

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO – TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

Andrea Horvat

Koloidni fenomeni kod bistrenja vina

završni rad

Osijek, 2014.

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENA TEHNOLOGIJA

Nastavni predmet

Tehnologija prerade sirovina biljnog podrijetla II

Koloidni fenomeni kod bistrenja vina

Završni rad

Mentor: izv. prof. dr. sc. Andrija Pozderović

Student/ica: Andrea Horvat

MB: 3454/11

Mentor: izv. prof. dr. sc. Andrija Pozderović

Predano (datum):

Pregledano (datum):

Ocjena:

Potpis mentora:

SADRŽAJ

1. Uvod.....	1
2. Bistroča i stabilnost.....	2
2.1. Problemi koji se odnose na bistroću.....	2
2.2. Kontrola bistroće.....	3
3. Koloidna stanja.....	5
3.1. Klasifikacija disperziranih sustava.....	5
3.2. Tipovi koloida.....	6
3.3. Svojstva koloida.....	7
3.4. Električni naboj na koloidnim česticama.....	9
4. Reaktivnost koloida.....	11
4.1. Stabilnost koloida i flokulacija.....	11
4.2. Stabilnost i flokulacija makromolekularnih koloida.....	13
4.3. Zajednička flokulacija koloida.....	16
4.4. Fenomen adsorpcije.....	17
5. Zaštitni koloidi i tretman gumom arabikom.....	19
5.1. Sastav i svojstva zaštitnih koloida.....	19
5.2. Prirodni zaštitni koloidi u vinu.....	21
5.3. Upotreba gume arabike za stabilizaciju bistroće.....	23
Literatura.....	27

SAŽETAK

Glavna tema ovoga rada su koloidni fenomeni koji se pojavljuju u procesu bistrenja vina. Budući da svaki potrošač zahtijeva da vizualna kvaliteta vina bude na zadovoljavajućoj razini, proces bistrenja vrlo je bitan korak prilikom pripremanja vina za krajnje korisnike. Pored postizanja zadovoljavajuće razine bistroće, cilj je postizanje zadovoljavajuće stabilnosti vina, što je vrlo često kontradiktorno sa procesom bistrenja. Naime, mnoge metode postižu zadovoljavajuću bistroću vina, ali samo na kraće vremensko razdoblje nakon čega dolazi do taloženja ili zamućenja, pa zato nisu prikladne za uporabu na vinima koja su namijenjena dugotrajnom čuvanju. Ovaj rad opisuje vezu između bistroće i stabilnosti te pokazuje kako je bistroću moguće kontrolirati. Nadalje, prikazani su tipovi i svojstva koloida te njihova reaktivnost, nakon čega slijedi opis posebne vrste koloida, a to su zaštitni koloidi. Kao jedan od mogućih tretmana vina, na kraju rada prikazana je metoda tretmana gumom arabikom, koja također pripada skupini zaštitnih koloida.

Ključne riječi: koloidi, bistrenje, stabilizacija, koagulacija, flokulacija, adsorpcija, zaštitni koloidi, guma arabika.

ABSTRACT

The main topics of this paper are colloidal phenomena that occur in wine clarification process. Since each consumer requires that the visual quality of the wine is at adequate level, the clarification process is very important step in wine preparation for end users. In addition to that, the goal is to achieve a satisfying stability of wine, and this is often contradictory with the process of clarification. In fact, many methods achieve adequate clarity of wine, but only for a short period of time, and after that precipitation or turbidity occur in wine, and therefore these methods are not suitable for wines that are intended for long aging process. This paper describes the link between clarity and stability, and shows how clarity can be controlled. Furthermore, the types and properties of colloids and their reactivity are described, followed by a description of the different types of colloids, such as protective colloids. Gum arabic treatment, described in the end of this paper, is one of the possible methods used to clarify wines, and it also belongs to the group of protective colloids.

Keywords: colloids, clarification, stabilization, coagulation, flocculation, adsorption, protective colloids, gum arabic.

1. UVOD

Bistroća vina jedna je od temeljnih kvaliteta koju zahtijeva svaki potrošač. Često se ovaj oblik vizualne kvalitete narušava zbog prisutnosti čestica koje se nazivaju koloidi. Posebno težak zadatak predstavlja postizanje stabilne bistroće za ona vina koja su namijenjena procesu dugotrajnog čuvanja, jer su stabilnost i bistroća vrlo često povezani, pa se postizanjem jednog uvjeta (npr. stabilnost) narušava drugi (npr. bistroća). Zadatak ovoga rada je prikazati metode kojima se može postići kompromis između prethodna dva uvjeta, što je opisano kroz četiri glavna poglavlja. U prvom je poglavlju prikazana veza između bistroće i stabilnosti. Posebno su objašnjeni problemi koji narušavaju bistroću vina te metode kontrole bistroće. Drugo poglavlje daje prikaz koloidnih stanja te definira tipove i svojstva koloida, čestica koje su najzaslužnije za narušavanje bistroće vina. Sljedeće poglavlje opisuje reaktivnost koloida, odnosno načine njihova uklanjanja iz vina. U posljednjem poglavlju govori se o zaštitnim koloidima koji se mogu primjenjivati za stabilizaciju bistroće. Kao poseban praktični primjer prikazan je tretman vina gumom arabikom, koja također pripada ovoj skupini koloida.

2. BISTROĆA I STABILNOST

2.1. Problemi koji se odnose na bistroću

Bistroća je temeljna kvaliteta koju zahtijevaju potrošači, posebno kada se radi o bijelim vinima u prozirnim staklenim bocama. Čestice u suspenziji narušavaju vizualni dojam vina, bilo prilikom formiranja mutnoće ili disperzirane kroz tekućinu, ali također i utječu na aromu.

Novo vino sadrži vrlo veliku količinu čestica koje obuhvaćaju talog kvasca i druge ostatke od grožđa. Bistroća se postiže postupnim taloženjem, nakon čega slijedi pretakanje kako bi se uklonile čvrste čestice. Također, može se koristiti drugi, brži proces koji obuhvaća filtraciju i centrifugiranje.

Vino ne treba biti bistro samo za vrijeme punjenja u boce, nego također mora zadržati bistroću tijekom starenja i čuvanja na neodređeno razdoblje, neovisno o temperaturnim uvjetima. Osim prethodno opisanih mikrobioloških problema i taloženja tartarata, mutnoća koja šteti bistroći vina (taloženje tvari boje i spojeva metala, eng. *metallic casse*) uključuje koloidne fenomene.

Tradicionalno, stabilnost bistroće se postiže tijekom dugotrajnog čuvanja vina. Transformacije i taloženja u vinima događaju se spontano, a svaki se talog uklanja prije punjenja u boce. Vino se obično punilo u boce na onim područjima na kojima se i konzumiralo. Već duži niz godina, zahvaljujući napretku u vinarstvu, vinari mogu procijeniti mogući rizik od zamućenja i provesti odgovarajuće preventivne mjere prije punjenja u boce. Na ovaj način omogućeno je punjenje vina u boce na onim prostorima na kojima se vino i proizvodi te puštanje takvoga vina u opću uporabu, čime se omogućava osiguranje kvalitete i autentičnosti, kako proizvođaču tako i potrošaču.

U današnje vrijeme jedini normalni i prihvatljivi talog je crveno obojena tvar u starim vinima. Sediment se ne bi smio pojaviti dok vino ne dosegne starost od četiri ili pet godina, a i tada se pojavljuje samo u malim količinama. Taj bi se talog trebao moći jednostavno ukloniti dekantiranjem. Međutim, visoki zahtjevi potrošača ponekad mogu zahtijevati tretmane koje bi vinari radije izbjegli.

Postizanje jednog od dva moguća odvojena ishoda trebalo bi se ostvariti određenim radom u podrumu. S jedne strane, cilj je postizanje potpune bistroće odgovarajućim metodama, dok je s druge strane cilj postizanje stabilnosti korištenjem učinkovitih tretmana. Tretmani vina razlikuju se po svojim svrhama. Na primjer, filtracija daje veću bistroću, ali ne

stabilizira, bistrenjem se postiže oboje, dok tretman gumom arabikom povećava stabilnost, ali ne i bistroću.

Mehanizmi odgovorni za zamućenje u crnim i bijelim vinima, kao i procesi koji ih sprječavaju, temelje se na svojstvima koloida, tj. uvjetima pod kojima čestice rastu, rezultirajući flokulacijom i sedimentacijom. Glavna područja praktične proizvodnje vina koja uključuju koloidne fenomene su:

- bistroća i prozirnost,
- taloženja metala (kompleksni spojevi željeza i bakra),
- zamućenje proteinima i tretman bentonitom,
- taloženje tvari boje u crnim vinima,
- bistrenje vina,
- uključivanje zaštitnih koloida u probleme bistrenja i mehanizam taloženja tartarata i
- tretman vina gumom arabikom.

Ovi mehanizmi obično djeluju na dvije razine. Prvo, čisti kemijski mehanizam proizvodi uglavnom koloidne čestice (željezni fosfat, koloidne tvari boje itd.) koje ostaju u otopini, ali vino i dalje ostaje bistro. Nakon toga, različiti faktori uzrokuju njihovu kombinaciju, što dovodi do flokulacije. Na ovaj se način stvara mutnoća koje može eventualno sedimentirati. Isti ovaj mehanizam uključen je u određene procese tretiranja, npr. flokulacija proteina za vrijeme bistrenja ili flokulacija željeznih koloida kao rezultat tretmana ferocijanidom. U ovim operacijama flokulacija ima stabilizirajući efekt jer uklanja nevidljive, nestabilne čestice. Također, flokulacija ima efekt bistrenja jer uzrokuje reakciju čestica u suspenziji koje su odgovorne za mutnoću.

