

## ODREĐIVANJE UKUPNIH KISELINA U CRVENOM VINU THE DETERMINATIONS OF TOTAL ACIDS IN RED WINE

M. B. Rajković<sup>1</sup>, D. D. Stanojević<sup>2</sup>, I. D. Novaković<sup>1</sup>, D. V. Tošković<sup>2</sup> and M. M. Sudar<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Institute of Food Technology and Biochemistry, Faculty of Agriculture, Belgrade, Serbia*

<sup>2</sup> *Faculty of Technology, Zvornik, University of East Sarajevo, Republic of Srpska, Bosnia&Herzegovina*

### **Izvod**

*Količina ukupnih kiselina u širi se u najvećem broju slučajeva kreće između 5 i 8 g/dm<sup>3</sup>. Vina, prema Pravilniku, sadrže nešto manje kiselina nego šira a najmanja kiselost, izražena kao vinska kiselina iznosi za sve vrste vina 4,5 g/dm<sup>3</sup>, jer se deo vinske kiseline istaloži u obliku soli (streša) u toku alkoholne fermentacije. Za vina koja sadrže ispod 4 g/dm<sup>3</sup> ukupnih kiselina postoji sumnja da nisu prirodnog porekla. Zbog toga je cilj rada bio da se izvrši određivanje ukupnih kiselina u različitim sortama crvenog vina i da se na osnovu dobijenih podataka utvrdi njihovo poreklo. Za određivanje ukupnih kiselina u crvenom vinu korišćena je metoda neutralizacije. Potenciometrijska titracija za pH 7,00 precizna i tačna metoda, pa je sadržaj ukupnih kiselina u vinu, izraženih preko vinske kiseline, data je upravo na osnovu ovih rezultata. Analiza diferencijalnih potenciometrijskih krivih, ukazuje da ove krive mogu pružiti odgovor na pitanje da li su u vinu prisutne neorganske supstance, amino-grupe i fenoli i u kojoj količini.*

**Ključne reči:** kiselina, crveno vino.

### **Abstract**

*The amount of total acids in must is in most number of cases between 5 and 8 g/dm<sup>3</sup>. Wines in general possess a little fewer acids than must, by Regulation the least acidity, expressed as tartaric acid is for all kinds of wine 4.5 g/dm<sup>3</sup>, because a part of tartaric acids sediments as salt (tartar) in the process of the alcohol fermentation. For wines that possess less than 4 g/dm<sup>3</sup> of total acids there is a doubt are they of natural background. Because of that the aim of this work was determination of total acids in diferent sorts of red wines and to determinate their background using gained data. For determinating total acids in white wine neutralization method was used. As potentiometric titration for pH 7.00 is precise and accurate method and values of content of total acids in wine, expressed by tartaric acid, are given by these results. The analisys of differential potentiometric curves indicates that these curves can give the answer to the questions: are there inorganic supstances, amino groups and phenols present in analised samples.*

**Key words:** acid, red wine.

## 1. UVOD

Sadržaj kiselina u vinu ima veliki značaj za održivost i senzorne karakteristike vina. Količina kiselina u širi i vinu varira u dosta širokim granicama, zavisno od sorte grožđa, stepena zrelosti, klimatskih uslova u toku sazrevanja, tipa zemljišta, položaja vinograda, fitosanitarnog stanja grožđa, primenjenih agrotehničkih i ampelotehničkih mera, načina prerade grožđa, uslova pod kojima je sprovedena alkoholna fermentacija, čuvanje i odležavanje vina [1].

U vinu se nalazi veliki broj organskih kiselina, čak preko 40, koje se razlikuju po poreklu. Jedne su sastojci grožđa i šire (vinska, jabučna, limunska kiselina), dok druge predstavljaju međuproizvode ili krajnje proizvode alkoholne fermentacije (ćilibarna, 2-ketoglutarina, 2-dimetilglicerinska kiselina, kao i heksanska, oktanska i dekanska kiselina) [2,3].

Ukoliko je grožđe bilo zahvaćeno sivom plesni (*Botrytis cinerea*), tada se u vinu u povećanoj količini mogu naći neke kiseline poput galakturonske, glukuronske, sluzne i hidroksiglutarne. U toku alkoholne fermentacije nastaje i određena količina isparljivih kiselina (najzastupljenija je sirćetna), čiji se sadržaj u toku čuvanja vina manje ili više povećava. U vinu se nalaze i aminokiseline u količini od nekoliko stotina miligrama do preko jednog grama, koje su značajne kao prekursori arome vina. Fenolkarbonske kiseline su takođe zastupljene u manjoj meri i utiču na senzorne karakteristike vina (ukus, boja) [4].

Bez obzira da li su kiseline zastupljene u slobodnom stanju ili vezane u obliku svojih soli, kiselost vina se može okarakterisati sledećim pokazateljima: *titracijom kiselosti* (*titrirljivi aciditet*), *aktuelnim* ili *realnim aciditetom* (*pH vrednost*) i *pufernim kapacitetom*.

Zbog toga je cilj rada bio da se izvrši određivanje titracijom kiselosti u belom vinu, standardnim metodama određivanja koje su upoređene sa rezultatima dobijenim potenciometrijskom titracijom uz jon-selektivnu elektrodu.

## 2. TEORIJSKI ASPEKTI ODREĐIVANJA TITRACIONE KISELOSTI

### Titraciona kiselost

Kiseline su vrlo važne komponente vina koje u velikoj meri određuju njegov kvalitet. Osnovne kiseline koje se nalaze u vinu su vinska kiselina i njene soli, i jabučna kiselina i njene soli. Pored ovih kiselina u vinu se mogu naći i sirćetna, ćilibarna, limunska, mlečna kiselina i njihove soli. Konstante disocijacije (kiselosti) kiselina koje su najčešće prisutne u vinu prikazane su u tabeli 1.

