

Možnosti zabezpečovania stability vína pri zníženom obsahu SO_2

663.25 663.256.1 663.256.273

Doc. Ing. ERICH MINÁRIK, DrSc. a Prof. Ing. ALOJZ VEREŠ, DrSc. Komplexný výskumný ústav vinohradnícky a vinársky, Bratislava

Kľúčové slová: *víno, stabilita, sírení, voľný SO_2 , celkový SO_2 , molekulový SO_2 , stabilita vína, cudzorodé látky v požívatinách, zníženie obsahu SO_2 vo vínach*

I. HYGIENICKÉ HLADISKÁ A POŽIADAVKY NA OBSAH SO_2 VO VÍNACH

S platnosťou od 1. 1. 1986 vstúpili definitívne v platnosť a nutno dodržiavať Záväzné opatrenia číslo 5 „*Hygienické požiadavky na cudzorodé látky v požívatinách*“ Ministerstva zdravotníctva ČSR a SSR, ktorých úprava nadobudla účinnosť už 31. 10. 1978. Podľa týchto opatrení sa upravilo najvyššie prípustné množstvo celkového oxidu siričitého (SO_2) pre hroznové víno sladké a tokajské na 200, pre víno červené a biele 180 mg.l^{-1} . Prípustný obsah voľného SO_2 sa upravil na 30 mg.l^{-1} pre biele suché a sladké víno, 40 mg.l^{-1} pre víno červené.

Svetový trend ozdravenia životného prostredia a zachovávanía prirodzeného charakteru požívatin všeobecne a

nápojov, resp. vína, je známy. Týka sa, pochopiteľne, nealkoholických i alkoholických nápojov. Tento trend sa prejavuje okrem iného v snahe o postupné znižovanie obsahu konzervačných látok a chemikálií na minimum.

K cudzorodým látkam patrí aj SO_2 , ktorý sa od nepamäti používa na zabezpečenie fyzikálne-chemickej a biologickej stability vinárskych produktov. Komisia expertov FAO, WHO i O. I. V. odporúčajú národným zdravotníckym organizáciám znížiť doteraz povolené dávky oxidu siričitého na $0,7 \text{ mg.kg}^{-1}$ telesnej hmotnosti človeka, t. j. asi 50 mg.deň^{-1} pre človeka s priemernou hmotnosťou 70 kg.

Dôvody tohoto odporúčania sú zjavné, pretože SO_2 , podobne ako iné konzervačné prostriedky, má predsa len toxické účinky nielen na mikroorganizmy, ale aj na

makroorganizmus, teda na človeka. Treba uviesť, že okrem ovzdušia je víno hlavným „dodávateľom“ oxidu siričitého do ľudskej výživy. Negatívny vplyv SO_2 by sa tak mohol prejaviť pri dlhodobom požívaní, teda príjme vyšších dávok SO_2 [Wucherpfennig 1979].

Sciele (1971) na základe viac ako 1500 prác publikovaných do r. 1971 zistil, že H_2SO_3 sa v organizme zúčastňuje rôznych reakcií: ovplyvňuje metabolizmus, pričom sa sama transformuje.

Pokiaľ ide o fyziologický účinok plynného oxidu siričitého, kyseliny siričitej a jej solí na človeka, treba diferencovať medzi trvalým (chronickým) kontaktom (príjmom) a adsorpciou pľúcami, príjmom ústami, tráviacou trubicou a kožou. Pre človeka sú dôležité najmä dve základné cesty, ktorým sa oxid siričitý dostáva do organizmu, t. j. dýchaním (dýchacími cestami) zo vzduchu a zažívacím ústrojenstvom (Mindrik 1983 a).

II. PRÍJEM KYSELINY SIRIČITEJ ORGANIZMOM

Časť siričitanov v potravinách tvoria adičné zlúčeniny so zložkami požívatín. Stabilita adičných zlúčenín závisí od pH, od teploty a od koncentrácií reaktívnych molekúl v roztoku. Toxicita siričitanov nezávisí od chemickej formy ich prítomnosti v požívatine (víne). Pri 37°C a pH 1,2–1,5 v žalúdku sú všetky adičné zlúčeniny a formy siričitanu s karbonylovými funkčnými skupinami labilné. Časť H_2SO_3 sa oxiduje v potravinách a neskôr v ústach (slinách). Vo forme nedisociovannej kyseliny siričitej sú siričitany pri pH 1,5 pomerne stabilné (stále). Oxidácia kyseliny siričitej pokračuje aj v črevách — 75–80 % sa rezorbuje na úrovni zažívacieho traktu a za 24 h sa vylučuje močom, resp. eliminuje stolicou.

Siričitany rezorbované v črevách sa rýchle oxidujú na sulfát a potom vylučujú. V krvnom obehu doteraz siričitany nedokázali. Z uvedeného vyplýva, že síra dodávaná do ľudského organizmu vo forme sulfitu sa prakticky kompletne eliminuje vo forme síranu prípadne ako taurín — močom alebo stolicou [Pfleiderer, Stock, Otting 1968]. Podľa Wucherpfenniga (1979) oxidácia sulfitu v tele cicavcov sa uskutočňuje oxidáciou S^{4+} na S^{6+} . S^{6+} sa vylučuje močom a stolicou. Miestami oxidácie sú tenké črevo a pľúca; nadbytočný siričitan sa potom oxiduje v pečeni. Okrem pečene sa siričitan oxiduje aj v obličkách. Sulfitová oxidáza je potrebná pre metabolizmus sírnych aminoskyselín.