2.2. Kontrola bistroće

Mutnoća se u vinu pojavljuje zbog prisutnosti čestica u suspenziji koje zaustavljaju zrake svjetlosti, dok se dio svjetlosti raspršuje u drugim smjerovima u odnosu na osnovni snop. Ova pojava uzrokuje djelomično zamućenje vina.

Značajnije zamućenje može se promatrati izravnim gledanjem kroz vino. Manja zamućenja teže je otkriti, a procjenjuju se korištenjem raspršene svjetlosti. Kada čestice aglomeriraju, mutnoća se povećava te se svjetlost više raspršuje. Naime, količina raspršene svjetlosti proporcionalna je umnošku $n \cdot V^2$, gdje je n ukupni broj čestica, a V ukupni volumen čestice. Tijekom aglomeracije umnožak $n \cdot V$ ostaje konstantan (n se smanjuje, V se povećava). Zbog toga je količina raspršene svjetlosti proporcionalna sa V . Kada čestice

dosegnu približnu veličinu od 100 μm , koloidna otopina postaje čista suspenzija sa lako vidljivom blagom zamućenosti.

Mutnoća zbog raspršenja svjetlosti (Tyndallov efekt) pojavljuje se u svakoj koloidnoj otopini koju obasjava snop svjetlosti. Kada se otopina promatra na crnoj pozadini, okomito u odnosu na izravne zrake svjetlosti, čak i u naizgled bistroj otopini pojavljuje se spektar duginih boja. Ova pojava nastaje zbog raspršenja svjetlosti na vrlo sitne čestice koje su nevidljive golim okom.

Za procjenu bistroće dugi niz godina koristilo se relativno jednostavno pomagalo koje se temelji na ovom principu (Rib´ereau – Gayon i dr., 1976.). Promatrač ne može izravno vidjeti svjetlost koja svijetli kroz vino, budući da je ona skrivena mobilnim zaklonom, nego samo vidi svjetlost koja je raspršena na čestice. Potrebno je koristiti žarulju male snage (15 – 25 W), jer sva vina imaju slab odsjaj ako je svjetlost prejaka.

U današnje vrijeme, optički uređaji poznati kao turbidimetri (od eng. *turbidity* - mutnoća) omogućavaju objektivna mjerenja raspršene svjetlosti u zadanom smjeru. Ako se mjerenja provode okomito u odnosu na izravnu svjetlost, tada se uređaj naziva nefelometar¹. Rezultati, izraženi u NTU (eng. *Nephelometric Turbidity Unit*), izravno koreliraju s izgledom vina. Ovi instrumenti su vrlo osjetljivi, što se pokazuje posebno upotrebljivim prilikom procjenjivanja efikasnosti tretmana, npr. filtracije.

Drugi način procjene mutnoće vina je elektroničkim prebrojavanjem čestica prema njihovoj veličini. Zapravo, trenutno raspoloživi sustavi mogu mjeriti samo one čestice koje su veće ili jednake od koloidnih čestica, pa nisu pronašli širu uporabu u tehnologiji. Međutim, ovi sustavi omogućavaju dokazivanje da naizgled bistra vina mogu sadržavati nekoliko desetaka tisuća čestica po mililitru čija je veličina manja od 1 μm , ali su i dalje veće od koloidnih čestica.

Za razdvajanje koloidnih čestica moguće je koristiti nekoliko istraživačkih tehnika (ultrafiltracija, gel kromatografija, elektroforeza itd.) koje pomažu u prikupljanju znanja na ovome području. Također, nakon izdvajanja čestica iz vina ultracentrifugiranjem, njihovu količinu moguće je procijeniti gravimetrijskom analizom.

U konačnici, koloidne čestice moguće je promatrati mikroskopskim sustavima visokih performansi (ultramikroskop ili optički mikroskop s diferencijalnim kontrastom interferencije) (Saucier, 1993., 1997.).

¹ nefelometar - uređaj za mjerenje koncentracije čestica suspendiranih u tekućini ili plinu, s posebnim naglaskom na utjecaj čestica na svjetlost koju raspršuju, odnosno mjerenje bistroće

3. KOLOIDNA STANJA

3.1. Klasifikacija disperziranih sustava

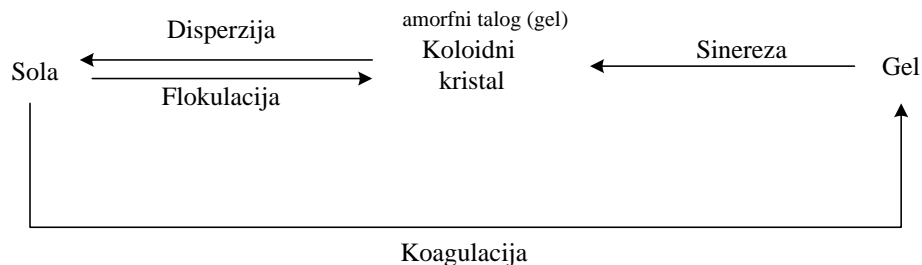
„Obične otopine“ se od „koloidnih otopina“ i „standardnih suspenzija“ razlikuju po veličini čestica (**Tablica 3.1**). Naravno, granice između različitih vrsta otopina nisu strogo definirane. Zapravo, najveća dopuštena veličina za koloidne čestice je u intervalu od 0.1 do 10 μm , ovisno o zadanom kriteriju.

Tablica 3.1 Klasifikacija disperziranih sustava;

	Veličina čestica (nm; 10^{-6} mm)	Prosječni broj atoma po čestici	Svojstva čestica
Obične otopine (ili molekularne disperzije)	< 2	10^3	Prolaze kroz filtre i ultrafiltre, nisu vidljive mikroskopom ili ultramikroskopom, disperzirane su u otopini i dijaliziraju, ne talože se
Koloidne otopine (ili disperzije)	2 - 1000	$10^3 - 10^9$	Prolaze kroz filtre, ali ne kroz ultrafiltre, vidljive pod ultramikroskopom, ali ne pod mikroskopom, uz određene poteškoće disperziraju u otopini, dijaliziraju vrlo sporo, talože se vrlo sporo
Standardne suspenzije	> 1000	$> 10^9$	Ne prolaze kroz filtre, vidljive pod mikroskopom, uz velike poteškoće disperziraju u otopini, ne dijaliziraju, vrlo brzo se talože

Veliki broj međusobno nepovezanih supstanci s vrlo različitim podrijetlom i kemijskim spojevima imaju mogućnost formiranja koloidnih disperzija. Sve te supstance dijele određena svojstva, iako ne postoji jasna linija koja dijeli koloide od ne-koloida (formalno poznatih kao kristaloida). Koloidna kemija više je pitanje grupe zajedničkih svojstava nego grupe spojeva slične strukture. Nadalje, određeni spojevi mogu se naći u oba stanja, npr. natrijev klorid stvara pravu molekularnu otopinu u vodi i koloidnu otopinu u alkoholu.

Vokabular koji se koristi za opisivanje znanosti o koloidima i fenomena koloida varira od autora do autora. Međutim, općenito je prihvaćeno (Rib´ereau - Gayon i dr., 1976.) da je moguće stvaranje otopina (poznate kao „sole“ ili „koloidne otopine“) ili „gelova“, također poznatih kao „koloidni kristali“ (**Slika 3.1**).



Slika 3.1 Dijagram koloidnih transformacija; [6]

„Sola“ je fluid s česticama koje se mogu slobodno kretati u odnosu na druge čestice. Čestice u „gelu“ nisu pokretne, ali zajedno su spojene u cjelinu koja sprječava Brown - ovo gibanje. Međutim, koloidne čestice mogu formirati talog, raspoređene u pravilan oblik kao molekule u kristalu; tada se koristi izraz „koloidni kristal“. Amorfne supstance koje nabreknu u odgovarajućoj tekućini poznate su kao „gel“.

Kada sola flokulira, ona postaje gel. Ovaj proces podsjeća na taloženje soli i dovodi do pojave koloidnog zamućenja. Obrnuti fenomen, koji se naziva disperzija, sličan je procesu otapanja soli. Koagulacija i sinereza predstavljaju procese formiranja i nestanka gela.

3.2. Tipovi koloida

Koloidne otopine sastoje se od malih krutih čestica, pri čemu set sila održava disperziju u tekućini i na taj način sprječava njihovo nakupljanje i flokulaciju. Ovaj proces uključuje dva agregatna stanja (tekuće i kruto), sa zajedničkom granicom koja predstavlja područje interakcije. Izmjene između dva agregatna stanja događaju se na području interakcije. Očito je da su određena svojstva (adsorpcija) sustava s dva stanja izraženija ako je površina područja interakcije veća (uz konstantne vrijednosti volumena tekućine i mase krute tvari). Područje interakcije može biti veliko i do nekoliko kvadratnih metara u jednom mililitru tekućine. Ukupno područje interakcije je jedan od faktora koji upravlja fizikalno – kemijskim svojstvima koloidnih otopina.

Prema vlastitim svojstvima, moguće je razlikovati dvije grupe koloida, a jasne se razlike dobivaju analizom njihovih sastava.