Titracione kiseline predstavljaju sumu svih kiselina u vinu, izuzev ugljene kiseline ( $H_2CO_3$  ili  $H_2O + CO_2$ ). *Titraciona kiselost (aciditet)* se određuje titracijom vina (nakon uklanjanja  $CO_2$ ) do završne tačke titracije jakom bazom i izražava brojem protona dobijenih kao ekvivalentna koncentracija odabrane kiselina. U SAD za završnu tačku titracije odabrana je pH vrednost 8,20 a za referentnu kiselinu uzeta je vinska, dok je u Francuskoj završna tačka pri pH 7,00 a referentna kiselina sumporna. Titraciona kiselost se obično kreće između 4,0 i 8,0 g/dm<sup>3</sup> izraženo u vinskoj kiselini [10-12].

Tabela 1. Konstante disocijacije u vodenim rastvorima nekih sastojaka vina

Kiselina	pK <sub>a1</sub>	pK <sub>a2</sub>	pK <sub>a3</sub>
Vinska	3,07 <sup>1</sup>	4,39 <sup>1</sup>	
Mlečna	3,89 <sup>1</sup>		
Ćilibarna	4,21 <sup>1</sup>	5,64 <sup>1</sup>	
Sumporasta	1,80 <sup>2</sup>	7,20 <sup>2</sup>	
Limunska	3,06 <sup>3</sup>	4,74 <sup>3</sup>	5,40 <sup>3</sup>
Oksalna	1,19 <sup>3</sup>	4,21 <sup>3</sup>	
Glutarinska	2,47 <sup>4</sup>	4,68 <sup>4</sup>	
Galakturonska	3,50 <sup>1</sup>		
Glukonska	3,81 <sup>1</sup>		
Glukoronska	3,26 <sup>1</sup>		
Piruvinska	2,71 <sup>1</sup>		
Askorbinska	4,1 <sup>3</sup>	11,79 <sup>3</sup>	
Arginin	2,17 <sup>3</sup>	9,04 <sup>3</sup>	
Prolin	1,99 <sup>3</sup>	10,60 <sup>3</sup>	
Asparaginska	2,09 <sup>3</sup>	3,86 <sup>3</sup>	9,82 <sup>3</sup>
Glutaminska	2,19 <sup>3</sup>	4,25 <sup>3</sup>	9,67 <sup>3</sup>
Ugljena (karbonatna)	6,4 <sup>2</sup>	10,3 <sup>2</sup>	
Sirćetna	4,78 <sup>1</sup>		
Sorbinska	4,76 <sup>3</sup>		
Fosforna	2,1 <sup>2</sup>	7,2 <sup>2</sup>	12,4 <sup>2</sup>
Sumporna	-9,0 <sup>5</sup>	2,0 <sup>2</sup>	
Azotna	-1,4 <sup>2</sup>		
Galna	4,41 <sup>3</sup>		
Vodonik-sulfid	7,0 <sup>2</sup>	12,9 <sup>2</sup>	

<sup>1</sup> Usseglio-Tomasset and Bosia, 1978; <sup>2</sup> Ayward and Findlay, 1966; <sup>3</sup> Segal, 1976;

<sup>4</sup> Dawson et al., 1969; <sup>5</sup> Stranks et al., 1965; <sup>6</sup> Weast, 1977 [5-9]

Često se termin titracione kiseline pogrešno poistovećuje sa terminom ukupne kiseline. Titracionu kiselost (aciditet) čine kiseline koje se mogu titrisati rastvorom jake baze a to su njihove slobodne karboksilne funkcije (–COOH). Međutim, deo kiselina u vinu poseduje karboksilne funkcije potpuno ili delimično neutralisane katjonima (kalijuma, natrijuma i/ili kalcijuma). Termin ukupne kiseline postaje korektan ako se vino najpre propusti kroz kolonu sa jonoizmenjivačkom smolom i oslobode sve karboksilne funkcije, pa tek onda pristupi njihovom neutralisanju jakom bazom [13].

## Aktivna kiselost ili pH vina

Kiseli ukus vina ne zavisi toliko od sadržaja kiselina koliko od jačine najzastupljenijih kiselina. Jačina kiselina tesno je povezana sa koncentracijom vodonikovih jona. Ukoliko kiselina disocijacijom daje više vodonikovih jona, utoliko je kiselija. Najjača organska kiselina u vinu, vinska kiselina, samo je delimično jonizovana na dva  $H^+$ -jona i tartaratni anjon ( $C_4H_4O_4^{2-}$ ). Pored jonizovanog, u vinu postoje i nejonizovani oblici vinske kiseline. Vinska kiselina je prisutna i u obliku svojih soli, od kojih je najznačajniji monokalijum-tartarat (*streš*), koji u vodenom rastvoru disosuje na vodonikov i kalijumov katjon i tartaratni anjon. Ukoliko bi se 1 mol različitih kiselina rastvorio u  $226 \text{ dm}^3$  vode, tada bi njihov disosovani deo procentualno iznosio: za vinsku 39,4%, limunsku 36,6% i jabučnu 27,1%. pH vrednost šire se obično kreće od 2,80 do 3,80 i redovno je niža u odnosu na vino. Vina sa dovoljno kiselina obično imaju pH vrednost ispod 3,50 dok kod vina koja nemaju dovoljno kiselina vrednost narasta i do 4,00. Vino ima manje kiselina od šire s obzirom da se deo vinske kiseline taloži u obliku streša, kao i zbog eventualnog mlečnog vrenja jabučne kiseline [14].