Štatisticky sa dokázalo, že človek absorbuje denne 10–25 mg SO_2 . Nakoľko ľudský organizmus musí denne metabolizovať 25 milimólov sírnych zlúčenín (vrátane siričitanov), musí sa toto množstvo zvýšiť len o 0,1 milimóla, aby sa siričitny prijaté organizmom eliminovali.

Možno teda uzavrieť, že siričitany, ktoré preniknú do organizmu, sa rýchle transformujú na neaktívne sírany: ak človek napr. denne skonzumuje 0,7 litrov vína o obsahu 100 mg.l⁻¹ celkového SO_2 , znamená to preňho preťaženie o 2 milimóly, ktoré sa spravidla u zdravého jedinca bez ťažkosti metabolizujú sulfitovou oxidázou a transformujú na sírany: do 24 h sa z organizmu úplne vylučujú.

Napriek tomu zostáva otázka pôvodu toxicity kyseliny siričitej doteraz otvorená, a to aj napriek širokým vedomostiam o miestach a mechanizme jej detoxikácie. Doposiaľ sa totiž nepodarilo uspokojujúco vysvetliť symptómy toxicity oxidu siričitého. Pretože siričitany reagujú s mnohými substanciami a vyvolávajú nespecifické reakcie, treba pripustiť, že táto toxicita je, žiaľ, reálna a že spočíva na komplexe synergicky pôsobiacich faktorov.

Existuje súčinnosť siričitanov a alkoholu. Ukázalo sa, že tolerancia jednotlivca je rozdielna. U väčšiny konzumentov bežné množstvá oxidu siričitého vo víne nevyvolávajú synergický účinok oboch toxických látok. Pri chronickom nedostatku tiamínu, ktorý sa siričitanmi rozrušuje, alebo u ľudí postihnutých alkoholizmom, reaguje postihnutý organizmus na zvýšené dávky SO_2 prudšie ako v tele zdravého jedinca. Je teda možné, že siričitany deštruktívne tiamínu alebo iných esenciálnych látok môžu zvýrazniť latentnú alebo akútnu avitaminózu.

Niektorí jedinci si sťažujú po požití 5–10 mg SO_2 na bolesti hlavy, iní ani po požití 1000 mg SO_2 . Tieto protirečivé výsledky ukazujú, že v súčasnosti ešte ne-

možno vyvodzovať žiadne závery, pokiaľ ide o toxikológiu SO_2 , o jeho reakčný mechanizmus v ľudskom organizme ani o prahovej toxicite oxidu siričitého. Preto sú opatrenia MZ SSR a CSR zaiste opodstatnené, hoci z nej pre technológiu výroby vína nevyhnutne vyplývajú niektoré zásahy do terajších technologických postupov.

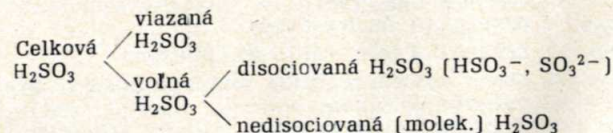
III. MIKROBIOLOGICKÉ, BIOCHEMICKÉ A TECHNOLOGICKÉ ASPEKTY ZABEZPEČOVANIA STABILITY VÍNA PRI ZNÍŽENÝCH DÁVKACH OXIDU SIRIČITÉHO

1. Mikrobiologické hľadiská

Formy SO_2 v mušte a víne

Pri šírení muštu sa z celkovej kyseliny siričitej väčšia časť postupne nadväzuje počas kvasenia na acetaldehyd, kyselinu α -ketoglutarovú a pyrohroznovú, t. j. na medziprodukty fermentácie. V podstate sú všetky oxo- a kyselinové formy SO_2 schopné nadväzovať H_2SO_3 . Malá časť kyseliny siričitej zostáva voľná. Je prítomná hlavne v disociovannej forme ako HSO_3^- a SO_3^{2-} . Malý zvyšok kyseliny siričitej zostáva v molekulevej, teda nedisociovannej forme (H_2SO_3) [Mindrik 1983 b].

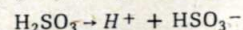
Množstvo molekulevej H_2SO_3 v mušte dosahuje 1–3 mg.l⁻¹. Formy H_2SO_3 možno znázorniť takto [Mindrik, Navara 1986]:



Len molekulevá (nedisociovaná) H_2SO_3 vykazuje protikvasinkovú a protibakteriálnu aktivitu. Ako uvádzajú Usseglio-Tomasset (1985) a Usseglio-Tomasset, Ciolfi a Pagliara (1982) viazaná kyselina siričitá je prakticky takmer neúčinná voči kvasinkám, pretože je 500krát menej aktívna ako voľná molekulevá H_2SO_3 . Voči jablčnomliečnym baktériám má aj viazaná kyselina siričitá istý inhibičný účinok [Lafon-Lafourcade, Peynaud 1974].