1. *Združeni koloidi* (formalno poznati kao „micelarni koloidi“) formirani su aglomeracijom čestica koje se sastoje od velikog broja jednostavnih molekula međusobno povezanih ne kovalentnim kemijskim vezama, nego fizikalnim vezama male energije (Van der Waalsove, vodikove, hidrofobne, itd.). Stabilnost koloidnih disperzija može se osigurati koristeći činjenicu da su čestice električki nabijene (detaljnije u **Poglavljju 3.4**) i međusobno se odbijaju. Međutim, ove čestice nisu čiste jer mogu adsorbirati druge supstance koje su otopljene u tekućini na području interakcije tekućine i krute tvari. Združeni koloidi u vinu mogu nastati prirodnim putem starenjem vina (kondenzirani fenoli i tvari boje), sasvim slučajno (željezni fosfat i bakreni sulfid) ili kao rezultat određenih tretmana (željezni ferocijanid i bakreni sulfid). Kada se sile koje ih drže zajedno (elektroliti suprotnog naboja) smanje, oni flokuliraju i tada se talože. Ovaj fenomen je uzrok većine zamućenja koje se spontano pojavljuje u vinu, a može se pojaviti i kao dio mehanizma različitih tretmana. Nestabilnost združenih koloida djelomično nastaje i zbog njihovog hidrofobnog karaktera.
2. *Makromolekularni koloidi* sastoje se od makromolekula poput polisaharida ili proteina u kojima se pojavljuju samo kovalentne kemijske veze. Oni općenito sadrže električni naboj, što može biti posljedica disocijacije kiselina ili baza. Ovi koloidi mogu biti hidrofilni i zbog toga se lako otapaju u vodi. Ovo svojstvo dovodi do hidratacije, što makromolekularnim koloidima daje drugi stabilizacijski faktor, uz već postojeći efekt odbijanja koji nastaje kao posljedica električnog naboja. Neke od prisutnih supstanci (polisaharidi) mogu čak i prenijeti ovaj stabilizacijski efekt na združene koloidne, prekrivati ih i na taj ih način zaštititi od efekta taloženja elektrolita. U tom se slučaju ovi koloidi nazivaju „zaštitni koloidi“ (detaljnije u **Poglavljju 5.1**). Suprotno ovome, flokulacija proteina naširoko se koristi u procesu bistrenja vina.

3.3. Svojstva koloida

Združene i makromolekularne koloidne otopine imaju nekoliko zajedničkih svojstava (Rib´ereau - Gayon i dr., 1976.):

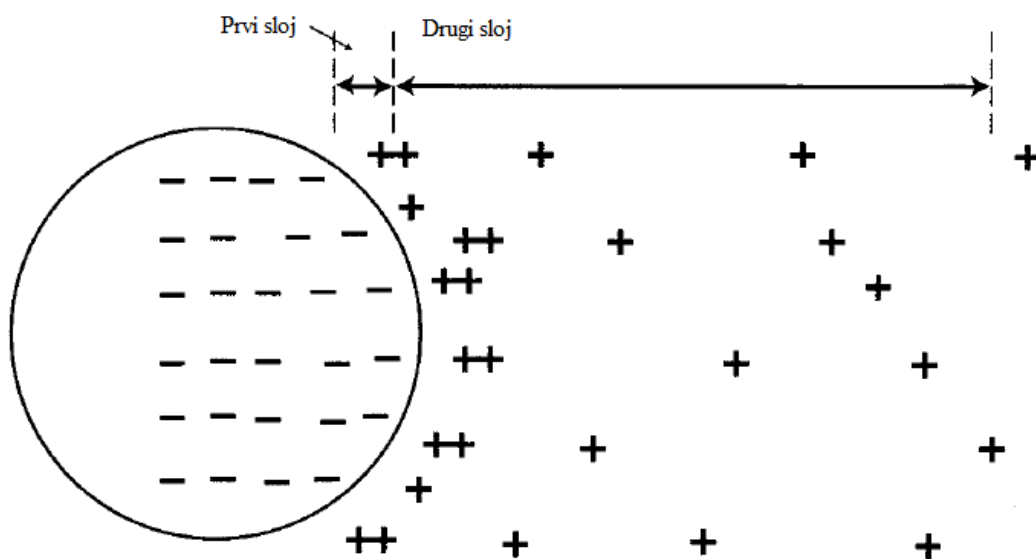
1. Sve molekule u otopini podvrgnute su silama uzburkavanja (eng. *agitation forces*) poznatim kao Brown - ovo gibanje, koje teže tome da molekule zauzmu najveći mogući raspoloživi prostor. Krutina koja se otapa u vodi disperzirana je kroz cjelokupni volumen i jednoliko je raspoređena. Brown – ovo gibanje koloidnih čestica je sporije. Ako se koloidne čestice postavljaju na dno posude, difuzija kroz tekućinu je vrlo spora.

2. U pogledu vlastite veličine, koloidne čestice suočavaju se s problemom prolaska kroz membrane za dijalizu. Najsitniji filtri membrana zaustavljaju najveće koloidne čestice, a neke od njih (zaštitni koloidi) imaju veliku vjerojatnost začepljenja pora membrane (detaljnije u **Poglavlju 5.1**).
3. Kada se soli ekstrahiraju iz otopine, one proizvode kristalizirane ostatke. Koloidi, međutim, općenito proizvode amorfne rezidue ili se talože, bez prepoznatljive strukture. Međutim, analizom strukture korištenjem X – zraka ili mikroskopa detektiran je pravilan raspored atoma ili koloidnih čestica, barem u nekim smjerovima. Također, nekoliko makromolekula (proteina) je dobiveno u kristaliziranom obliku. Kristalizirani koloidi pronađeni su i u vinu, zajedno s uobičajenim kristalima poput vinske kiseline.
4. Točka smrzavanja i točka vrenja koncentrirane vodene koloidne otopine slični su kao i u slučaju čiste vode (0°C i 100°C). Raoult – ov dobro poznati zakon molekularnih otopina u ovom slučaju nije primjenjiv jer supstance u koloidnoj otopini nisu u potpunosti otopljene. Postoje dvije različite faze, tekuća faza i disperzirana faza.
5. Za razliku od normalnih molekula, kompozicija čestica u združenom koloidu nije savršeno definirana. Kompozicija se mijenja od jedne otopine do druge i ovisi o metodi pripreme. Na primjer, u vodi postoji jednostavni natrijev klorid, dok u ovakvoj otopini može postojati cijeli niz željeznih fosfata s dimenzijama koje se mijenjaju od 1 do 10. Nadalje, ioni prisutni u otopini adsorpcijom su vezani različitim stupnjevima na području interakcije. Međutim, komponente makromolekularnih koloida manje su promjenjive.
6. Flokulacija koloida u otopini nastaje zbog mehanizama koji su različiti od onih koji upravljaju taloženjem soli: (a) flokulacija se može pojaviti u razrijeđenim otopinama, (b) ne zahtijeva se posebni posrednik i (c) ne postoji zadani odnos između proporcija koloida i tvari koja potpomaže taloženje, pa se flokulacija može pojaviti čak i pri vrlo niskim koncentracijama.
7. Koloidne otopine raspršuju svjetlost, ali čestice moraju dosegnuti zadovoljavajuću veličinu u odnosu na ukupni broj prisutnih koloida kako bi se pojavila mutnoća.
8. Reakcijama koje doprinose pojavi koloidnog zamućenja ne upravlja samo zakon o djelovanju masa. Taloženje se ne pojavljuje sistematički kada vrijednosti prekorače produkt topljivosti.

3.4. Električni naboj na koloidnim česticama

Propuštanjem istosmjerne struje kroz otopinu lako je moguće uvidjeti postojanje električnog naboja na koloidnim česticama. Ako je tekućina mutna, pokreti čestica prema jednoj od elektroda mogu se vidjeti golim okom. Potrebna je kemijska analiza kako bi se jasno otkrio karakter čestica koje otopinu čine bistrom. Naravno, čestice koje se kreću prema anodi (+) su negativno nabijene, dok su one koje se kreću prema katodi (-) pozitivno nabijene.

U slučaju čestica koje su sastavljene od neutralnih molekula, naboj je rezultat vezivanja ili adsorpcije iona iz otopine na površinu čestice. Ovi ioni daju čestici pozitivni ili negativni naboj, ovisno o tome radi li se o anionima ili kationima. U blizini čestice razvijaju se dva električna sloja. Prvi sloj sastoji se od protuiona adsorbiranih na česticu, dok je drugi sloj raspršeniji. Drugi se sloj također sastoji od protuiona, ali u otopini oko čestice (**Slika 3.2**). Na određenoj udaljenosti od čestice ukupni naboj je nula.



Slika 3.2 Distribucija naboja na „dvostrukom sloju“ oko nabijene koloidne čestice (Saucier, 1993.)

U slučaju nabijenih polimera, naboj se pojavljuje zbog funkcija disocijacije kiselina i baza. Prema pH vrijednosti, neke molekule mogu biti kisele (-) ili neutralne (pektini), a mogu biti i kisele (-) i bazične (+) (proteini). Proteini imaju obje funkcije s izoelektričnim pH (ili izoelektričnom točkom, i.p.), gdje se oni pojavljuju kao neutralni. U otopini kod koje je $\text{pH} < \text{i.p.}$ (kao što je slučaj proteina u vinu), većina bazičnih funkcija se neutralizira i disocira, što daje višak pozitivnog (+) naboja, pa su zbog toga proteini pozitivno nabijeni. Suprotno tome,

molekule proteina su negativno nabijene u otopinama u kojima je $\text{pH} > \text{i.p.}$ *Botrytis cinerea laccase* je primjer ovoga fenomena u grožđima i vinu. Njegova i.p., koja ima vrijednost oko 2.5, odgovorna je za njegovu stabilnost, s posebnim naglaskom na ulogu bentonita u stabilizaciji.

Među koloidima koji se mogu pronaći u vinu, proteini i celulozna vlakna su pozitivno nabijeni, dok su stanice kvasca i bakterije, tvari boje, željezni fosfat, bakreni sulfid, željezni ferocijanid i bentonit negativno nabijeni.

4. REAKTIVNOST KOLOIDA

4.1. Stabilnost koloida i flokulacija

Aglomeracija čestica u koloidnoj otopini nastaje zbog nestabilnosti, a odgovorna je za većinu замуćenja i sedimentacija koje se pojavljuju u vinu. Ovaj fenomen, također poznat kao flokulacija, odgovoran je za razdvajanje koloida na koloidni kristal (gel) i tekućinu. Krajnji rezultat je formiranje različitih tipova pahuljica. Kako bi se bolje razumio mehanizam aglomeracije čestica koji uzrokuje prelazak otopine, npr. vina, iz bistrog stanja u mutno stanje, a koje se rješava formiranjem taloga, potrebno je prethodno razumjeti suprotni mehanizam koji zadržava iste čestice u otopini, iako je njihova gustoća veća od gustoće tekućine. Isti problem izraženiji je za čestice u suspenziji sa prirodnom mutnoćom (npr. kvasac) koje mogu biti relativno stabilne, a ponekad se zadržavaju u suspenziji na dulje vremensko razdoblje bez taloženja.