*Aciditet vina*, naročito *pH vrednost* igraju veoma značajnu ulogu u toku proizvodnje vina, utiču na stabilnost vina i njegove senzorne karakteristike. U mikrobiološkom pogledu *pH vrednost* vina se odražava na razvoj bakterija, rastvorljivost soli vinske kiseline, efekat sumpordioksida, askorbinske kiseline, aktivnost enzima, rastvorljivost proteina, efikasnost sredstava za bistrenje, polimerizaciju bojenih materija i reakcije oksidacije i potamnjenja [1,15].

## Puferni kapacitet

Svojtvo vina da neutrališe promene pH vrednosti tokom promene kiselosti vina uslovljeno je kapacitetom pufera (*engl. buffer capacity*) ili puferovanim indeksom (*engl. buffer index*), pri čemu se pod ovim pojmom podrazumeva težnja šire ili vina da zadrže svoj realni aciditet odupirući se njegovoj promeni bilo u smislu njegovog povećanja ili smanjenja. Jedinica pufernog kapaciteta je mol  $H^+$ -jona (ili  $OH^-$ -jona) po  $1 \text{ dm}^3$  po pH jedinici (M/L/pH), ali zbog niskih vrednosti kapaciteta pufera u vinu, uobičajeno se izražava u milimolovima po  $\text{dm}^3$  po pH jedinici (mM/L/pH). Za vino se nalazi u opsegu od 35 do 50 mM/L/pH, mada može biti i manja od 25 i viša od 60 mM/L/pH pod određenim uslovima.

Jednačina za određivanje kapaciteta pufera,  $\beta$ , za monoprotonsku kiselinu dato je jednačinom [16]:

$$\beta = \frac{[H^+]}{K_w} + 2,303 \cdot \frac{[H^+] \cdot K_a \cdot c}{[H^+] + K_a} \quad (1)$$

gde je:  $K_a$  – konstanta kiselosti (disocijaciona konstanta kiseline),  $c$  – koncentracija kiseline u ukupnom obliku (koncentracija svih kiselina),  $K_w$  – jonski proizvod vode ( $1 \cdot 10^{-14}$ ).

Može se videti da je kapacitet pufera najveći kada je  $[H^+] = K_a$  (ili kada je  $pH = pK_a$ ). Ovaj odnos može biti upotrebljen za smeše monoprotonskih i mnogih diprotonskih kiselina (koje se mogu shvatiti kao dve monoprotone kiseline). Nažalost, ovo nije tačno za najveći broj diprotonskih kiselina nađenih u grožđu ili vinu, zbog toga što sekundarna disocijacija nije kompletno zavisna od prve.

Opšte upotrebljena Henderson-Haselbahova jednačina [17,18]:

$$pH = pK_{a1} + \log \frac{\text{prvi jonizacioni oblik}}{\text{nedisosovana kiselina}}, \quad (2)$$

(2)

$$pH = pK_{a2} + \log \frac{\text{drugi jonizacioni oblik}}{\text{prvi jonizacioni oblik}} \quad (3)$$

(3)

nije tačna kada je  $pK_a$  vrednost diprotonskih kiselina od *ca.* dve pH jedinice, što ukazuje da dolazi do interakcije između prvog i drugog disocijacionog oblika.

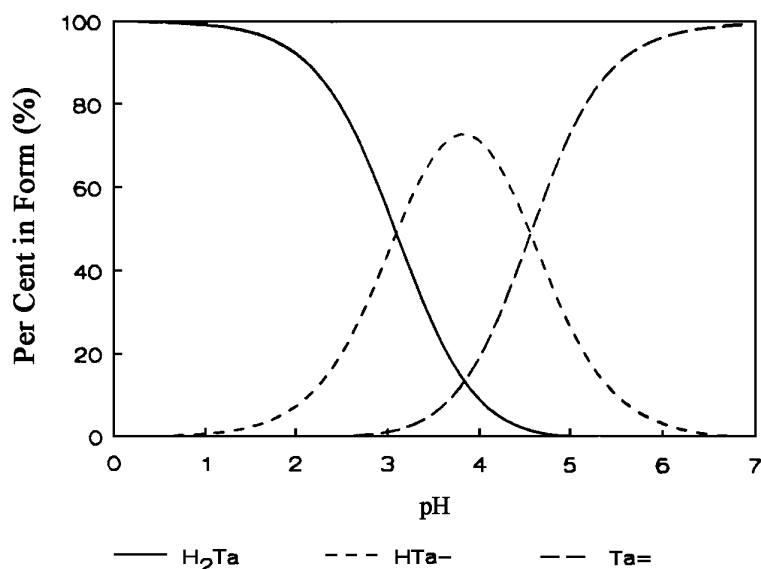
Takav izraz dat je od strane Butlera [16]:

$$\beta = \frac{[H^+]}{K_w} + 2.303 \cdot c \cdot K_{a1} \cdot [H^+] \cdot \frac{[H^+]^2 + 4 \cdot K_{a2} \cdot [H^+] + K_{a1} \cdot K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1} \cdot [H^+] + K_{a1} \cdot K_{a2}} \quad (4)$$

(4)

gde je  $K_{a2}$  druga konstanta disocijacije (kiselosti) definisana u jednačini (1). Takođe se može videti da kapacitet pufera direktno zavisi od pH vrednosti.