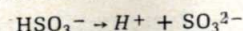
Závislosť obsahu molekulevej H_2SO_3 od pH muštu a vína

Koncentrácia molekulevej H_2SO_3 je funkciou množstva voľného SO_2 a pH prostredia (muštu, vína). V kyslom médiu podlieha H_2SO_3 len prvému disociačnému stupňu:



$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} = K_1 = 1,5488 \cdot 10^{-2} \quad (1)$$

Druhý stupeň disociácie možno zanedbať:



$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} = K_2 = 1,0 \cdot 10^{-7} \quad (2)$$

Z rovnice (1) poznáme hodnotu K_1 , hodnotu $[\text{H}^+]$ vypočítame zo vzťahu:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+], \quad (3)$$

Z týchto hodnôt vypočítame percento molekulevej kyseliny siričitej. Závislosť molekulevej H_2SO_3 od pH muštu či vína vidieť z tabuľky 1.

Vplyv molekulevej H_2SO_3 na začiatok a priebeh kvasenia muštu

Ako sa dokázalo už skôr [Mindrik 1956, Laho, Mindrik, Navara 1970], je účinok tých istých množstiev oxidu siričitého pri rozdielnom pH (2,9–3,3–3,7) podstatne odlišný. Kým pri pH 2,9 je inhibičný účinok SO_2 veľmi silný — začiatok alkoholového kvasenia sa odďaľuje o niekoľko dní, pri pH 3,3 a 3,7 je tento inhibičný účinok nepatrný — kvasenie započalo už za 24 h.

Aj Beech a Thomas (1985) dokázali, že pri 6 vybraných druhoch kvasiniek je inhibícia začiatku kvasenia spôsobená výlučne molekulevou (nedisociovanou) kyselinou siričitou. Podobné výsledky uvádza aj Usseglio-Tomasset (1985).

Tabuľka 1. Percento molekulovej H_2SO_3 pri rôznom pH muštu a vína

pH	Molekulová H_2SO_3 [%]
3,0	6,06
3,2	3,91
3,4	2,51
3,6	1,62
3,8	1,01
4,0	0,64

Vyhodnotenie inhibičnej schopnosti oxidu siričitého na kvasinkovú mikroflóru musí teda zohľadňovať rôzne formy antiseptika. Jedine molekulový SO_2 umožňuje objektívne posúdiť antiseptickú účinnosť v mušte alebo vo víne. Údaje o obsahu voľnej kyseliny siričitej v mušte či víne samé o sebe sú preto nedostačujúce.

So stúpajúcou teplotou sa hladina molekulovej kyseliny siričitej zvyšuje takmer štvornásobne, čo vysvetľuje, prečo je biologická stabilita fľašových vín po pasterizácii trvalá aj pri pomerne nízkych pasterizačných teplotách. So stúpajúcou koncentráciou alkoholu sa zvyšuje frakcia molekulovej H_2SO_3 a antiseptická účinnosť SO_2 dôsledkom zvýšenia prvej disociačnej konštanty kyseliny siričitej. Napríklad pri 10 % obj. alkoholu je $pK_M = 1,90$, pri 20 % obj. alkoholu = 2,09 atď. [Usseglio-Tomasset 1984].

Sudraud a Chauvet (1985) stanovili potrebné množstvo molekulovej kyseliny siričitej na zabránenie sekundárneho kvasenia polosuchých a polosladkých hroznových vín. Minimálne množstvo činilo $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$ mol. H_2SO_3 . Podľa väzbového charakteru SO_2 vo víne a podľa jeho pH treba preto vždy určiť presné množstvo SO_2 , ktoré sa má dávkovať. Hodnota nedisociovaného (molekulového) SO_2 nemá nikdy ležať pri $\leq 1,2 \text{ mg.l}^{-1}$. Sudraud, Chauvet, Cazabeil, Bart, Crebassa a Rognon (1985) uvádzajú tabuľku závislosti percenta molekulového oxidu siričitého od pH vína (medzi pH 3,0–4,0). Hodnotu molekulového oxidu siričitého vo víne v mg.l^{-1} dostaneme, ak vynásobíme toto percento s obsahom voľného SO_2 v mg.l^{-1} . Skrátená verzia tejto tabuľky pozri tab. 1.

Doteraz sa v ČSSR nezohľadňoval vplyv aktuálnej kyslosti (pH) na účinnosť voľnej kyseliny siričitej, hoci sme na túto skutočnosť upozorňovali už pred 30 rokmi (Minárik 1956). Všeobecne platí, že pri vyššom pH je účinnosť nedisociovaného časti voľného oxidu siričitého podstatne nižšia ako pri nízkom pH. Všeobecne teda platí, že v acidných (kyslých) ročníkoch s pH muštu 2,9–3,1 treba podstatne menej celkového SO_2 (asi o 20 %) ako v ročníkoch s vyšším pH muštu (3,2–3,5).