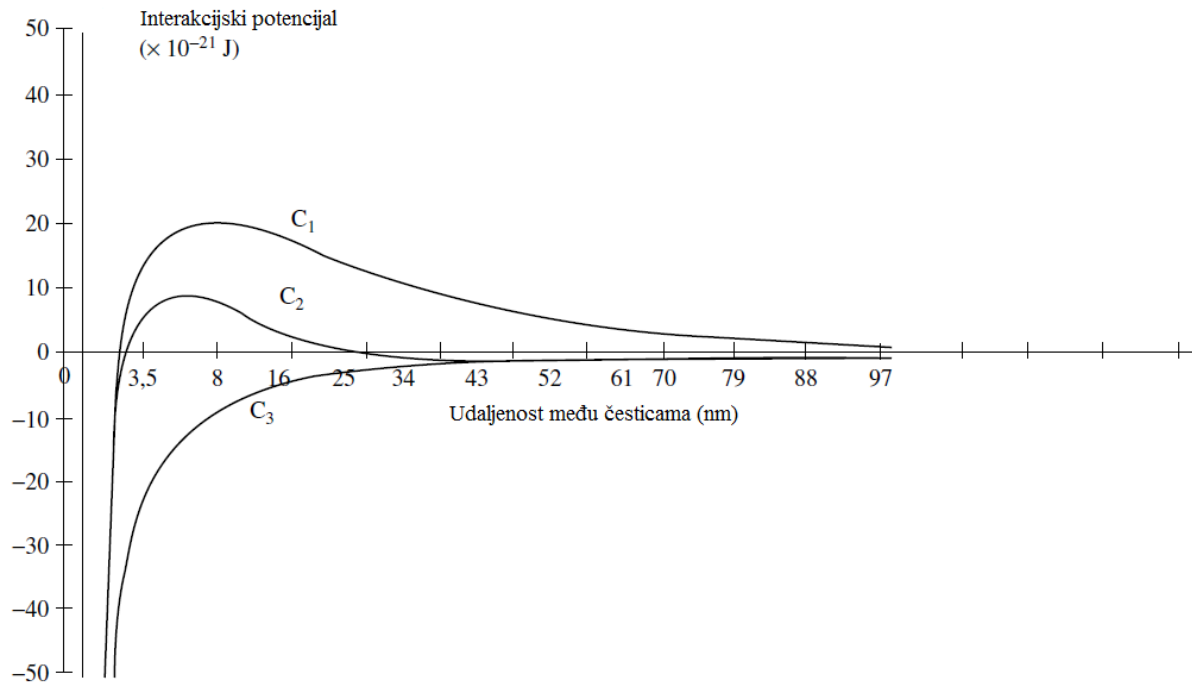
Iako je ovaj fenomen manje izražen nego u molekularnim disperzijama (detaljnije u **Poglavljju 3.1**), koloidne čestice izložene su toplinskoj energiji (Brown-ovo gibanje). Ovo može biti stabilizirajući faktor, budući da sprječava združivanje čestica, potiče njihovu disperziju kroz sav raspoloživi prostor te inhibira sedimentaciju na dno posude. Također, ovo može biti destabilizirajući faktor, budući da olakšava česticama da prirodno privuku jedna drugu i tako se spoje. Koloidne čestice izložene su i drugim silama, pri čemu su neke od njih odbojne sile i združuju vlastiti učinak s učinkom toplinske energije. Druge sile su privlačne i time doprinose stvaranju nestabilnosti. Sustav je stabilan ako ukupan rezultat ovih sila ima veću energiju nego Brown-ovo gibanje, kao što je objašnjeno u nastavku.

1. Prva sila koja se uzima u razmatranje poznata je kao „Van der Waalsova sila“. Ove privlačne sile doprinose stvaranju agregata, tj. nakupina u združenim koloidima. One nastaju zbog dipolarnih interakcija među atomima. Dokazano je da su ove sile proporcionalne promjeru čestica, a obrnuto proporcionalne udaljenosti među njima. Van der Waalsove sile mogu uzrokovati ravnotežu sila nastalih zbog termalnog efekta ili ne, ovisno o udaljenosti. Kada je udaljenost između čestica manja nego njihov polumjer, energija nastala zbog Van der Waalsovih sila veća je od termalne energije, pa tada termalna energija ne može uzrokovati razdvajanje čestica. Van der Waalsove sile tada teže povećanju privlačenja između koloidnih čestica, što uzrokuje povećanje koloidnih čestica i formiranje agregata koji se u konačnici talože.
2. Zbog toga je za stabilnost koloidnih otopina, poput vina, nužna prisutnost odbojnih sila koje se suprotstavljaju privlačnim. Ove odbojne sile uglavnom su elektrostatske

interakcije nastale zbog površinskog naboja čestica (detaljnije u **Poglavljju 3.4**). Ovi naboji stvaraju elektrostatski potencijal oko čestice, koji se smanjuje kako se udaljenost između čestica povećava. **Slika 3.2** prikazuje primjer negativno nabijene čestice. Ona je okružena skupinom iona suprotnog naboja, čime se formira tzv. dvostruki sloj. Gustoća protuiona (+) veća je u blizini površine nabijene čestice. Termalna agitacija (uznemirenost čestica zbog temperature) teži smanjenju gustoće ovih pozitivnih naboja kako se udaljenost od čestice povećava. Za razliku od Van der Waalsovih sila, ove elektrostatske sile koje odvajaju koloidne čestice značajno su ovisne o uvjetima koji vladaju u mediju (vrsti otapala) i vrsti površine čestice.

Moguće je izračunati sile uključene u ova elektrostatska međudjelovanja, posebno one sile koje se mijenjaju ovisno o koncentraciji soli. Zbog toga je prikazano kako se raspon elektrostatskih međudjelovanja smanjuje s povećanjem koncentracije soli. Kada je medij zasićen solima, elektrostatske sile postaju zanemarive u odnosu na Van der Waalsove, pa čestice teže aglomeraciji i taloženju. Ovo objašnjava zašto se proteini talože u vodenoj otopini zasićenoj s amonijevim sulfatom. Također je jasno da koloidi, bilo da se pojavljuju prirodno ili kao rezultat tretmana, flokuliraju pomoću soli u vinu.

Na temelju DLVO teorije (ime potječe od samih autora: *Deragyuin, Landau, Varwey, Overbeek*) napravljeno je nekoliko pokušaja (Hunter, 1993.) interpretacije stabilnosti koloida koja je uzrokovana Van der Waalsovima silama i elektrostatskim interakcijama. Prema izračunima navedene teorije, u razmatranje se uzimaju samo dvije sile. Kada se dvije čestice istoga polumjera (100 nm) termalnim agitacijama dovedu vrlo blizu jedna drugoj (manje od 5 nm), odbojne sile su slabe i lako dolazi do taloženja. Međutim, prije nego čestice dosegnu taj položaj, moraju proći kroz energetska barijeru na udaljenosti 5 – 20 nm jedna od druge. Ako je koncentracija soli mala, ova energetska barijera je jaka, jer su elektrostatska međudjelovanja relativno snažna u odnosu na Van der Waalsove sile. Pod ovim uvjetima, termalna energija (Brown-ovo gibanje) nije dovoljna da čestice prođu kroz barijeru, pa je medij stabilan, kao što je prikazano na **Slici 4.1**.



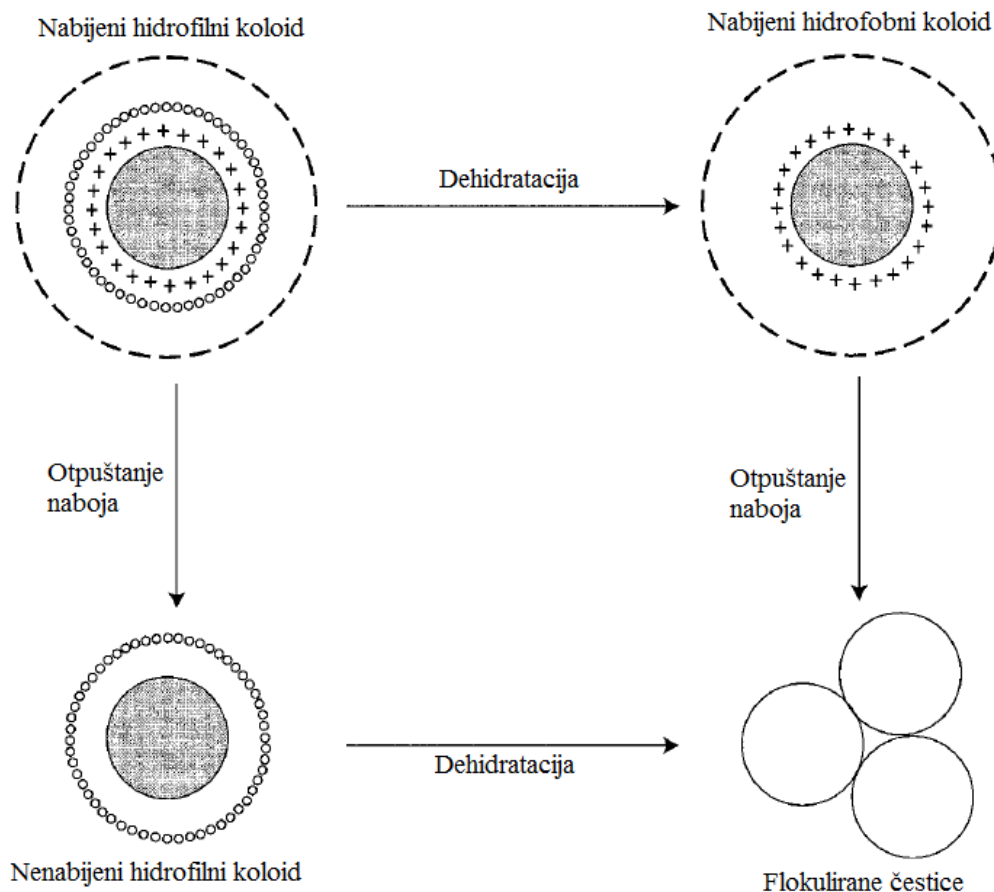
Slika 4.1 Simulacija utjecaja koncentracije soli ($C_1 < C_2 < C_3$) na interakcijski potencijal dvaju čestica. Na većim koncentracijama soli (C_3), elektrostatska odbijanja postaju zanemariva u odnosu na Van der Waalsove sile pa je koloidna otopina nestabilna (prema Saucier, 1993.).