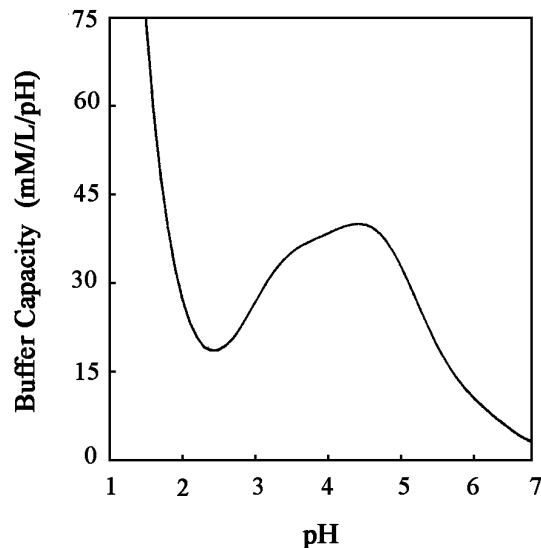
Dijagram raspodele molekulskog i jonskih oblika vinske kiseline u vodenom rastvoru, u zavisnosti od pH vrednosti rastvora prikazan je na slici 1.



Slika 1. Dijagram raspodele molekulskog i jonskih oblika vinske kiseline u vodenom rastvoru, u zavisnosti od pH vrednosti rastvora

## Krive kapaciteta pufera

Kapacitet pufera uslovljen je prisustvom različitih kiselina u smeši i može biti izračunat iz koncentracija kiselina i pH vrednosti. Titraciona kriva kapaciteta pufera u zavisnosti od pH vrednosti za vino prikazana je na slici 2. Vrednosti ispod pH 2,50 ukazuju na prisustvo čiste vode, dok skok u oblasti pH između 3,00 i 5,00 je posledica disocijacije prve vinske kiseline. Dalje opadanje kapaciteta pufera je pomeranje ravnoteže u pravcu direktne reakcije (povećanja kiselosti).



Slika 2. Uticaj pH vrednosti na kapacitet pufera u vinu

### 3. EKSPERIMENTALNI DEO

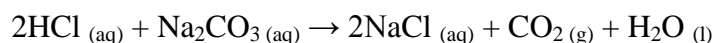
Kiseline su vrlo važne komponente vina koje u velikoj meri određuju njegov kvalitet. Osnovne kiseline koje se nalaze u vinu su vinska kiselina i njene soli, i jabučna kiselina i njene soli. Pored ovih kiselina u vinu se mogu naći i sirćetna, ćilibarna, limunska, mlečna kiselina i njihove soli. Za određivanje količine pojedinih kiselina koje se nalaze u vinu postoje odgovarajuće hemijske metode. Međutim, određivanje svake kiseline ponaosob je dug i složen proces, tako da se u praksi određuje samo ukupna kiselost vina metodom neutralizacije. U ovom radu ukupna kiselost crvenih (crnih) vina određivana je potenciometrijskom titracijom.

#### Reagensi:

- Uzorci **crvenog (crnog) vina**;
- Primarni standardni rastvor **natrijum-karbonata**: na analitičkoj vagi odmereno je 2,65 g anhidrovanog natrijum-karbonata i kvantitativno rastvoreno u merni sud od 100 cm<sup>3</sup>, koji je dopunjen destilovanom vodom do merne crte;
- Standardni rastvor **hlorovodonične kiseline**: u menzuru je odmereno 2,20 cm<sup>3</sup> 35 %-nog rastvora hlorovodonične kiseline, gustine 1,18 g/cm<sup>3</sup> i rastvoreno u 100 cm<sup>3</sup> destilovane vode. Približna koncentracija rastvora je 0,25 mol/dm<sup>3</sup>;

- Standardni rastvor **kalijum-hidroksida**: za pripremanje 500 cm<sup>3</sup> rastvora koncentracije 0,25 mol/dm<sup>3</sup> odmereno je 7,1 g kalijum-hidroksida na tehničkoj vagi i rastvoreno u destilovanoj vodi;

Rastvor natrijum-karbonata je pripremljen u cilju standardizacije rastvora hlorovodonične kiseline. Za standardizaciju je otpipetirano 10 cm<sup>3</sup> rastvora natrijum-karbonata, dodato dve kapi indikatora metiloranž i malo destilovane vode. Ovako pripremljen rastvor je titrisan rastvorom hlorovodonične kiseline do promene boje indikatora iz žute u prvu narandžastu. Standardizacija rastvora hlorovodonične kiseline odvija se prema sledećoj reakciji:

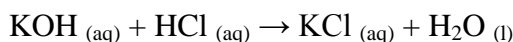


Koncentracija rastvora hlorovodonične kiseline izračunava se preko jednačine:

$$c(\text{HCl}) = 2 \cdot \frac{c(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V_s(\text{HCl})}$$

i izražava se na četiri decimale.

Nakon standardizacije rastvora hlorovodonične kiseline izvršena je standardizacija rastvora kalijum-hidroksida. U erlenmajer od 250 cm<sup>3</sup> odpipetirano je 10 cm<sup>3</sup> rastvora kiseline, dodato dve kapi indikatora fenolftaleina i malo destilovane vode. Ovako pripremljen rastvor je titrovan rastvorom kalijum-hidroksida do promene boje indikatora iz bezbojne u prvu ružičastu. Standardizacija rastvora kalijum-hidroksida rastvorom hlorovodonične kiseline odvija se prema sledećoj hemijskoj jednačini:



Koncentracija rastvora baze izračunava se preko jednačine:

$$c(\text{KOH}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V_s(\text{KOH})}$$

i izražava se na četiri decimale.