Je zjavné, že kvasinky v hroznových muštach s nízkym pH budú pri rovnakom obsahu oxidu siričitého viac inhibované ako v muštach menej kyslých, teda s vyšším pH. Pri tom však, pochopiteľne, platí, že obsah voľného oxidu siričitého síce závisí od pH muštu či vína, no aj od obsahu voľného SO_2 .

Tvorba SO_2 vinnými kvasinkami

O schopnosti vinných kvasiniek *Saccharomyces cerevisiae* a *S. oviformis*, ako aj ďalších druhov rodu *Saccharomyces* produkovať siričitan počas alkoholovej fermentácie sa v svetovej literatúre uvádzajú po r. 1966 desiatky prác (Minárik, Navara 1974, 1976, Minárik 1975, 1977, Würdig, Schlotter 1968 ai.).

Dokázalo sa, že selektované kmene kvasiniek produkujú menej siričitanu, kým niektoré kmene *Saccharomyces* sp. až 100 mg.l^{-1} , ba i viac. Podľa Bidana a Collona (1985) sa siričného metabolizmu vinných kvasiniek zúčastňuje veľký počet enzýmových systémov. Abnormálne vysokú produkciu oxidu siričitého a sirovdíka vinnými kvasinkami možno pripísať niekoľkým enzýmovým systémom súčasne. Vždy však záleží aj na kmeni a druhu použitých kvasiniek.

Podľa Heinzela a Trüpera (1978) kmene *S. cerevisiae* a *S. oviformis* líšiac sa podstatne vysokou schopnosťou produkovať so sulfátu sulfid, vykazujú v porovnaní s tzv.

normálnymi kmeňmi produkujúcimi málo SO_2 modifikovanú represiu ATP-sulfurylázy.

Larue, Park a Caruana (1985) uviedli, že tvorba sulfitu pri vinných kvasinkách závisí nielen od kmeňa, ale aj od podmienok fermentácie. Rozhodujúca je teplota kvasenia. Pri 10°C sa tvorí šesťkrát viac siričitanu ako pri 25°C . Aj zázehv hroznového muštu pred alkoholovým kvasením zdvojnásobuje produkciu siričitanu vinnými kvasinkami. Aerácia muštu nemá vplyv na tvorbu siričitanu, naopak, ak sa vzdušní vo fáze rozmnožovania kvasiniek, ich schopnosť produkovať sulfid sa zmenší. Obsah cukru muštu a fermentačná schopnosť kvasiniek nemajú prakticky žiadny vplyv na produkciu siričitanu.

Podľa Mayera (1981) je schopnosť kvasiniek produkovať zlúčeniny viažuce SO_2 fixovaná geneticky. Vlastnosť kmeňa produkovať takéto látky má širší technologický dosah. Kmene s výraznou produkciou siričitanu tvoria spravidla aj veľa acetaldehydu, pyruvátu, kyselinu α -ketoglutarovú a iné oxo-zlúčeniny, teda látky s vysokou väzbovosťou voči oxidu siričitému.

Význam selekcie kmeňov vinných kvasiniek produkujúcich málo oxozlúčenín, najmä acetaldehyd, a teda aj sulfid, je zjavný. Uvádza sa, že izotachoforéza je najvhodnejšou metódou, ako preveriť vlastnosti kmeňa kvasiniek pokiaľ ide o tvorbu uvedených substancií viažúcich siričitan (Chauvet a Sudraud 1984).

2. Biochemické a technologické hľadiská

Úloha SO_2 vo vinárstve

Z prostriedkov pôsobiacich proti vplyvu vzdušného kyslíka vo vínach študovali kyselinu askorbovú, glukozoxidázu a uchovávanie vína pod atmosférou inertného plynu (N , CO_2 , argón). Proti oxidačným vplyvom skúšali sirovdík (H_2), resp. sírniky Ca , K , Na , $[NH_4]$ a inaktíváciu oxidačných enzýmov [polyfenoloxidáza, tyrozínáza, lakáza] pasterizáciou. V oblasti antibiotík a antiseptík sledovali účinok kyseliny sorbovej, 5-nitrofurylakrylovej, kyseliny p-hydroxybenzoovej, dietylésteru kyseliny pyrouhličitej, pimarcínu, natamycínu, telavimycínu ai. Z fyzikálnych metód EK-, mikro- a ultrafiltráciu pri fľašovaní s aplikáciou tepla alebo za studena.

Ani jeden z uvedených prostriedkov alebo postupov však nemôže úplne nahradiť oxid siričitý vo všetkých jeho vlastnostiach či účinkoch. Výnimku však tvoria fyzikálne metódy, ktoré sú, ako je známe, viac-menej nákladné alebo energeticky náročné prípadne obťažné. Je však zjavné, že priemerné dávky $SO_2 \leq 100 \text{ mg.l}^{-1}$ za normálnych podmienok postačujú na docelenie zdravotných a technologických produktov. Len pri vyskyte botrytídy sa požadujú vyššie dávky $\leq 200 \text{ mg.l}^{-1}$ SO_2 , pretože voči lakáze (enzým produkovaný *Botrytis cinerea*), na rozdiel od polyfenoloxidáz, je SO_2 menej účinný (Schopfer 1985).