Pri većim koncentracijama soli elektrostatska međudjelovanja su puno slabija pa ne mogu kompenzirati Van der Waalsove sile, i zbog toga nema energetske barijere. U ovoj se situaciji razmatra ireverzibilno nakupljanje. Kada su čestice vrlo velike (250 nm umjesto 100 nm) i na točno određenoj udaljenosti, ukupna energija u mediju doseže sekundarni minimum. Ovo može uzrokovati flokulaciju koja je, međutim, reverzibilna. Agregati se mogu razbiti agitacijom ili promjenama u fizikalno – kemijskim uvjetima.

Prisutnost makromolekularnih koloida (ugljikohidratni polimeri) također može utjecati na stabilnost združenih koloida. Ugljikohidratni polimeri mogu se ponašati kao zaštitni koloidi te tako sprječavati flokulaciju ili destabilizirati koloide i uzrokovati njihovo taloženje (detaljnije u **Poglavlju 5.1**).

4.2. Stabilnost i flokulacija makromolekularnih koloida

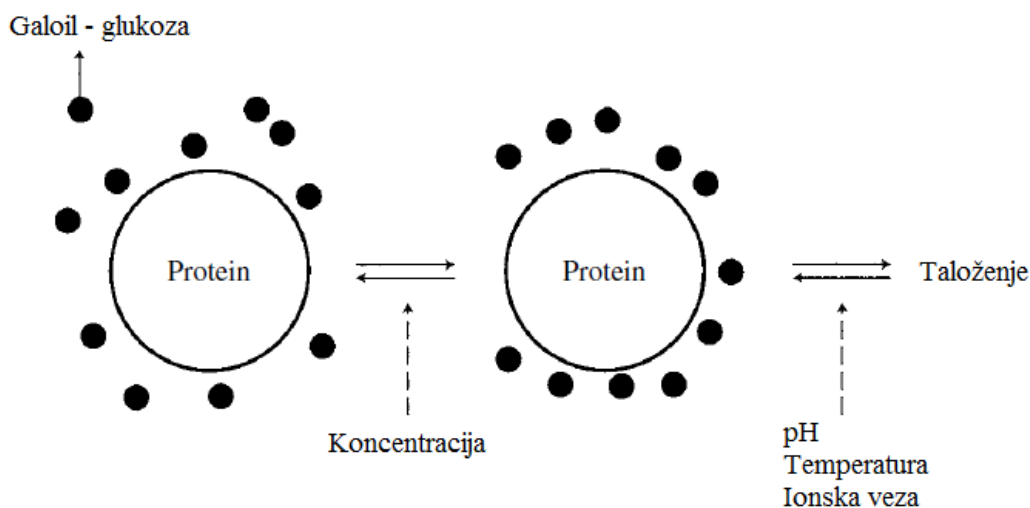
Prema standardnoj teoriji vinarstva, makromolekularni koloidi osiguravaju stabilnost zahvaljujući vlastitom naboju i hidrataciji. Kako bi došlo do flokulacije, potrebno je eliminirati oba navedena stabilizirajuća faktora, kako je prikazano **Slikom 4.2**.



Slika 4.2 Dijagram flokulacije hidrofilnih koloida eliminacijom dva stabilizirajuća faktora: naboja i hidratacije; (Rib´ereau-Gayon i dr., 1976.)

Zbog toga, kada želatina, koja je pozitivno nabijena u vinu, dođe u kontakt s taninom, kaže se da se formira negativno nabijeni tanin – protein kompleks koji odgovara denaturaciji, što se pripisuje dehidrataciji proteina adsorpcijom tanina. Smatra se da flokulacija nastaje zbog gubitka električnog naboja prilikom kontakta s kationima.

Danas se više prihvaća teza da takav oblik denaturacije rezultira iz adsorpcije tanina bez dehidratacije (Kawamoto i Nakatsubo, 1997.), kao što je prikazano na **Slici 4.3**.

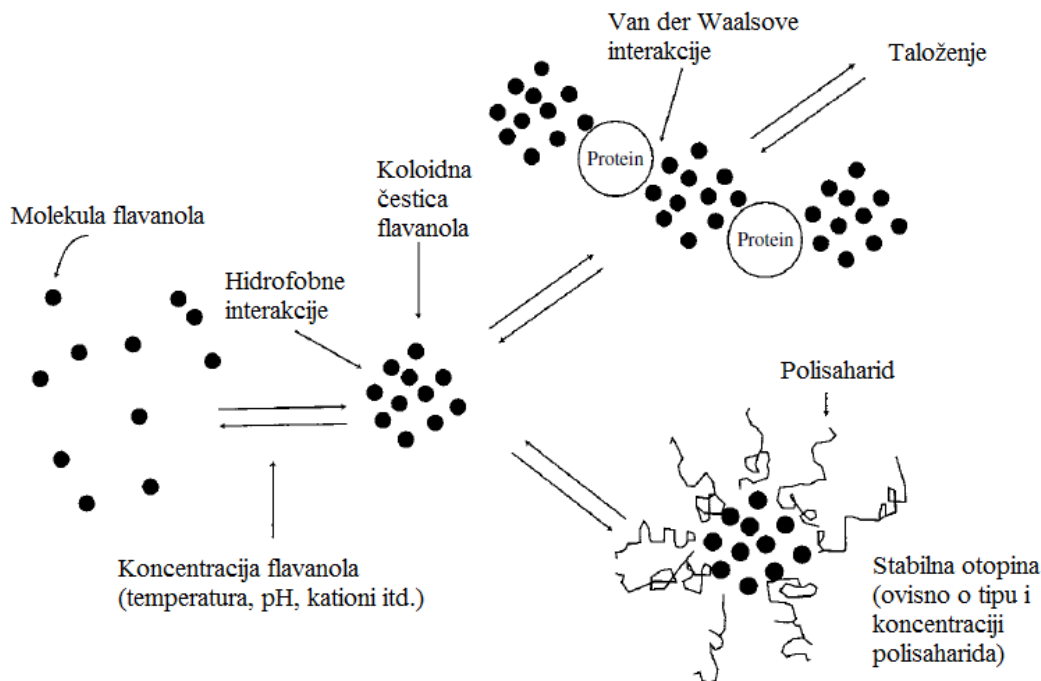


Slika 4.3 Mehanizam u dvije faze kojim tanini talože proteine (galoil – glukozu). Utjecaj fizikalno – kemijskih uvjeta; (Kawamoto i Nakatsubo, 1997.)

Novonastali kompleks je elektronegativni hidrofobni koloid. On ostaje stabilan u bistroj otopini bez prisutnosti soli, a inače flokulira. U nekim slučajevima prirodni vinski proteini denaturiraju zagrijavanjem i flokuliraju kako se tekućina hladi.

Općenito, taloženje proteina zahtijeva prisutnost alkohola, tanina ili zagrijavanja. Nadalje, događa se samo u prisutnosti elektrolita. Uloga alkohola, tanina ili zagrijavanja je denaturacija proteina. Proteini, koji su hidrofilni koloidi, postaju hidrofobni koloidi koji mogu flokulirati uz pomoć soli. Velika količina elektrolita (amonijeva sulfata) može biti dovoljna za transformaciju proteina izravno iz stabilnog hidrofilnog koloida u nenabijeni hidrofobni koloid koji tada ima mogućnost taloženja.

U novijim teorijama koje se bave ponašanjem koloidnih tanina ne razmatra se hidratacija hidrofilnih koloida. Kada se molekule tanina spajaju kako bi formirale koloidne čestice, Van der Waalsove sile između tanina i proteina značajno se pojačavaju te tako nastaje nespecifični fenomen adsorpcije, kao što je prikazano **Slikom 4.4** (Saucier, 1997.).



Slika 4.4 Model koloidnih svojstava flavanola (tanina); (Saucier, 1997.)

U ovaj proces uključeni su sljedeći mehanizmi:

1. hidrofobnim interakcijama tanini formiraju koloidne čestice,
2. proteini destabiliziraju čestice tanina zbog Van der Waalsovih privlačnih sila, te na taj način formiraju nakupine koje se talože (mehanizam bistrenja u vinu),
3. kationi, posebno željeza, potiču aglomeraciju tanina kako bi se formirale koloidne čestice,
4. proces formiranja nakupina čestica tanina (ili tanina i proteina) može se inhibirati prisutnošću polisaharida (makromolekularnih koloida).

4.3. Zajednička flokulacija koloida

Kada se dva koloida istog električkog naboja nalaze u istoj otopini, elektrostatske sile drže ih razdvojenima tako da se oni ne talože. Međutim, ako dva koloida imaju suprotne naboje, taloženje oba koloida može nastati zbog „recipročne“ ili „zajedničke“ flokulacije. Čak i ako se taloženje ne pojavi spontano, sustav postaje izrazito osjetljiv na efekt taloženja elektrolita.