Ukupna kiselost je određena u pet komercijalnih vina:

- **Crnogorski vranac**, *suvo crveno vino*, proizvođač 13.jul Plantaže, Crna Gora, sadržaj alkohola 12,5% vol.
- **Vranac (Vino Župa)**, *stono suvo crno vino*, proizvođač Vino Župa, Srbija, sadržaj alkohola 11,0% vol
- **Crni međaš**, *stono suvo crno vino*, proizvođač Vino Župa, Srbija, sadržaj alkohola 11,5% vol.
- **Ždrepcjeva krv**, *stono poluslatko crno vino*, proizvođač Vinarija Čoka, Srbija, sadržaj alkohola 11,3% vol.
- **Vranac**, *suvo crno vino*, proizvođač Vinarija Ohrid, Makedonija, sadržaj alkohola 13,0% vol.

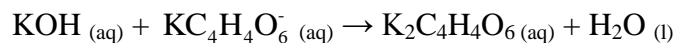
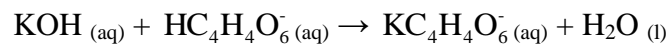
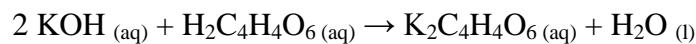
Aparatura za potenciometrijsku titraciju sastojala se od pH-metra (*Eutech*, Holandija) i magnetne mešalice. U čašu od 100 cm<sup>3</sup> otpipetirano je 50 cm<sup>3</sup> uzorka, ubačeno je magnetno jezgro i u rastvor za analizu je uronjena kombinovana pH elektroda [19].

Titracija je vršena rastvorom kalijum-hidroksida uz mešanje pomoću magnetne mešalice, pri čemu je titracioni rastvor dodavan u alikvotima od po 0,5 cm<sup>3</sup>.

#### 4. REZULTATI I DISKUSIJA

Potenciometrijsko određivanje kiselosti vina zasniva se na neutralizaciji svih kiselina i njihovih kiselih soli, rastvorom kalijum-hidroksida. Na osnovu utroška rastvora baze izračunava se količina ukupnih kiselina. Kalijum-hidroksid se troši na neutralizaciju svih supstanci u vinu koje imaju kiseli karakter, pa se količina ukupnih kiselina u vinu izražava masom vinske kiseline, pošto je za kvalitet vina ova kiselina jedna od najznačajnijih [20,21].

Pod pretpostavkom da se neutralizacija vinske kiseline i njenih kiselih soli odigrava prema sledećim reakcijama:



masa vinske kiseline izračunava se pomoću jednačine:

$$m(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) = \frac{1}{2} \cdot c(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}) \cdot M(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$$

Pošto se sadržaj vinske kiseline izražava u g/dm<sup>3</sup>, gornju jednačinu treba pomnožiti faktorom 20:

$$m(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) = \frac{1}{2} \cdot c(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}) \cdot M(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 20$$

Rezultati dobijeni potenciometrijskom titracijom obrađeni su software-om za matematičku obradu podataka *Origin 6.1*. Dobijene titracione krive prikazane su na slici 3.

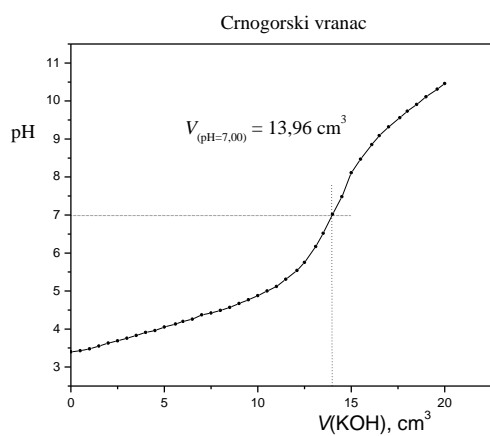
U tabeli 1. prikazani su rezultati merenja realne pH vrednosti uzoraka vina koja označava koncentraciju slobodnih hidroksonijum-jona u vinu. Vrednost realne pH vrednosti zavisi od količine ukupnih kiselina i jačine njihove disocijacije.

Od karboksilnih kiselina koje se najčešće sreću u vinu najjače disosuje vinska kiselina, jabučna nešto slabije, a ostale karboksilne kiseline još slabije. Prema tome, pH vrednost uzorka vina najviše zavisi od količine vinske kiseline u vinu.

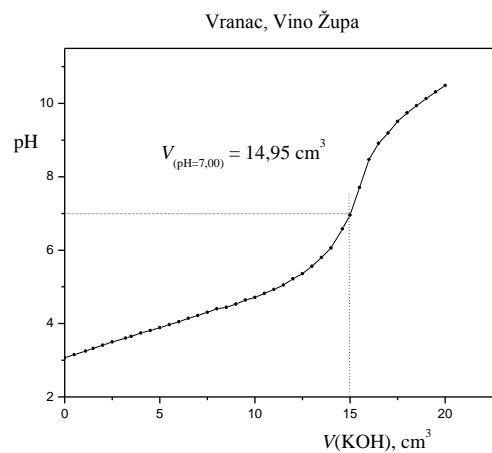


Tabela 1. Realna pH vrednost uzoraka i ukupna kiselost analiziranih vina izražena preko mase vinske kiseline u 1 dm<sup>3</sup> vina

Uzorak	pH	m(H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ), g/dm <sup>3</sup>	
		u pH = 7,00	izvod
Crnogorski vranac	3,40	5,81	6,06
Vranac (Vino Župa)	3,07	6,22	6,50
Crni Međaš	3,20	6,00	6,13
Ždrepčeva krv	3,35	6,93	7,23
Vranac (Ohrid)	3,10	6,54	6,59