Aj Pontallier a Ribéreau-Gayon (1983 a) uvádzajú, že pre plnú ochranu bielych hroznových vín pred oxidáciou sú potrebné dávky okolo 100 mg.l^{-1} oxidu siričitého. V červených vínach sú však oxidačné pochody rozdielne ako v bielych vínach, pretože fenolové zlúčeniny sa zúčastňujú oxidačných pochodov a reakcií. Možno súdiť, že antioxidačný účinok oxidu siričitého zahŕňa za prítomnosti fenolových zlúčenín osobitný mechanizmus, ktorý doposiaľ nie je plne objasnený. Predpokladá sa, že vznikajú komplexné fenolové zlúčeniny s SO_2 , ktoré sú menej oxidovateľné ako ich jednotlivé zložky osobitne.

Odporúča sa, aby sa pri školení červených vín v tanoch urobil väčší počet pretáčaní ako pri školení v sudoch. Ihneď po odznení bakteriálneho odbúrania kyselín treba urobiť prvé pretáčanie za silnejšieho vzdušenia. Ďalšie pretáčanie sa realizuje v mesačných intervaloch. Tretie pretáčanie sa realizuje zvyčajne v kombinácii s kremelinovou filtráciou, čím sa urýchli aj čistenie vína. Potom odporúčajú pretáčať za prístupu vzduchu. Pri teplotách $\geq 18^\circ\text{C}$ sa má pretáčať bez prevzdušenia. Obsah voľného oxidu siričitého sa musí upraviť vždy na 20 mg.l^{-1} , čo neovplyvňuje priebeh transformácie červených farbív (Pontallier a Ribéreau-Gayon 1983 b). Touto technológiou docielili najmä v bordeaux-

skej vinohradníckej oblasti značné skvalitnenie tamojších červených prírodných vín.

Ako vyplýva z prác *Usseglio-Tomasseta* (1985) t. č. ešte nemožno vynechať SO_2 z technológie výroby hroznových vín. Najmä pri výrobe bielych vín je jeho aplikácia nevyhnutná. Aj z dôvodov senzorických vlastností vína nemožno úlohu oxidu siričitého vo vinárstve zanedbať. Zatiaľ nepoznáme takú univerzálnu látku, ktorá by mohla oxid siričitý v svojej širokej palete účinku a účinnosti nahradiť.

Počas prvej fázy výroby vína existujú *reálne* možnosti limitovať aplikáciu oxidu siričitého:

1. znížením oxidačných vplyvov čírením muštu za aplikácie chladu (separáciou odstredením, statickou sedimentáciou, filtráciou),

2. aplikáciou $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ tiamínu pred kvasením, čím sa podstatnejšie priaznivo ovplyvňuje (znižuje) tvorba pyruvátu a kyseliny α -ketoglutárovej, ktoré viažu SO_2 ,

3. minimalizáciou dávok oxidu siričitého pred kvasením sa podstatne zníži tvorba medziproduktu kvasenia — acetaldehydu, ktorý viaže až 75 % pridaného SO_2 ,

4. aplikáciou selektovaných vínnych kvasiniek neprodukujúcich siričitan alebo len veľmi málo, resp. netvoriacich sírniky (H_2S),

5. aplikáciou 20 mg.l^{-1} H_2S vo forme CaS do ochladeného muštu, ktorý bol predbežne odkalený.

Obmedzenie dávok oxidu siričitého vo fáze spracovania hrozna a kvasenia hroznového muštu je oprávnené, nakoľko oxidácia muštu je podstatne menej nebezpečná ako oxidácia vína. Ostatne kvasné prostredie vytvára, ako je známe, redukčné médium samo o sebe. Nedostatok SO_2 v tejto fáze výroby teda značne znižuje tvorbu medziproduktov kvasenia (acetaldehyd, kyselinu pyrohroznovú, α -ketoglutárovú, glukónovú, galakturónovú), čím sa podstatnejšie znižuje väzbovosť vína voči danému SO_2 v ďalšej fáze výroby. To umožňuje znížiť dávky oxidu siričitého popri zvýšení podielu voľného resp. molekuleového (nedisociovaného) SO_2 , teda zvýšiť protimikrobiálnu a protienzymovú aktivitu tohoto antiseptika.

Hernandez (1985) navrhuje, aby sa dávky oxidu siričitého znížili nasledujúcou technológiou: triedením hrozna, dopravou nepoškodeného hrozna, veľmi rýchlym spracovaním úrody, nenásilným, miernym lisovaním hrozna, odkalením muštu, aplikáciou bentonitu do muštu, aplikáciou selektovaných kvasiniek neprodukujúcich H_2S a SO_2 , sírením vína podľa výsledkov chemickej analýzy, systematickou kontrolou obsahu voľného SO_2 , fľašovaním vína s aplikáciou vákuu.

