

SUSPENZIJA BENTONIT – VODA: UTJECAJ NA PROTEINSKU STABILNOST VINA MALVAZIJA ISTARSKA

T. Plavša ⁽¹⁾, Ingrid Palman ⁽²⁾

Izvorni znanstveni članak

Original scientific paper

SAŽETAK

Bentonit je nezaobilazno sredstvo u proizvodnji bijelih vina. Istraživan je utjecaj tri tipa bentonita (natrijev, kalcijev i natrij/kalcijev) i dva tipa vode (vodovodna/tvrda i destilirana /meka) na doze bentonita potrebnih za stabilizaciju bjelančevina, a, posljedično tome, i na senzorska svojstva vina Malvazija istarska. Utvrđena je značajna razlika u dozama bentonita s obzirom na tvrdoću vode. Najmanje doze za stabilizaciju bjelančevina (100 g/hl) zabilježene su kod primjene natrijevoga i kalcijevoga bentonita u destiliranoj vodi. Kod tih je tretmana uočen i najmanji utjecaj na senzorska svojstva vina Malvazija istarska.

Ključne riječi: Malvazija, vino, bentonit, tvrdoća vode

UVOD

Prisutnost bjelančevina u vinu može dovesti do nestabilnosti vina, koja se očituje kroz замуćenje i pojavu taloga. Zbog toga je stabilizacija bjelančevina važna tehnološka operacija u proizvodnji vina te ima direktan utjecaj na kakvoću gotovoga proizvoda. Sinteza bjelančevina u bobicama grožđa ubrzano se povećava u fazi dozrijevanja, zajedno s nakupljanjem šećera, a na sadržaj bjelančevina u vinu utječe više čimbenika: sorta, zrelost grožđa i tehnološki proces proizvodnje vina (Sauvage i sur., 2010.). Bjelančevine su, u pravilu, pozitivno nabijene molekule, međutim naboj ovisi o izoelektričnoj točki (pl) i pH vrijednosti mošta ili vina. Bjelančevine s pl vrijednosti višom od pH mošta ili vina nose pozitivni naboj (Blade i sur., 1988.) i reagiraju sa sredstvom za bistrenje negativnoga naboja, kao što je bentonit. Dokazano je postojanje više frakcija bjelančevina vina, a pl tih frakcija kreće se u rasponu 3,1 – 9,2 (Achaerandio i sur., 2001.), dok se pl tih frakcija u vinima Malvazija istarska kreće u rasponu 2,5 – 8,7 (Blade i sur., 1988.).

U svrhu stabilizacije bjelančevina, danas se najviše koristi bentonit, hidratni alumosilikat, vrsta gline koja se uglavnom sastoji od montmorilonita $\text{Š}(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{OH})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{Ca})_x$ na H_2O , kvarca (SiO_2) i minerala kalcija i natrija (Abu-Jdayil, 2011.). Hassan i Abdel-Khalek (1998.) dijele bentonit na dva tipa: Na-bentonit s visokim kapacitetom bubrenja i Ca-bentonit ili nebubbleća glina (niski kapacitet bubrenja u vodi). Bentonit nije specifičan

samo za bjelančevine, već na sebe veže i druge molekule pozitivnoga naboja. Velike količine dodanoga bentonita mogu smanjiti senzorska svojstva vina, i mirisne i okusne komponente (Ribéreau-Gayon i sur., 2000.). Na djelotvornost bentonita utječe više čimbenika: temperatura vina, alkoholna jakost i pH vina (Sun i sur., 2007.). Cilj ovog istraživanja bio je utvrditi u kojoj mjeri primjena različitih bentonita (Na-, Ca- i Na-Ca) te voda različite tvrdoće (vodovodna i destilirana) utječu na doze bentonita potrebnoga za stabilizaciju bjelančevina te na senzorska svojstva vina Malvazija istarska.