Zajednička flokulacija vrlo je bitna u procesu proizvodnje vina, jer predstavlja najznačajniji mehanizam bistrenja. Kada proteinski čimbenik bistrenja flokulira, čestice u suspenziji i koloidne čestice se eliminiraju kao rezultat zajedničke flokulacije. Zahvaljujući ovom mehanizmu, procesom bistrenja istovremeno se postiže i stabilizacija. Ovo objašnjava ulogu bistrenja pozitivno nabijenim proteinom u flokulaciji i taloženju negativno nabijenih koloida željeznog fosfata, željeznog ferocijanida i bakrenog sulfida. Ovaj se proces također primjenjuje na bentonit koji je negativno nabijena suspenzija.

Tretman ferocijanidom daje djelomično učinkovite rezultate. Ovaj produkt reagira sa feri željezom kako bi proizveo željezni ferocijanid, negativno nabijeni koloid koji ostaje u otopini i prolazi kroz filtre. Moguće ga je eliminirati jedino zajedničkom flokulacijom pozitivno nabijenim proteinima. Feri željezo s ferocijanidom reagira vrlo sporo zbog složenosti željeza, pa je prije dodavanja čimbenika bistrenja nužno osigurati da je sav ferocijanid odreagirao. Ovo je jedan od ciljeva preliminarnog testa koji također definira ispravnu dozu koju je potrebno koristiti.

4.4. Fenomen adsorpcije

Fenomen adsorpcije predstavlja drugi aspekt aktivnosti koloida. Adsorpcija je reverzibilno vezivanje na čvrstu površinu tijela u otopini (tekućini ili plinu). Ovo vezivanje ne uključuje nikakve kemijske reakcije nego se njime upravlja pomoću termodinamičke ravnoteže. Fenomen adsorpcije pojavljuje se u proizvodnji vina (Rib´ereau-Gayon i dr., 1976.) i ima učinak na koloidna kemijska svojstva. Ovaj fenomen je opsežniji kada je adsorbens podijeljen na manje dijelove, pa je područje djelovanja proporcionalno veće.

Koloidi imaju relativno veliku vanjsku površinu pa se mogu ponašati kao adsorbensi. Koloidni sediment formiran u vinu zbog prirodnog taloženja ili tretmana općenito sadrži različite supstance koje nisu uključene u mehanizam koloidne flokulacije koji je uzrokovao stvaranje taloga. Tako, na primjer, talog željeznog fosfata često sadrži kalcij. U određenom se razdoblju čak pretpostavljalo da se tada pojavljuje kompleks željezo – kalcij. Zapravo, kalcij nije uključen u proces flokulacije, nego se prije veže adsorpcijom.

Nadalje, koloidi mogu biti adsorbirani. Na primjer, vinarski drveni ugljen uklanja većinu koloida iz otopine. U vinima, ovaj ugljen djeluje na tanine, bojene tvari i proteine. Istim mehanizmom bentonit veže proteine.

Adsorpcija nastaje zbog površinskog fenomena koji ne mora nužno uključivati električki naboj. Proces adsorpcije je ograničen i doseže stanje ravnoteže. Proporcionalno je

učinkovitiji ako postoji niska koncentracija supstance adsorbirane u otopini. Visoka adsorpcija može se razmatrati kada su prisutne samo iznimno male količine otopljene tvari. Primjer ovoga efekta je uporaba drvenog ugljena kako bi se iz bijelih vina uklonile čestice koje mu narušavaju boju.

Mehanizam adsorpcije vrlo je složen. Standardni primjer iz područja proizvodnje vina je djelovanje tanina na želatinu. U ovom se procesu ne stvara jasno definirani želatin – tanat nego adsorpcijski spoj. Sadržaj tanina u ovome spoju veći je kada otopina sadrži veću količinu ovoga spoja (u odnosu na količinu želatine); na primjer, količine tanina uklonjene dodavanjem 25 mg/l želatine su kako slijedi:

- a) 5 mg/l ako je početna koncentracija tanina bila 0.1 g/l,
- b) 15 mg/l ako je početna koncentracija tanina bila 0.5 g/l i
- c) 50 mg/l ako je početna koncentracija tanina bila 3.0 g/l.

Tanini nisu vezani prema specifičnom omjeru, a njihova količina nije proporcionalna njihovoj koncentraciji u otopini. Ovo nije stehiometrijska reakcija.

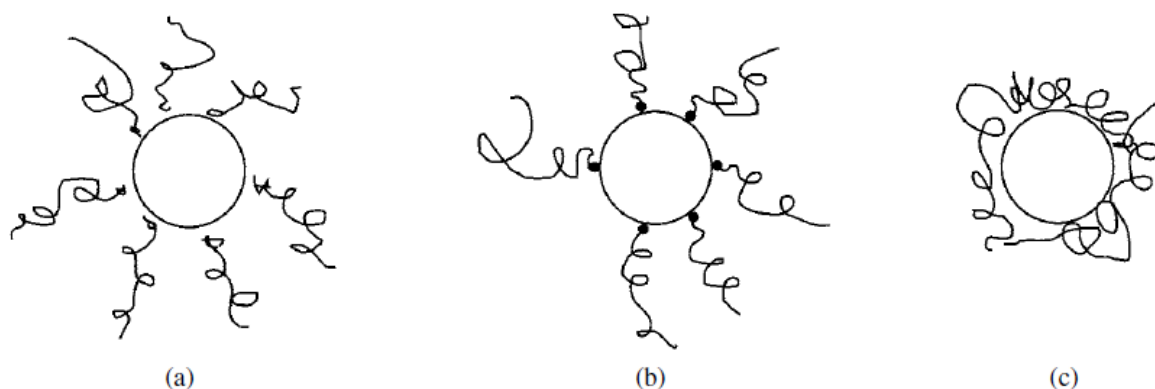
5. ZAŠTITNI KOLOIDI I TRETMAN GUMOM

ARABIKOM

5.1. Sastav i svojstva zaštitnih koloida

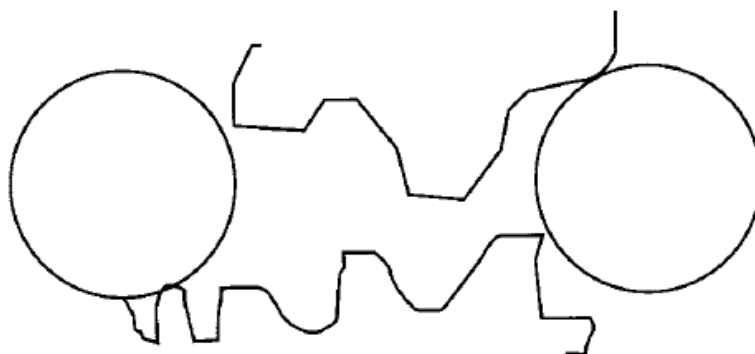
U nekim se slučajevima cijela otopina može stabilizirati kada se zajedno stave makromolekularni koloid (polisaharid) i nestabilni koloid. Makromolekularni koloidi sa ovakvim svojstvima nazivaju se zaštitni koloidi.

Ovaj zaštitni efekt pripisuje se prekrivanju koloidnih čestica koje sprječava njihovu aglomeraciju. Nekoliko mehanizama može doći u obzir, kao što je prikazano **Slikom 5.1**. Zaštitni polimer mora zadovoljiti dva naizgled kontradiktorna uvjeta. S jedne strane, mora se adsorbirati na česticu, dok s druge strane mora se raspršiti što je više moguće unutar otopine kako bi ostao odvojen od različitih koloidnih čestica.



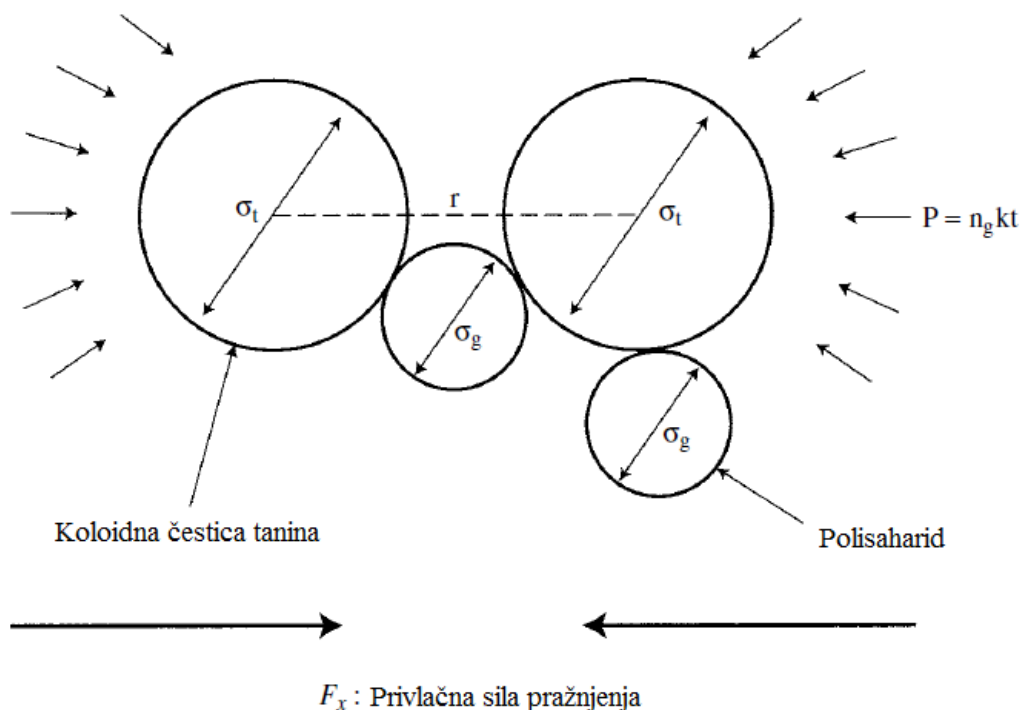
Slika 5.1 Različiti mehanizmi pomoću kojih polisaharidi štite koloidne čestice od flokulacije:
(a) blok polimeri; (b) vezani polimeri (kovalentna veza); (c) linearni polimeri;

Električni naboj ima sekundarnu ulogu. U svim se slučajevima stabilnost osigurava ako postoji značajno visoka koncentracija polimera koji oblažu cjelokupnu površinu svih nestabilnih koloidnih čestica. Međutim, ako koncentracija ugljikohidratnog polimera (zaštitnog koloida) nije dovoljno visoka, on može vezati čestice u parove fenomenom unakrsnih veza bez sprječavanja njihovog taloženja, kao što je prikazano **Slikom 5.2**.