Valujko, Pavlenko a Ogorodnik (1985) uvádzajú, že predpoklady racionálneho sírenia možno zaznamenať v prípade, že sa vystačí s $20\text{--}30 \text{ mg.l}^{-1}$ voľného a $100\text{--}120 \text{ mg.l}^{-1}$ celkového SO_2 za predpokladu

a) ošetrovania muštu pred kvasením $0,3\text{--}0,5 \text{ g.l}^{-1}$ preparátu sólu kyseliny kremičitej (Baykisol, Kieselsol, Tosil) v kombinácii s $0,05\text{--}0,15 \text{ g.l}^{-1}$ želatíny s nasledujúcim zasírením $\leq 50 \text{ mg.l}^{-1}$ SO_2 a $3\text{--}4 \text{ h}$ odkalením;

b) ošetrovaním hrozna v násypnom koši alebo muštu pektolytickým enzýmovým prípravkom, napr. Pectofectidínom PlOx ;

c) čírením muštu do obsahu $20\text{--}30 \text{ g.l}^{-1}$ suspenzných častíc;

d) aplikáciou čistých selektovaných kultúr vínnych kvasiniek (do 4 % zákvas);

e) vytvorením podmienok pre rýchle a úplné odkvasenie cukrov pri teplote do 25°C ;

f) prisírením mladého vína po prvom stočení nevyhnutným množstvom SO_2 (berúc do úvahy pH a frakciu voľného nedisociovaného oxidu siričitého, ktorý má protimikrobiálnu aktivitu).

Hernandez (1986) eliminuje rozpustný kyslík muštu pomocou vákuového čerpadla, ktorým vytvára v nádrži dočasné vákuum, čo umožňuje odkysličenie (deaeráciu) muštu. Až potom nasleduje „normálne“ kvasenie. Za bežných podmienok bez deaerácie sú v mušte prítomné kožkotvorné kvasinky (*Hansenula anomala* var. *anomala*, *Pichia membranaefaciens*) a semiaeróbne *Kloeckera apiculata*. V muštoch po odkysličení možno dokázať výlučne len druh *Saccharomyces* od samého začiatku

fermentácie. Hlavnou výhodou deaerácie muštu pred alkoholovým kvasením je skutočnosť, že hroznové mušty netreba vôbec siriť! Výsledné vína majú podstatne menej prchavých kyselín a sú pomerne rezistentné proti oxidácii. Kvasenie však prebieha pomalšie a vo víne zostáva časť nekvaseného cukru. Preto autor navrhuje používať dvojstupňový proces fermentácie: v prvom stupni sa podtlakom vytvoria podmienky pre výlučný vývin *S. cerevisiae* a *S. oviformis*, v druhom stupni sa do kvasného média (rozkvaseného muštu) injikuje odmerané známe množstvo vzduchu, čím sa docielu „normálne“ dokvasenie suchého vína.

Kvalita takto pripraveného vína, keď sa v prvej fáze pred kvasením vôbec nepoužíva oxid siričitý, bola zreteľne vyššia ako kvalita vína pripraveného konvenčnou technológiou kvasenia. Uvedený spôsob je vhodný aj pre výrobu prírodne sladkých bielych a ružových vín.

3. Praktické hľadiská vyplývajúce z novej úpravy o obsahu oxidu siričitého vo víne

Podľa doterajších poznatkov výskumu i praxe výroby vína možno preto zhrnúť:

a) Pri sírení hrozna (rmutu) a muštu nevyčerpať viac ako $20\text{--}30 \%$ z celkove povolených dávok oxidu siričitého, t. j. priemerne $40\text{--}60 \text{ mg.l}^{-1}$ SO_2 ,

b) pri 1. a 2. pretočení mladého vína z kvasničných kalov nepotrebovať viac ako $30\text{--}40 \%$ uvedeného množstva povoleného SO_2 , t. j. $50\text{--}80 \text{ mg.l}^{-1}$ SO_2 ,

c) z celkového povoleného množstva SO_2 ponechávať v rezerve $25\text{--}35 \%$ SO_2 pre rôzne iné operácie počas školenia vína (filtrácia, fľašovanie),

d) bezpodmienečne odkalovať mušty odstredením alebo statickou sedimentáciou,

e) v prípade výskytu botrytídy aplikovať polyvinylpolypyrrolidón (PVPP), napr. Polyclar AT, v dávkach podľa potreby od $50\text{--}70 \text{ g.hl}^{-1}$ do muštu,

f) aplikovať priemerne $80\text{--}100 \text{ g.hl}^{-1}$ bentonitu (hydrogélu bentonitu) do muštu pred kvasením,

g) využívať resp. zohľadňovať pH muštu a vína pri sírení, t. j. siriť slabšie pri nízkom pH a silnejšie pri vyššom pH muštu,

h) používať vždy selektované kmene vínnych kvasiniek produkujúcich málo siričitanov a nežiadúcich medziproduktov kvasenia viažúcich SO_2 (napr. kmene Hlink 1, Tokaj 76/D, Tokaj 74/F ai.).

Pri dodržaní uvedených podmienok kvasenia a pofermentačného ošetrovania a školenia vína možno v našich podmienkach výroby vystačiť aj s redukovanými maximálnymi dávkami oxidu siričitého, t. j. $180\text{--}200 \text{ mg.l}^{-1}$ SO_2 .