MATERIJAL I METODE

Postavljanje pokusa

Pokus smo postavili na vinu Malvazija istarska, vinogorja zapadne Istre, berbe 2009. U proizvodnji vina koristili smo: K-metabisulfit (8 g/hL), kvasac *Saccharomyces cerevisiae* VIN 13 (Anchor Yeast) (25 g/hL) i hranu za kvasce FERMAID E (Lallemand Inc.) (30 g/hL). Nakon završene alkoholne fermentacije, tri smo puta pretočili vino, uz dodatak K-metabisulfita, da bi se osigurala količina slobodnoga SO_2 od 15-20 mg/l. Pokus smo postavili (Tablica 1.) u šest tretmana s po tri repetitije, uz kontrolni tretman bez bentonita. Koristili smo tri

(1) Tomislav Plavša, dipl.inž. (tomislav@iptpo.hr) - Institut za poljoprivredu i turizam Poreč, K. Huguesa 8, 52440 Poreč, (2) Ingrid Palman, inž. - Veleučilište u Rijeci, Poljoprivredni odjel Poreč, K. Huguesa 6, 52440 Poreč

tipa bentonita: Na-bentonit (Plusgran V, VASON group), Ca-bentonit (SIHA Ca-bentonite G, BEGEROW) i Na-Ca

(Siha-puranit, BEGEROW) te vodovodnu (tvrda voda) i destiliranu vodu (meka voda).

Tablica 1. Shema pokusa

Table 1. The experiment scheme

	Kontrola/Control	Tip vode/Type of water					
		Vodovodna/Tap water			Destilirana/Distilled water		
Tip bentonita Type of bentonite	/	Na	Ca	Na-Ca	Na	Ca	Na-Ca
Šifra tretmana Code of treatment	K	NaV	CaV	Na-CaV	NaD	CaD	Na-CaD

Priprema bentonita

5%-tne (m/v) suspenzije Na-, Ca- i Na-Ca bentonita pripremali smo u vodovodnoj i destiliranoj vodi 24 sata prije uporabe, kako bi se osigurala dovoljna hidratacija i bubrenje. Vina smo filtrirali preko filter papira Whatman 589/3, uz dodatak suspenzije bentonita, tako da 1 mL suspenzije u 100 mL vina predstavlja dozu bentonita od 50 g/hL. Određivanje doza bentonita potrebnih za stabilizaciju bjelanjčevina proveli smo metodom zagrijavanja s taninom (Radeka i sur., 2009.) i mjerenjem NTU vrijednosti. Proveli smo fizikalno kemijsku analiza vina (OIV., 2007.), intenzitet boje odredili smo mjerenjem apsorbance na A420, A520 i A620 nm (Budić-Leto i sur., 2002.) na spektrofotometru CECILE CE 2021UV/VIS. Vina smo ocijenili metodom 100 bodova, rangiranjem i opisno. Rezultate smo statistički obradili analizom varijance.

REZULTATI I RASPRAVA

Doze bentonita i udio taloga

U Tablici 2. prikazane su značajne razlike (LSD $p=5\%$) u dozama bentonita zabilježene u odnosu prema tipu bentonita i tipu (tvrdoća) vode. Promatrajući tip bentonita i njegovu sposobnost bubrenja, Ca- i Na-Ca bentonit karakteriziraju jače električne sile između Ca^{2+} iona i negativno nabijene površine bentonita u odnosu na Na-bentonit, kod kojega su te sile slabije, što omogućuje jače bubrenje, odnosno bolju hidrataciju (Blade i sur., 1988.; Koch, 2008.), što je i slučaj u našem pokusu, ako promatramo različite tipove bentonita, prvenstveno u vodovodnoj (tvrdoj) vodi.

Tablica 2. Doze bentonita i postotni udio taloga u vinu Malvazija istarska

Table 2. Bentonite doses and percent of sediment in Malvazija istarska wines

	Kontrola/Control	Tip vode/Type of water					
		Vodovodna/ Tap water			Destilirana/ Distilled water		
Šifra tretmana Code of treatment	K	NaV	CaV	Na-CaV	NaD	CaD	Na-CaD
Doze bentonita (g/hL) Bentonite doses	/	150 ^b	175 ^b	250 ^a	100 ^c	100 ^c	200 ^b
NTU	420	1,7	1,3	1,1	1,6	1,3	1,7
Udio taloga (%) Proportion of sediment	/	12 ^b	10 ^b	5 ^c	16 ^a	12 ^b	7 ^{bc}

