	7,5	15
40	2	6	10	20
50	2,5	7,5	12,5	25
60	3	9	15	30
70	3,5	10,5	17,5	35
80	4	12	20	40
90	4,5	13,5	22,5	45
100	5	15	25	50

V tabuľke sa vyhľadá určené množstvo vína v hl, konkrétne v tomto prípade 50 hl, a v príslušnej rubrike množstvo SO₂ v mg/l, konkrétne 30 mg/l. Výsledok je doba sírénia v minútach, v tomto prípade 7,5 minúty.

Výsledok možno veľmi ľahko overiť výpočtom:

$$5\,000 \times 30 = 150\,000 \text{ mg} = 150 \text{ g}$$

$$1 : 20 = x : 150 = \frac{150}{20} = 7,5 \text{ minút}$$

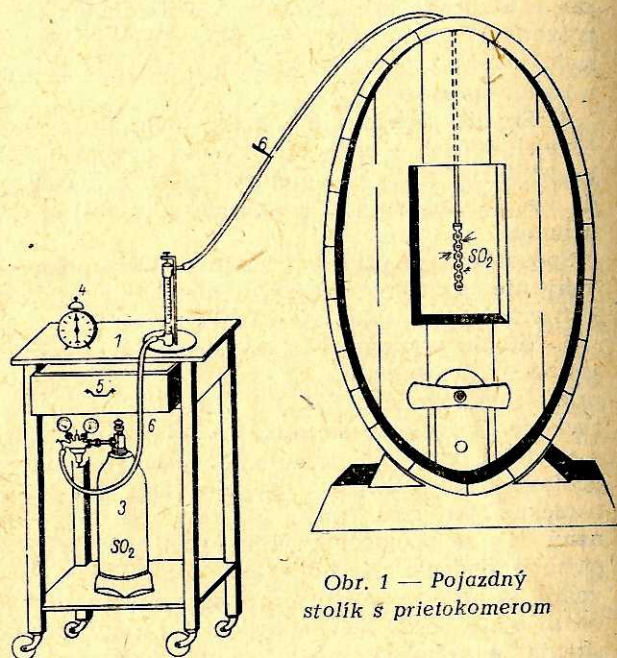
Na určenú dobu sírénia sa nariadi laboratorný budík, ktorý po uplynutí požadovanej doby začne zvonieť. Tento signál je povelom zastaviť sírénie.

Víno sa má siriť vždy len do výšky voľného SO₂, t. j. 10 až 40 mg. Mušty a mladé vína sa môžu aj viacej siriť, pretože sa v nich SO₂ veľmi rýchlo viaže na aldehydy.

Tento spôsob sírénia bol tiež dokonale overený v prevádzke, pričom bolo konštatované, že sírénie pomocou plynného SO₂ prietokomerom je veľmi výhodné, pretože je celkom presné, čo sa doterajším spôsobom sírénia pyrosiričitanom alebo sírnymi rezmí nedá vždy dosiahnuť. Okrem toho spôsob dávkovania je veľmi jednoduchý a možnosti použitia pre prax sú reálne.

Aby sa sírénie prietokomerom mohlo zaviesť čo najskôr do bežnej praxe, navrhli sme zhotoviť asi 50 kusov pojazdných stolíkov s prietokomerom, ktoré znázorňuje obr. 1. K tomu sú potrebné len malé náklady. Okrem toho je treba zakúpiť asi 50 kusov oceľových fliaš (pre každú pivnicu jednu), veľkosti asi 15 až 20 kg. Vyžaduje sa to z toho dôvodu, že manipulácia s veľkými 100 až 200 kg fľašami, v ktorých posielajú SO₂ chemické závody, je veľmi ťažkopádna a vzhľadom k tomu, že obsah takejto oceľovej fľaše by postačil v 1 pivnici na

celý rok, muselo by sa platíť penále z oneskoreného vracania prázdnych fliaš, čím by sa aj cena plynu značne zvýšila. Samotný plyn SO₂ je veľmi lacný a pri zakúpení vlastných menších oceľových fliaš bude sírénie oveľa lacnejšie ako doteraz. Najvýhodnejšie by bolo prejsť dodávku asi 2 veľkých fliaš SO₂, ktoré by sa posielali na jedno určené miesto, napr. na pokusné pracovisko raz mesačne, kde by sa plyn naplnil do menších vlastných oceľových fliaš.

Obr. 1 — Pojazdný
stolík s prietokomerom

Na základe uvedeného chceme zaviesť tento spôsob sírénia už v bežnom roku do praxe.

Podľa doterajších skúseností má tento spôsob v prevádzke viac výhod. Najväčšou výhodou je, že sírénie je celkom presné, čo sa doterajším spôsobom sírénia pyrosiričitanom alebo sírnymi rezmí nedá vždy dosiahnuť. Použitím zdokonaleného spôsobu sírénia dosiahne sa však i veľký ekonomický prínos, pretože sa nebudú musieť držať veľké zásoby sírných rezov a pyrosiričitanu, ktoré sú nákladné a pri nevhodnom uskladnení strácajú často na účinnosti (pyrosiričitan draselný). Naproti tomu plynný SO₂ je veľmi lacný a jeho účinnosť sa ani dlhším uskladnením nemení.

Literatúra

- [1] GERASIMOV: Technología vinodelia, 1952.
- [2] VOGT: Weinchemie und Weinanalyse, Stuttgart 1950.
- [3] KYZLING: Konservace potravin, Praha 1954.
- [4] TROOST: Die Technologie des Weines, Stuttgart 1953.
- [5] VOGT: Der Wein, 1955.