Literatúra

- [1] BEECH, F. W., THOMAS, S.: Action antimicrobienne de l'anhydride sulfureux. Bull. O.I.V. 58, 1985, č. 652/553, s. 664–681.
- [2] BIDAN, P., COOLON, Y.: Métabolisme du soufre chez les levures. Bull. O.I.V. 58, 1985, č. 652/553, s. 544–563.
- [3] HEINZEL, M. A., TRÜPER, H. G.: Sulfite formation by wine yeasts. V. Regulation of biosynthesis of ATP- and ADP-sulfurylase by sulfur- und selenium compounds. Arch. Microbiol. 118, 1978, s. 243–247.
- [4] HERNANDEZ, M. R.: Les technologies de vinification permettant de diminuer les doses de SO_2 . Bull. O.I.V. 58, 1985, č. 652/553, s. 617–623.
- [5] HERNANDEZ, M. R.: Proposal for the utilization of low pressure in wine-making to replace the use of SO_2 . Tecnica Enologica 1986, č. 14, 8 s.
- [6] CHAUVET, S., SUDRAUD, P.: Mise en évidence de substances combinant l'anhydride sulfureux dans les moûts et les vins par isotachophorèse. Rapport des Activités de Recherches 1982–1983, s. 96–98, Talence 1984.
- [7] LAHO, L., MINÁRIK, E., NAVARA, A.: Vinárstvo. Chémia, mikrobiológia a analytika vína. Príroda, Bratislava 1970.
- [8] LAFON-LAFOURCADE, S., PEYNAUD, E.: Sur l'action antimicrobienne de l'anhydride sulfureux sous forme libre et sous forme combiné. Connaiss. Vigne Vin 8, 1974, č. 2, s. 187–203.
- [9] LARUE, F., PARK, M. K., CARUANA, C.: Quelques observations sur les conditions de la formation d'anhydride sulfureux en vinification. Connaiss. Vigne Vin 19, 1985, č. 4, s. 241–248.
- [10] MINÁRIK, E.: Selekcia SO_2 -rezistentných vínnych kvasiniek a ich použitie pri kvasení sírených muštov. Kvas. prům. 2, 1956, č. 8, s. 183–188.
- [11] MINÁRIK, E.: Métabolisme et production de composés soufrés par les levures. Bull. O.I.V. 50, 1977, č. 559, s. 641–648.
- [12] MAYER, K.: Quelques remarques sur l'examen de levures de fermentation produisant de substances capables de fixer