Različita mala slova predstavljaju značajne razlike među tretmanima ($p \leq 0,05$) - Different lower case letters represent significant differences between treatments ($p \leq 0,05$)

Udio taloga nakon primjene bentonita u direktnoj je ovisnosti o karakteristikama bubrenja bentonita. Jače bubrenje doprinosi stvaranju više taloga i obrnuto. Razlike u kapacitetu bubrenja između Na- i Ca-bentonita mogu se objasniti indeksom bubrenja, koji je značajno veći kod Na-bentonita (Blade i sur., 1988.; Koch, 2008.). Shodno tome, veća količina taloga u direktnoj je ovisnosti o tipu bentonita i tvrdoći vode. Zbog izrazite tvrdoće vodovodne vode u Poreču (340 mg/L CaCO_3 , 19,1°R), za razliku od destilirane vode (meka voda) može doći do zamjene Na^+ iona iz bentonita Ca^{2+} ionima iz tvrde vode, čime se pojačavaju veze među lamelama bentonita, odnosno

smanjuje se njegovo širenje (bubrenje) (Kawatra, 2003.), što ima za posljedicu manju sposobnost vezivanja proteina, veću potrebnu dozu i manje taloga, što je slučaj i u ovom istraživanju.

Fizikalno kemijska analiza vina

Tip vode i bentonita, kako je prikazano u Tablici 3., nisu imali značajan utjecaj na sadržaj alkohola, ukupnu kiselost i pH vrijednost vina, dok je značajna razlika zabilježena u pogledu smanjenja indeksa boje između kontrolnog uzorka i vina tretiranih bentonitom, što je u skladu s istraživanjem Maina (1994.).

Tablica 3. Osnovna analiza Malvazija istarska

Table 3. Basic analysis of Malvazija istarska wines

	Kontrola Control	Tip vode/Type of water					
		Vodovodna/ Tap water			Destilirana/ Distilled water		
Šifra tretmana Code of treatment	K	NaV	CaV	Na-CaV	NaD	CaD	Na-CaD
Alkohol (vol%)/Alcohol	12,8	12,8	12,8	12,8	12,8	12,8	12,8
pH	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
Ukupna kiselost (g/L)* Total acidity	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3
IB**	0,12 ^a	0,11 ^b	0,11 ^b	0,11 ^b	0,11 ^b	0,11 ^b	0,11 ^b

Različita mala slova predstavljaju značajne razlike među tretmanima ($p \leq 0.05$) - Different lower case letters represent significant differences between treatments ($p \leq 0.05$), * kao vinska kiselina – as tartaric acid, ** intenzitet boje – color intensity

Senzorska analiza vina

Senzorsku analizu vina proveli smo metodama 100 bodova i rangiranjem (Tablica 4.). Kako smo i očekivali, najbolje je ocijenjen kontrolni uzorak. Uzorci vina tretirani bentonitom pripremanim u destiliranoj (mekoj) vodi bolje su ocijenjeni od uzoraka koje smo tretirali bentonitom pripremljenim u vodovodnoj vodi i to: NaD > Na-CaD > CaD.

Dobiveni rezultati u skladu su s pretpostavkom: manje doze bentonita daju vino veće kakvoće. Kod vina tretiranih bentonitom pripremanim u vodovodnoj (tvrdj) vodi, rezultati su bili sljedeći NaV=Na-CaV > CaV. Ako promatramo tvrdoću vode kao faktor varijabilnosti, Na-bentonit je u oba slučaja postigao najbolje rezultate.