Slika 5.2 Flokulacija uzrokovana unakrsnom vezom dvije koloidne čestice kada koncentracija polisaharida nije dovoljno visoka;

Postoji još jedna situacija u kojoj ugljikohidratni polimer, umjesto uobičajenog zaštitnog efekta, može uzrokovati taloženje koloida. Kada je sadržaj ugljikohidratnog polimera značajno veći od onoga koji je potreban za oblaganje nestabilnih čestica, njegova prisutnost može uzrokovati flokulacijski fenomen poznat kao „pražnjenje“ (eng. *depletion*), kao što je prikazano **Slikom 5.3**. Višak polimera stvara osmotski tlak koji teži međusobnom približavanju čestica dok ne dođe do aglomeracije i flokulacije (Asakura i Osawa, 1954.). Ovaj fenomen može biti odgovoran za taloženje koloidnih bojenih tvari kada crna vina imaju prirodno visok sadržaj polisaharida.



Slika 5.3 Fenomen „pražnjenja“ zaslužan za taloženje koloidnih čestica u prisutnosti viška polisaharida (Saucier, 1993.);

Većina zamućenja koja se pojavljuju u vinu nastaju zbog flokulacije koloidnih čestica uzrokovane kemijskim reakcijama koje čine otopinu prozirnom. Poznato je da prisutnost prirodnih polisaharida, zajedno s njihovim svojstvima zaštitnih koloida, sprječava stvaranje mutnoće i taloga. Također, poznato je da u nekim slučajevima može biti korisno poboljšati zaštitne efekte dodavanjem koloida poput gume arabike.

Klasični primjer ovoga je taloženje željeza u bijelim vinima. Aeracija vina dovodi do oksidacije željeza iz fero oblika u feri oblik. Time se stvara relativno netopljivi željezni fosfat. Molekule aglomeriraju te na taj način stvaraju koloidne čestice koje su u početku dovoljno male kako bi zadržale vino bistrom. Elektronegativne čestice tada mogu flokulirati pomoću kationa ili proteina u vinu. Prisutnost zaštitnih koloida inhibira flokulaciju, ali i dalje se formira željezni fosfat koji se može izdvojiti jedino ultrafiltracijom.

Ovaj proces uključen je u većinu zamućenja koja se mogu pojaviti u vinu. Prilično je jasno pokazano da postoje dvije faze u ukupnom mehanizmu. Prva se faza sastoji od kemijskih reakcija koje formiraju koloidne supstance koje se zadržavaju u bistroj otopini. Za vrijeme druge faze koloidi se stapaju u čestice koje flokuliraju i uzrokuju pojavu mutnoće. Svakom od ovih faza upravlja se različitim faktorima koji se mogu mijenjati kako bi se izbjegla pojava mutnoće. Zaštitni koloidi imaju učinak u drugoj fazi.

Taloženje kristala tartarata može se izjednačiti s koloidnim fenomenom. Prirodni koloidi u vinu, posebno manoproteini, imaju zaštitni učinak koji inhibira taloženje tartarata. Ovaj fenomen djelomično je prisutan i u crnim vinima.

Nadalje, zaštitni koloidi (manoproteini) sprječavaju pojavu koloidnih zamućenja u prozirnim vinima, ali i inhibiraju bistenje vina u kojima je mutnoća već vidljiva. Sedimentacija čestica značajno se usporava. Bistenje je vrlo teško budući da čimbenik bistenja ne flokulira lako i površine filtra se vrlo brzo onečiste.

5.2. Prirodni zaštitni koloidi u vinu

Većina vina zasigurno sadrži „ljepljive“ supstance koje se ponašaju kao zaštitni koloidi, manoproteini. Njihovo postojanje dokazuje se eliminacijom zaštitnih učinaka nakon detaljne ultrafiltracije ili dijalize. Ovaj fenomen dobro je poznat u crnim vinima, gdje koloidne bojene tvari i tanini inhibiraju taloženje tartarata. Također postoji i u bijelim vinima, a može se pripisati neutralnim polisaharidima (guma). Sukladno rezultatima koji se zahtijevaju, ove se supstance mogu eliminirati detaljnom filtracijom (npr. osiguravanje stabilizacije tartarata) ili,

suprotno tome, u bistro se vino mogu dodavati zaštitni koloidi poput gume arabike prije punjenja u boce kako bi se kompenzirao nedostatak prirodne zaštite.

Mnogi prirodni polimeri, posebno ugljikohidrati, vjerojatno posjeduju zaštitna koloidna svojstva, ali ona za sada nisu dovoljno dobro poznata. Nadalje, iste ove supstance vjerojatno imaju pozitivni učinak na organoleptičku kvalitetu vina, kao što je demonstrirano razlikama razmatranim nakon vrlo detaljne filtracije (Escot i dr., 2003.).

Jedna činjenica koja je jasno demonstrirana, iako do sada nije u potpunosti objašnjena, je povećanje zaštitnog kapaciteta prirodnih vinskih koloida uzrokovano zagrijavanjem. Postoji nevjerojatna sličnost između učinaka zagrijavanja i učinaka dodavanja gume arabike. Nakon zagrijavanja, bistra vina postižu veću stabilnost u pogledu aeracije (taloženje željeza) i hlađenja (taloženje bojenih tvari u crnim vinima). Vina također postaju bolje zaštićena od taloženja bakra. Međutim, u mutnim vinima sedimentacija čestica je sporija, filtracija je teža, pa flokulacija želatina i albumina u svrhu bistrenja postaje gotovo nemoguća (riblji mjehur i kazein manje su osjetljivi na zagrijavanje). Učinci zagrijavanja postaju primjetni na relativno niskim temperaturama (40 - 50° C), a naglašeniji su na visokim temperaturama i nakon dužeg razdoblja izloženosti zagrijavanju. Maksimalan učinak dobiva se zagrijavanjem na oko 75° C u trajanju oko 30 minuta. Međutim, samim zagrijavanjem vrlo se rijetko postiže potpuna stabilnost.

Svi ovi važni fenomeni zaslužuju teoretsku interpretaciju. Može se pretpostaviti da zagrijavanje uzrokuje povećanje koloidnih čestica koje, međutim, ostaju dovoljno male kako bi održale vino bistrim. Dakle, kada se finom ultrafiltracijom ili dijalizom uklone svi koloidi, zagrijavanjem se više ne može postići nikakav zaštitni učinak.

Drugi klasični primjer prirodnih zaštitnih koloida vidi se u vinima koja su napravljena od grožđa koje je zahvatila trulež. *Botrytis cinerea* izlučuje polisaharid (β – glukan) koji je uvelike odgovoran za poteškoće u bistrenju takvih vina, osobito filtracijom.

Ovaj polisaharid (glukan) sintetizira se unutar grožđa, formirajući viskozni gel između mesa i kože. Mehanički sustavi za obradu obranog grožđa (drobilice, pumpe i sl.) koji obrađuju grožđe na vrlo grub način, raspršuju glukan kroz mošt, što uzrokuje velike teškoće u bistrenju takvih vina. Ako se grožđe zahvaćeno truležom cijedi nježno bez drobljenja, mošt ima niski udio glukana i takvo vino se vrlo lako bistri. Vinarije uvijek imaju problema s bistrenjem vina koje je nastalo od grožđa zahvaćeno truljenjem. To je očito posljedica loše dizajnirane opreme koja obrađuje grožđe previše grubo, ne samo ono grožđe zahvaćeno truljenjem, nego također i sva druga grožđa.

Vjerojatnost začepjenja pora membrana glukana *Botrytis cinerea* ovisi o koncentraciji alkohola. Prisutnost glukana ne otežava filtraciju mošta, ali u većem opsegu utječe na filtraciju nastalog vina ako glukan sadrži veliku koncentraciju alkohola. Može se pretpostaviti da alkohol djeluje na polisaharid na način da povećava veličinu koloidnih nakupina. Kada one dosegnu određenu veličinu, polisaharid se taloži. Ovo taloženje počinje na 17% vol etanola, a svi polisaharidi su taloženi kada koncentracija dosegne 23% vol etanola. Talozenje se ponekad pojavljuje spontano u bačvama slatkog vina. Ovaj fenomen naširoko se koristi za izolaciju i pročišćavanje ovoga polisaharida u laboratorijima.

5.3. Upotreba gume arabike za stabilizaciju bistroće

Guma arabika dugo je poznata kao prilično učinkovit zaštitni koloid koji služi za stabiliziranje bistroće (Rib´ereau – Gayon i dr., 1976.). Tretman gumom arabikom dozvoljen je u mnogim zemljama i autoriziran je EEC legislativom. Guma arabika je prirodni proizvod s potpuno prirodnim aromama, učestalo korišten u prehrambenoj industriji. Ni u kojem slučaju ne utječe na organoleptičku kvalitetu vina, čak i kada se koristi u puno većim dozama od uobičajeno korištenih. Jedino se ne preporučuje njezino korištenje u vinima koja su namijenjena za dugo stajanje.