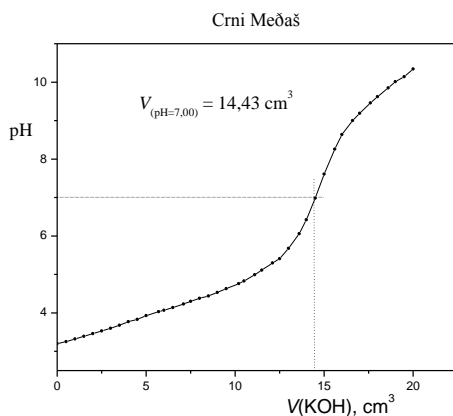


a) Crnogorski vranac

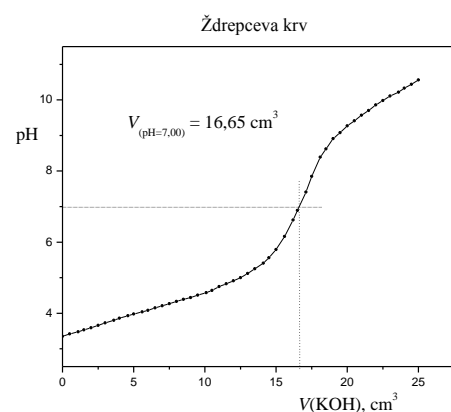


b)

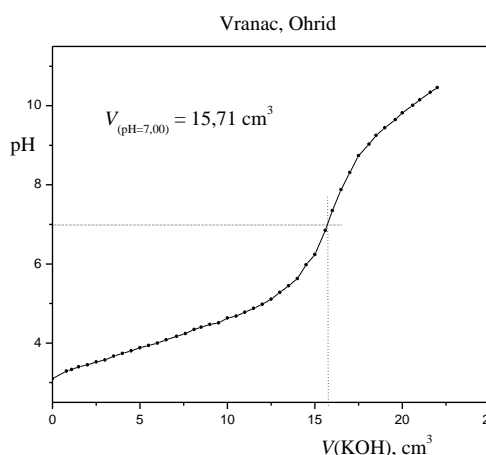
Vranac (Vino Župa)



c) Crni Međaš



d) Ždrepčeva krv



e) Vranac (Ohrid)

Slika 3. Potenciometrijske krive titracije

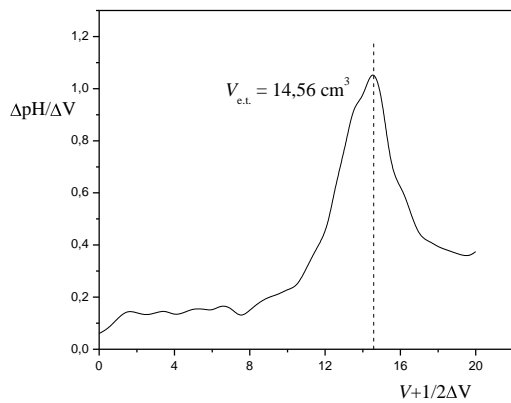
Koncentracija hidroksonijum-jona, odnosno pH vrednost, nije direktno proporcionalna sa količinom ukupnih kiselina u vinu. Sa povećanjem ukupnih kiselina ne povećava se uvek srazmerno i koncentracija hidroksonijum-jona, odnosno realna pH vrednost vina. Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 1, uočava se da najveću realnu pH vrednost ima *Crnogorski vranac*, dok najveći sadržaj ukupnih kiselina ima vino *Ždrepčeva krv*. To znači da *Crnogorski vranac* najvećim delom sadrži vinsku kiselinu, dok je sadržaj ostalih kiselina u ovom vinu veoma mali. S druge strane, vino *Ždrepčeva krv* ima malo vinske kiseline, a veliku količinu ostalih kiselina [22].

Statistička obrada rezultata određivanja sadržaja vinske kiseline (u  $\text{g/dm}^3$ ) u ispitivanim komercijalnim vinima prikazana je u tabeli 2.

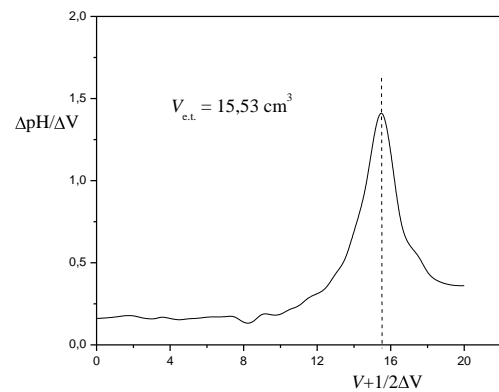
Tabela 2. Statistička obrada rezultata određivanja sadržaja vinske kiseline (u  $\text{g/dm}^3$ ) u ispitivanim komercijalnim vinima

Uzorak vina	Nađena vrednost vinske kiseline $m(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$ ( $\text{g/dm}^3$ )	Standardna devijacija ( $\sigma$ )	Srednja devijacija ( $\sigma_m$ )	Relativna greška u odnosu na srednju vrednost (%)
Crnogorski vranac	<b>5,81</b>	0,038	0,017	0,81
Vranac (Vino Župa)	<b>6,22</b>	0,029	0,013	0,58
Crni međaš	<b>6,00</b>	0,071	0,032	1,46
Ždrepčeva krv	<b>6,93</b>	0,100	0,045	1,79
Vranac (Ohrid)	<b>6,54</b>	0,054	0,024	1,03

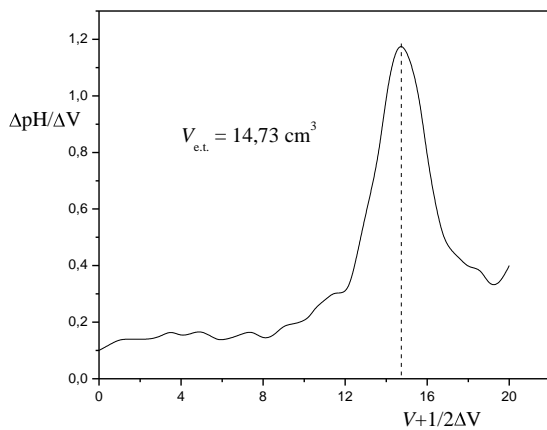
Na slici 4. prikazane su diferencijalne potenciometrijske krive.