Tablica 4. Senzorska evaluacija vina Malvazija istarska

Table 4. Sensorial evaluation of Malvazija istarska wines

	Kontrola Control	Tip vode/Type of water					
		Vodovodna/ Tap water			Destilirana/ Distilled water		
Šifra tretmana Code of treatment	K	NaV	CaV	Na-CaV	NaD	CaD	Na-CaD
Metode ocjenjivanja/ Methods of evaluation							
100 bodova/100 points	82,6 ^a	75,8 ^e	75,4 ^f	75,8 ^e	79,8 ^b	76,4 ^d	77,0 ^c
Rangiranje/Ranking	1	5	7	5	2	4	3

Različita mala slova predstavljaju značajne razlike među tretmanima ($p \leq 0.05$) - Different lower case letters represent significant differences between treatments ($p \leq 0.05$)

Mirisno-okusna svojstva vina

Iz Slike 1. vidljivo je da su, u odnosu na kontrolni uzorak, svi tretmani s bentonitom aromatski inferiorniji, što je u skladu s istraživanjima Sanborna i sur. (2010.) i Lambrija i sur. (2010.), koji također navode da bentonit snižava koncentracije spojeva odgovornih za voćne, cvjetne i travnate mirise u bijelim vinima.

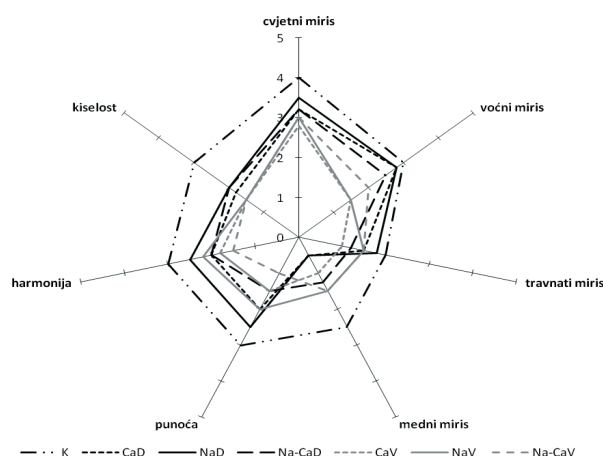
**Slika 1. Senzorske karakteristike vina Malvazija istarska**

Figure 1. Sensorial characteristics of Malvazija istarska wines

Lambri i sur. (2010.) navode da utjecaj bentonita na mirisne komponente vina ovisi o dozi i tipu bentonita, što je slučaj i u našem istraživanju. Cvjetni i voćni mirisi osnovna su aromatična svojstva vina Malvazije istarske (Radeka i sur., 2008.). Te su aromatske komponente, u odnosu na kontrolni uzorak, najmanje sniženje zabilježile u tretmanima s destiliranom vodom, poglavito s Na-bentonitom. Vina tretirana bentonitom pripremljenim u vodovodnoj vodi općenito su imala niži aromatski profil. S druge strane, negativan utjecaj bentonita na harmoniju i punoću okusa najslabije je izražen u NaD i NaV tretmanima, a u direktnoj je povezanosti s dozom bentonita potrebnom za proteinsku stabilnost.

ZAKLJUČAK

Na osnovi ovog istraživanja, možemo zaključiti sljedeće: vino Malvazija istarska ima potrebe za visokim dozama bentonita. Doze bentonita ovise o tipu (tvrdoći) vode na način: destilirana voda = manja doza; vodovodna voda = veća doza te tipu bentonita i to: Na ≤ Ca < Na-Ca. U nijednom tretmanu s bentonitom nije zabilježena signifikantna razlika u pogledu pH vrijednosti, ukupne kiselosti i indeksa obojenosti vina. Ocjenjivanjem vina metodama 100 bodova i rangiranjem, najbolje su ocijenjena vina u kojima je kod pripreme bentonita korištena destilirana voda (NaD i CaD). Svi su tretmani imali utjecaj na smanjenje aromatskoga i okusnoga profila vina, međutim najmanji utjecaj ponovo je zabilježen kod tretmana NaD i CaD. Iz svega navedenoga, može se zaključiti da su razlike u dozama bentonita za stabilizaciju bjelančevina u vinu Malvazija istarska više uvjetovane tvrdoćom vode nego tipom bentonita.