- l'anhydride sulfureux pendant la fermentation alcoolique du vin. 16e Réunion de la Sous-commission „Microbiologie du vin“ de l'O.I.V. D.T. 94, Paris 20 mai 1981.
- [13] MINÁRIK, E.: Nová úprava o obsahu oxidu siričitého vo víne. Vinohrad 21, 1983 a, č. 8, s. 183–184.
- [14] MINÁRIK, E.: Mikrobiologické hľadiská novej úpravy o obsahu oxidu siričitého vo vínach. Vinohrad 21, 1983 b, č. 11, s. 258–259.
- [15] MINÁRIK, E.: Sulfid- und Sulfidbildung durch Weinhefen während der Gärung von Mosten verschiedener Zusammensetzung. Wein-Wiss. 30, 1975, č. 3, s. 151–157.
- [16] MINÁRIK, E., NAVARA, A.: Vplyv sírnych aminokyselín na využívanie sulfátu a tvorbu sulfitu a sulfidu u vinných kvasiniek. Kvas. prům. 20, 1974, č. 1, s. 15–17.
- [17] MINÁRIK, E., NAVARA, A.: K problému vzniku siričitanu a sírovodíka v mladých vínach. Kvas. prům. 22, č. 10, s. 234–237.
- [18] MINÁRIK, E., NAVARA, A.: Chémia a mikrobiológia vína. Príroda, Bratislava 1986.
- [19] PONTALLIER, P., RIBÉREAU-GAYON, P.: Propriétés antioxydantes de l'anhydride sulfureux dans les vins rouges. Rapport des Activités 1981–1982. Université de Bordeaux II, Institut d'Oenologie, s. 167–170, Talence 1983 a.
- [20] PONTALLIER, P., RIBÉREAU-GAYON, P.: Influence de aération et du sulfitage sur l'évaluation de la matière colorante des vins rouges au cours de la phase d'élevage. Connaiss. Vigne Vin 17, 1983 b, č. 2, s. 105–120.
- [21] PFLEIDERER, G., STOCK, A., OTTING, F.: Beitrag zur Kenntnis des Schicksals der schwefligen Säure im tierischen Organismus. Fresenius Ztschr. Anal. Chem. 239, 1968, s. 225–233.
- [22] SCHIELE, K.: Beitrag zur Frage der biologischen Wirkung von Sulfit. Diss. 1971.
- [23] SCHOPFER, J.-F.: Le rôle de l'anhydride sulfureux en vinification. Bull. O.I.V. 58, 1985, č. 652/353, s. 515–542.
- [24] SUDRAUD, P., CHAUVET, S., CAZABEIL, J.-M., BART, M., CREBASSA, B., ROGNON, G.: Activité antilevure de l'anhydride sulfureux moléculaire. Connaiss. Vigne Vin 19, 1985, č. 1, s. 31–40.
- [25] SUDRAUD, P., CHAUVET, S.: Activité antilevure de l'anhydride sulfureux moléculaire. Rapport des Activités de Recherches 1983–1984. Institut d'Oenologie-Université de Bordeaux II, pp. 36–37, Talence 1985.
- [26] USSEGLIO-TOMASSET, L.: Détermination de première constante de dissociation de l'acide sulfureux en solutions hydroalcooliques d'intérêt oenologique. F.V. 784, O.I.V., Paris 1984.
- [27] USSEGLIO-TOMASSET, L.: Les technologies de vinification permettant de diminuer les doses de SO₂. Bull. O.I.V. 58, č. 652/653, s. 606–616.
- [28] USSEGLIO-TOMASSET, L., CIOLFI, G., PAGLIARA, A.: Information sur le SO₂ moléculaire. Évaluation de la résistance sur le début de la fermentation. F.V. 743, O.I.V. Paris 1982.
- [29] VALUKO, G. G., PAVLENKO, N. M., OGORODNIK, S. T.: Les technologies de vinification permettant de diminuer les doses de SO₂. Bull. O.I.V. 58, 1985, č. 652/353, s. 637–644.
- [30] WUCHERPFENNIG, K.: À propos de la toxicité de l'acide sulfureux. Bull. O.I.V. 52, 1979, č. 575, s. 12–25.
- [31] WÜRDIG, G., SCHLOTTER, H.-A.: SO₂-Bildung durch Sulfatreduktion während der Gärung. Versuche und Beobachtungen in der Praxis. Wein-Wiss. 23, 1968, s. 356–371.
- Minárik, E., Vereš, A.: Možnosti zabezpečenia stability vína pri znížení obsahu SO₂.** Kvas. prům. 32, 1986, č. 9, s. 205–209.
- Uvádžajú sa hygienické aspekty a požiadavky na obsah SO₂ vo vínach v zmysle záväzných opatrení Ministerstva zdravotníctva o znížení hladiny cudzorodých látok v požívatinách, platných v ČSSR od 1. 1. 1986. Osvetľuje sa úloha oxidu siričitého vo vinárstve všeobecne a význam molekuly H₂SO₃ osobitne. Poukazuje sa na mikrobiologický, biochemický a technologický význam šírenia pri zabezpečovaní stability vinárskych produktov, a naopak, na možnosti zníženia celkového obsahu SO₂ vo vínach.
- Минарик, Э., Вереш, А.: Возможности обеспечения стабильности вина при пониженном содержании сернистого газа.** Квас. прум. 32, 1986, № 9, стр. 205–209.
- Приводятся гигиенические аспекты и требования к содержанию сернистого газа в винах в смысле обязательных мероприятий Министерства здравоохранения о понижении уровня инородных веществ в пищевых продуктах, которые имеют силу в ЧССР от 1. 1. 1986 г. Объясняется роль двуокиси серы в виноделии вообще и значение молекулярной сернистой кислоты особенно. Обращается внимание на микробиологическое, биохимическое и технологическое значение сульфитации при обеспечении стабильности продуктов виноделия, и наоборот, на возможности понижения суммарного содержания сернистого газа в винах.
- Minárik, E., Vereš, A.: Possibilities to Ensure Wine Stability at Reduced SO₂-content.** Kvas. prům. 32, 1986, No. 9, pp. 205–209.
- Aspects of hygiene and demands for SO₂-content in wine in the sense of obligatory measures of reducing the concentration of foreign substances in food by the Ministry of Health valid from January 1st, 1986, in Czechoslovakia are discussed. The role of SO₂ in wine making in general and the importance of molecular H₂SO₃ in particular are explained. Microbiological, biochemical and technological importance of sulphur dioxide to provide stability of wine products and possibilities of reducing the content of SO₂ in wines are elucidated.
- Minárik, E. — Vereš, A.: Möglichkeiten der Gewährleistung der Weinstabilität bei reduziertem SO₂-Gehalt.** Kvas. prům. 32, 1986, Nr. 9, S. 205–209.
- Es werden hygienische Aspekte und Anforderungen auf den SO₂-Gehalt der Weine im Sinne von obligatorischen vom Gesundheitsministerium der ČSSR angeordneten ab 1. 1. 1986 gültigen Massnahmen über die Herabsetzung von Fremdstoffen in Nahrungsmitteln angeführt. Die Rolle des Schwefeldioxids in der Weinbereitung im Allgemeinen und die Bedeutung der molekulären H₂SO₃ im Besonderen, werden erläutert. Es wird auf die mikrobiologische, biochemische und technologische Bedeutung der Schwefelung bei Gewährleistung der Stabilität von Weinprodukten und auf Möglichkeiten der Herabsetzung der Gesamt-SO₂-Gehaltes der Weine hingewiesen.