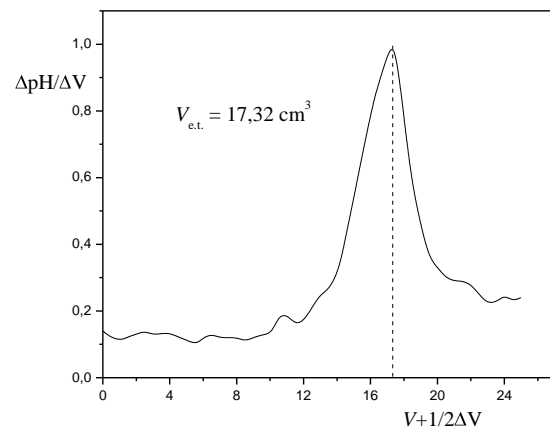
a) Crnogorski vranac



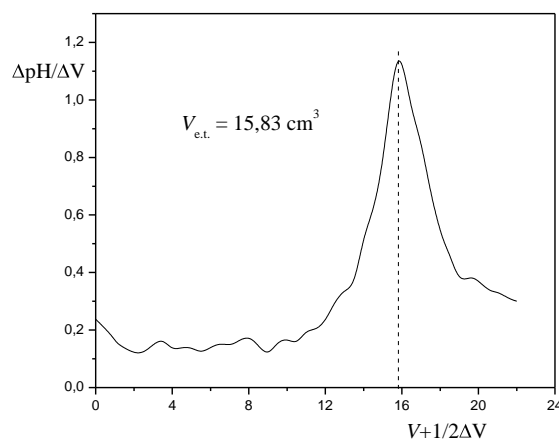
b) Vranac (Vino Župa)



c) Crni međaš



d) Ždrepčeva krv



e) Vranac (Ohrid)

Slika 4. Diferencijalne potenciometrijske krive titracije

Detaljnija analiza diferencijalnih potenciometrijskih krivih ne ukazuje na postojanje manjih skokova pre i posle najvećeg skoka na krivoj, kao što je to bio slučaj kod određivanja potenciometrijskim putem belih vina [23]. Iz opštih teorijskih razmatranja poznato je da svaki skok na diferencijalnoj krivoj odgovara jednoj ekvivalentnoj tački titracije [21]. Sa slike 4. vidi se da za titraciju ispitivanih crvenih (crnih) vina ne uočavaju skokovi koji prethode najvećem skoku na krivoj, kao što je to zapaženo pri titraciji belih vina [23]. Ovi skokovi su se javljali u oblasti pH vrednosti od 5,40 do 6,70 i verovatno odgovaraju titraciji neorganskih supstanci koje su prisutne u vinu, između ostalih titraciji SO<sub>2</sub> [24]. Iako se ovi skokovi ne uočavaju kod titracije ispitivanih crvenih vina, ne može se reći da neorganske supstance nisu prisutne u vinu, već da je njihova koncentracija veoma mala. Skokovi na diferencijalnim potenciometrijskim krivama koji se javljaju posle najvećeg skoka odgovaraju oblasti pH od 10,20 do 11,56. Ovi rezultati ukazuju na sadržaj supstanci u vinu kao što su biogeni amini, amino kiseline (amino grupe) i fenolna jedinjenja, a koja imaju manje konstante kiselosti od karboksilnih kiselina prisutnih u vinu. Ova jedinjenja ne utiču značajno na ukupnu kiselost vina, a s druge strane određivanje završne tačke titracije za ova jedinjenja je uvek diskutabilno [21]. Naime, oksido-reducioni i/ili taložni procesi (kao što je oksidacija fenola i slično) imaju prednost u odnosu na kiselobazne reakcije, tako da onemogućavaju da ovaj deo titracione krive bude snimljen precizno i reproduktabilno [25,26]. Sa slike 4. uočava se da se prisustvo ovih jedinjenja na tritracionoj krivoj ne može snimiti ni za jedno ispitivano vino. Najveći skok na diferencijalnoj titracionoj krivoj za sve uzorke vina javlja se u oblasti pH od 7,25 do 8,70. Na osnovu vrednosti pH jasno je da se u ovoj tački potpuno neutrališe prisutna sirćetna kiselina i neorganske supstance kao što su CO<sub>2</sub> i SO<sub>2</sub>. Pošto su za kvalitet vina značajne samo karboksilne kiseline, jasno je zašto se u praksi potenciometrijsko određivanje ukupne kiselosti prekida onog momenta kada je pH vrednost rastvora koji se titriše 7,00.