Guma arabika stvara se prirodnim lučenjem iz grana određene vrste drveta iz obitelji akacija (bagrema). Također se može proizvesti ručnim uklanjanjem kore. Najčešće korištena vrsta je *acacija verek*. Postoji nekoliko razina kvalitete gume. Guma koja se koristi u proizvodnji vina zahtijeva maksimalnu moguću čistoću. Može se pronaći u obliku čvrstih bijelih ili crvenkastih fragmenata u različitim veličinama. Jedna od njezinih sposobnosti je mogućnost točnog lomljenja. Fino usitnjena industrijska guma arabika lako se otapa u otopini.

Guma arabika je makromolekularni koloid koji se sastoji od polisaharida molekularne mase reda veličine 10^6 Da. Kiselinska hidroliza uzrokuje da guma arabika otpušta D – galaktozu (40 – 45%), L – arabinozu (25 – 30%), L – ramnozu (10 – 15%) i D – glukuronsku kiselinu. Glavni lanac sastoji se od veza D – galaktoze. Polisaharid je povezan s frakcijom proteina (oko 2%) u kojem su hidroksiprolin i serin glavne aminokiseline.

Guma arabika lako se otapa čak i u hladnoj vodi, iako se preferira topla voda. Međutim, prirodni proizvod sadrži netopljive dijelove pa svojstva otopine ovise o uvjetima pripreme. Zbog toga se otopine (150 – 300 g/l) pripremaju uz pomoć specijaliziranih laboratorija, stabiliziraju se sumporiranjem i dostavljaju spremne za uporabu. Ove se

pripreme često provjeravaju kako bi se osiguralo da je čistoća otopine usklađena sa standardom vinološkog kodeksa (optička rotacija) i da otopina ima očekivani zaštitni učinak u vinu. Priprema ne smije utjecati na mutnoću i ne smije uzrokovati da vino zaprlja površinu filtra u većoj mjeri.

Guma arabika dodaje se kako bi se stabiliziralo bistro vino koje je spremno za punjenje u boce. Dakle, ako se iz bilo kojeg razloga u vinu koje je tretirano gumom arabikom pojavi mutnoća, bistrenje se provodi značajno teže zbog prisutnosti ovoga zaštitnog koloida. Sedimentacija čestica biti će značajno sporija i biti će potrebna velika količina proteinskog agenta bistrenja kako bi se dobilo zadovoljavajuće razbistrenje. Čak i relativno detaljna filtracija nije moguća kada se koriste normalne doze (10 – 20 g/hl) proizvoda visoke kvalitete. Zbog toga se guma arabika uobičajeno miješa s vinom tik pred završnu filtraciju prije punjenja u boce. Moguća je čak i membranska filtracija koja je teža, ali se ne utječe značajno na zaštitni učinak.

Guma arabika predstavlja preventivni tretman za mnoge probleme koji uključuju koloidna taloženja. Učinkovita je u taloženju bakra i u većem se opsegu koristi kada vina sadrže povećane količine bakra zbog kontakta s brončanom podrumskom opremom. Doze od 10 – 15 g/hl učinkovite su u sprječavanju ovoga problema te osiguravaju da vina ne sadrže više od 1 mg/l bakra. Ako je sadržaj bakra viši, preferira se eliminacija viška bakra odgovarajućim tretmanom. Čak i u tom slučaju, guma arabika se predlaže kao pričuveni tretman. Guma arabika efikasnija je na višim pH.

Ako promjenjive doze gume arabike dodajemo uzorcima vina s visokim sadržajem bakra, a izlaganjem uzoraka svjetlosti stvara se talog bakra, mutnoća je značajno manje izražena u uzorcima s većim sadržajem gume arabike. Dakle, mutnoća je obrnuto proporcionalna količini dodane gume. Ako se tada koloidni bakreni sulfid eliminira iz istih tih uzoraka bistrenjem, u talozima navedenih uzoraka može se pronaći ista početna količina bakra. Ovaj pokus dokazuje da guma arabika ne utječe na stvaranje koloidnog bakrenog sulfida nego sprječava njegovu flokulaciju.

Guma arabika manje je učinkovita u sprječavanju taloženja željeza u bijelim vinima. Dakle, nestabilni koloidni željezni fosfat koji se taloži ima puno veću masu nego bakreni sulfid koji je uključen u talog bakra. Zbog toga je za zadovoljavajući tretman potrebna puno veća količina gume arabike, a tada je moguć i učinak na zamućenje vina. Guma arabika je učinkovita u određenom opsegu, ali učinak je promjenjiv od jednog vina do drugog i nikada ne može osigurati totalnu zaštitu. Preporučene doze u dopunskom tretmanu kreću se u rasponu od 20 do 25 g/hl.

Guma arabika je također djelomično učinkovita u tretmanu taloženja željeza u crnim vinima. Ona ne sprječava pojavu tamne, plavkaste boje koja nastaje zbog stvaranja koloidnog željeznog tanata, nego zaustavlja koloidno flokuliranje. Guma arabika se ponaša različito od limunske kiseline koja sprječava promjenu boje na način da proizvodi topljivi kompleks sa željezom koji više nema mogućnost reagiranja sa taninom. Ova dva tretmana često su komplementarna.

Najvažnija primjena gume arabike u proizvodnji vina je sprječavanje taloženja fenola i bojnih tvari u crnim vinima. Dobro je poznato da je bojna tvar u crnom vinu djelomično koloidalno i prema tome se može taložiti na niskim temperaturama. Ovi problemi se tradicionalno izbjegavaju (barem u mladim vinima) bistrenjem (albumin ili želatina iz jajeta) kako bi se eliminirale ove nestabilne bojne tvari pomoću zajedničke flokulacije. Guma arabika je učinkovita na način da sprječava flokulaciju nestabilnih bojnih tvari, a ne eliminira ih.

U usporedbi s normalnim tehnikama bistrenja, tretman gumom arabikom ima sljedeće karakteristike:

1. djeluje trenutačno, pa je zbog toga pogodna za vina koja se moraju brzo puniti u boce,
2. ne prigušuje boju budući da ne smanjuje ukupnu količinu bojnih tvari,
3. ima trajni učinak. Budući da se koloidne bojne tvari učestalo stvaraju za vrijeme starenja vina, na niskim temperaturama vino može ponovno postati nestabilno samo nekoliko mjeseci nakon bistrenja,
4. inhibira normalne transformacije koje se pojavljuju u određenim vinima s dobrim potencijalom starenja. Talog koji se može pronaći u starim vinima nastaje zbog koloidnog fenomena. Ovakav se talog ne može pojaviti u prisutnosti gume arabike, ali vino može poprimiti mliječni izgled i izgubiti svoju normalnu bistroću.

Prethodna tvrdnja ukazuje da uporaba gume arabike u crnim vinima treba biti ograničena na ona vina koja su namijenjena za brzu konzumaciju. Takva se vina, također, trebaju tretirati tik prije punjenja u boce kako bi se izbjeglo ometanje normalnih transformacija koje se pojavljuju za vrijeme čuvanja u barelima i bačvama. Normalne doze su između 10 i 20 g/hl. Ako je doza premala, nije moguće spriječiti taloženje bojnih tvari, ali sprječava se stvaranje ružnih listića koji se zalijepe za staklo u unutrašnjosti boce. Ova ozbiljna mana može se razmatrati u vinima koja su punjena u boce bez prethodnog tretmana koji sprječava taloženje koloidnih bojnih tvari, tj. bez bistrenja ili tretmana gumom arabikom. Kada se koristi previsoka doza (100 g/hl ili više), učinak može biti suprotan od željene

zaštite, jer višak gume arabike zapravo potiče taloženje. Ove visoke koncentracije mogu se koristiti kako bi se omekšala vina koja sadrže tanin, a i dalje su suviše agresivna za vrijeme punjenja u boce.

Dodatna primjena gume arabike je u proizvodnji *vins de liquer*, *rancio* vina, *aperitifs*, vermuta, porto vina, *Pineau des Charentes* itd. Budući da se ovi proizvodi često spremaju u dodiru sa zrakom i njihov proces starenja uključuje osmišljenu oksidaciju, stvaranje i taloženje koloidnih bojenih tvari je najčešći uzrok pojave mutnoće. Guma arabika, pri dozama od 20 do 25 g/hl, sprječava flokulaciju koloidnih bojenih tvari. Ovaj se tretman ne preporučuje za ona vina koja su namijenjena za dugotrajno čuvanje u bocama.

LITERATURA:

- [1] Asakura S. i Osawa F. (1954) *J. Chem. Phys.*, 22, 1255.
- [2] De Freitas V., Carvalho E., Mateus N. (2003) *Food Chem.*, 8 (4), p. 503.
- [3] Escot S., Gonzalez E., Feuillat M., Charpentier C. (2003) *Actualités OEnologiques 2003, VII^eeme Symposium International d'OEnologie*. Lavoisier, Tec et Doc, Ed. Paris.
- [4] Hunter R.J. (1993) *Foundations of Colloid Science*, Oxford University Press, Oxford.
- [5] Kawamoto H. i Nakatsubo F. (1997) *Phytochemistry*, 46 (3), 479.
- [6] Ribéreau-Gayon J., Peynaud E., Ribéreau-Gayon P. i Sudraud P. (1976) *Sciences et Techniques du Vin*, Vol. III. Dunod, Paris.
- [7] Ribéreau-Gayon J., Peynaud E., Ribéreau-Gayon P. i Sudraud P. (1977) *Sciences et Techniques du Vin*, Vol. IV. Dunod, Paris.
- [8] Riou V., Vernhet A., Doco T., Moutounet M., 2003, *Food Hydrocolloids*, 16 (1), p. 17.
- [9] Saucier C. (1993) Approche colloïdale de l'interaction tanins-polysaccharides dans les vins. Mémoire pour le Diplôme d'Études Approfondies OEnologie - Ampélogie, Université de Bordeaux II.
- [10] Saucier C. 1997. Les tanins du vin: étude de leur stabilité colloïdale. Thèse Doctorat, Université de Bordeaux II.