LITERATURA

1. Achaerandio, I., Pachova, V., Güell, C., López, F. (2001): Protein adsorption by bentonite in a white wine model solution: Effect of protein molecular weight and ethanol concentration. *American Journal of Enology and Viticulture*. 52(2): 122-126.
2. Abu-Jdayil, B. (2011): Rheology of sodium and calcium bentonite-water dispersions: Effect of electrolytes and aging time. *International Journal of Mineral Processing* 98: 208–213.
3. Blade, W.H., Boulton, R. (1988): Adsorption of protein by bentonite in a model wine solution. *American Journal of Enology and Viticulture*. 39(3): 193-199.
4. Budić-Leto, I., Lovrić, T. (2002): Identification of phenolic acids and changes in their content during fermentation and ageing of White Wines Pošip and Rukatac. *Food Technology and Biotechnology*. 40(3): 221–225.
5. Hassan, M.S., Abdel-Khalek, N.A. (1998): Beneficiation and applications of an Egyptian Bentonite. *Applied Clay Science* 13: 99–115.
6. Kawatra, S.K., Ripke, S.J. (2003): Laboratory studies for improving green ball strength in bentonite-bonded magnetite concentrate pellets. *International Journal of Mineral Processing*. 72 (1-4):429-441.
7. Koch, S. (2008): European bentonites as alternatives to MX-80. *Science & Technology* 334: 23-30.
8. Lambri, M., Dordoni, R., Silva, A., De Faveri, D.M. (2010): Effect of bentonite fining on odor-active compounds in two different white wine styles. *American Journal of Enology and Viticulture*. 61(2): 225-233.
9. Main, G. L., Morris, J. R. (1994): Color of Seyval blanc juice and wine as affected by juice fining and bentonite fining during fermentation. *American Journal of Enology and Viticulture*. 45(4): 417-422.
10. OIV (2007): Compendium of international methods of must and wine analysis (Vol. 1). Paris: OIV.
11. Radeka, S., Herjavec, S., Peršurić, ..., Lukić, I., Sladonja, Barbara. (2008): Effect of different maceration treatments on free and bound varietal aroma compounds in wine of *Vitis vinifera* L. cv. Malvazija istarska bijela. *Food Technology and Biotechnology*. 46(1):86-92.
12. Radeka, S., Peršurić, ..., Lukić, I., Enrico, B., Plavša, T. (2009): Influence of the addition of tannins of different origin on protein stability and aromatic profile of Malvazija istarska wine. 32nd World Congress of Vine and Wine, 7th General Assembly of the O.I.V.
13. Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A., Dubourdieu, D. (2000): Handbook of Enology. Volume 2. The chemistry of wine stabilization and treatments. John Wiley & Sons, LTD, England.
14. Sanborn, M., Edwards, C.G., Ross, C.F. (2010): Impact of fining on chemical and sensory properties of Washington State Chardonnay and Gewürztraminer Wines. *American Journal of Enology and Viticulture*. 61(1):31-41.
15. Sauvage, F.X., Bach, B., Moutounet, M., Vernhet, A. (2010): Proteins in white wines: Thermo-sensitivity and differential adsorption by bentonite. *Food Chemistry* 118:26–34.
16. Sun, X., Li, C., Wu, Z., Xu, X., Ren, L., Zhao, H. (2007): Adsorption of protein from model wine solution by different bentonites. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 15(5):632-638.

BENTONITE - WATER SUSPENSIONS: THE IMPACT ON THE PROTEIN STABILITY OF ISTRIAN MALVASIA WINES

SUMMARY

Bentonite is an important enological agent in the white wines production. The effect of three bentonite types (sodium, calcium and sodium / calcium) and two types of water (tap / hard; distilled / soft) was investigated on the doses of bentonite required to stabilize the protein, and consequently on the sensory properties of Istrian malvasia wine. A significant difference in doses of bentonite in terms of water hardness was determined. Minimum dose for the stabilization of proteins (100 g / hl) were recorded for the use of sodium and calcium bentonite in distilled water. Also the least impact on the sensory properties of Istrian malvasia wine has been observed in these treatments.

Key-words: *Malvasia wine, bentonite, water hardness*

(Primljeno 21. lipnja 2011.; prihvaćeno 31. listopada 2011. - Received on 21 June 2011; accepted on 31 October 2011)