## 5. ZAKLJUČAK

Titracija vina uz indikator daje samo orijentacione vrednosti titracione kiselosti vina. Potenciometrijska titracija pri pH vrednost 7,00 preciznija je i tačnija metoda, pa su, zbog toga, vrednosti za sadržaj ukupnih kiselina u vinu, izraženih preko vinske kiseline, date upravo na osnovu ovih rezultata. Na osnovu titracione kiselosti u analiziranim vinima, sva vina po svom sastavu odgovaraju Pravilniku o kvalitetu vina.

Analiza diferencijalnih potenciometrijskih krivih, ukazuje da ove krive mogu pružiti odgovor na pitanje da li su u vinu prisutne neorganske supstance, amino grupe i fenoli u većoj količini, pošto su one uvek prisutne u vinu. Međutim, nijedna od ispitivanih metoda ne daje jasan odgovor koje supstance su prisutne u analiziranim uzorcima. Odgovor na ovo pitanje može pružiti jedino metoda jonske hromatografije.

## LITERATURA

[1] V.Radovanović, *Tehnologija vina*, Građevinska knjiga, Beograd, 1986.

[2] Službeni list SRJ, „Pravilnik o kvalitetu i drugim zahtevima za vino”, br. 54/99 i 38/2002.

- [3] Službeni list SCG, „Pravilnik o kvalitetu i drugim zahtevima za vino”, br. 56/2003 i dr. **pravilnici**.
- [4] S.Jović, „Organske kiseline u vinu”, *Časopis vino*, **6** (2003). Teagraf, Beograd.
- [5] L.Usseglio-Tomasset and P.D.Bosia, ”Determinazione delle costanti di dissociazione dei principali acidi del vino in soluzioni idroalcoliche di interesse enologico”, *Rivista Vitic.Enol.*, **31** (1978) p. 380-403.
- [6] L.Segal, *Biochemical Calculations*, 2<sup>nd</sup> ed., New York, John Wiley&Sons, 1976.
- [7] R.M.C.Dawson, C.Elliott, W.H.Elliott and K.M.Jones, *Data for Biochemical Research*, Oxford, UK: Clarendon Press, 1969.
- [8] D.R.Stranks, M.L.Heffernan, K.C.Lee Dow, P.TMcTigue, P.T. and G.R.A.Withers, *Chemistry – A Structural View*, London: Melbourne University Press, 1965.
- [9] R.C.Weast, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 58<sup>th</sup> ed. Cleveland, OH: CRC Press, 1977.
- [10] E.Peynaud and A.Maurie, ”Nouvelles recherches sur la maturation du raisin dans le Bordelais”, annees 1952, 1953 et 1954. *Ann.Technol.Agric.*, **5** (1956) pp. 111-139.
- [11] R.Boulton, ”The General Relationship Between Potassium, Sodium and pH in Grape Juices and Wines”, *Am.J.Enol.Vitic.*, **10** (1980) pp. 105-109.
- [12] R.Boulton, ”A Hypothesis for the Presence, Activity and Role of Potassium/Hydrogen Adenosine Triphosphates in Grapevines”, *Am.J.Enol.Vitic.*, **31** (1980) pp. 283-287.
- [13] R.Vine and E.Harkness, *Winemaking*, Chapman&Hall, New York, 1997.
- [14] P.Boulton, ”The Relationship Between Total Acidity, Titratable Acidity and pH in Grape Tissue”, *Vitis*, **19** (1980) pp. 113-120.
- [15] R.T.Leonard and T.K.Hodges, ”Characterization of Plasma Membrane-Associated Adenosine Triphosphatase Activity in Aot Roots”, *Plant Physiol.*, **52** (1973) pp. 6-12.
- [16] J.N.Butler, *Ionic Equilibrium*, Reading, MA: Addison-Wesley, 1964.
- [17] L.Segal, *Biochemical Calculations*, 2<sup>nd</sup> ed., New York, John Wiley&Sons, 1976.
- [18] M.B.Rajković, *Uvod u analitičku hemiju - klasične osnove*, Pergament, Beograd, 2007.
- [19] M.B.Rajković i I.D.Novaković, *Praktikum iz analitičke hemije - klasične metode*, Poljoprivredni fakultet, Zemun, 2005.
- [20] H.Durliat and M.Comtat, ”Critical Evaluation of Potentiometric Redox Titrations In Enology”, *Analytica Chimica Acta*, **545** (2005), pp. 173-181.
- [21] E.Prenesti, S.Toso, P.G.Daniele, V.Zelano and M.Ginepro, ”Acid-Base Chemistry of Red Wine: Analytical Multi-Technique Characterisation and Equilibrium - Based Chemical Modelling”, *Analytica Chimica Acta*, **507** (2004), pp. 263-273.
- [22] M.Daničić, *Tehnologija vina - praktikum*, Poljoprivredni fakultet, Beograd-Zemun, 1984.
- [23] M.B.Rajković, I.D.Novaković and A.Petrović, ”Determination of Titratable Acidity in White Wine”, *Journal of Agricultural Sciences*, **52**(2) (2007) pp. 169-184.

[24] ETS Laboratories (2002): "Sulfides in Wine".

<http://www.etslabs.com/scripts/ets/pagetemplate/blank.asp?pageid=350>.

[25] D.W.de Lange, "From Red Wine To Polyphenols and Back: A Journey Through The History of The French Paradox", *Thrombosis Research*, **119**(4) (2007) pp. 403-406.

[26] R.Corder, W. Mullen, N.Q.Khan, S.C.Marks, E.G.Wood, M.J.Carrier and A.Crozier, "Oenology: Red Wine Procyanidins and Vascular Health", *Nature*, **444** (566): 566.

doi: [10.1038/444566a](https://doi.org/10.1038/444566a). <http://www.nature.com/nature/journal/v444/n7119/abs/444566a.html>.