

WIESŁAW WZOREK, SYLWIA BONIN, ARKADIUSZ BASIAK

## PRÓBA ZASTOSOWANIA CHITOZANU W FORMIE ROZPUSZCZONEJ DO STABILIZACJI WIN

### Streszczenie

Celem pracy było zbadanie możliwości zastosowania chitozanu w formie rozpuszczonej do stabilizacji win oraz określenie wpływu zastosowanych metod na skład tych napojów. W doświadczeniu użyto win pochodzących z jednego z polskich zakładów winiarskich: białe (jabłkowe) i czerwone (aroniowe). Do klarowania stosowano chitozan niskolepki i chitozan w postaci preparatu Profloc (firmy Begerow) oraz w celu porównawczym żelatynę, która jest stosowana powszechnie w winiarstwie. Związki te stosowano w kombinacji z bentonitem i zolem kwasu krzemowego. We wszystkich metodach dobór dawek substancji klarujących ustalano na podstawie klarowań próbnych. Przeprowadzono 3 serie doświadczeń.

Stosowane środki spowodowały w badanych winach zmniejszenie zawartości: związków fenolowych, alkoholu oraz azotu ogółem, niewielki wzrost pH i spadek kwasowości ogólnej, a także niewielkie zmiany zawartości pierwiastków. Nie zaobserwowano istotnych różnic w zawartości ekstraktu ogólnego, ilości i alkaliczności popiołu oraz ocenie sensorycznej. Stwierdzono, że rozpuszczony chitozan w kombinacji z bentonitem oraz zolem kwasu krzemowego może zastąpić żelatynę jako środek klarujący. Przeprowadzenie stabilizacji jest jednak utrudnione, ponieważ konieczny jest dobór dawek oddzielnie dla każdego zbiornika.

**Słowa kluczowe:** wino, klarowanie, metody stabilizacji, chitozan.

### Wstęp

Jednym z najważniejszych parametrów jakości win jest klarowność. Zgodnie z rozporządzenia Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi [12] klarowność wina powinna być całkowita, bez opalizacji i osadów (z niewielkimi odstępstwami).

Zmętnienia w winach często wywołane są niestabilnymi frakcjami polifenolowymi, przy czym większa ilość polifenoli występuje w winach czerwonych, a mniejsza w winach białych. Polifenole ulegają wytrąceniu między innymi poprzez łączenie się z aldehydami, powstającymi jako produkty uboczne fermentacji, w wyniku utleniania

siarczanów(IV) do siarczanów(VI) /uwalnianie aldehydów/, a także w czasie wtórnego zafermentowania. Utlenianie garbników i barwników podczas leżakowania i ich późniejsza kondensacja również prowadzą do powstawania osadów. W celu zabezpieczenia przed wytrąceniem związków polifenolowych stosuje się stabilizację win polegającą na usunięciu niestabilnych frakcji polifenolowych. Stosowane jest wychładzanie, klarowanie żelatyną, klarowanie żelatyną w kombinacji z zolem kwasu krzemowego, dodatek żywic poliamidowych (PVPP), klarowanie kazeinianem potasu, białkiem jaja kurzego [18].

Zmętnienia białkowe charakterystyczne są dla win gronowych i miodów pitnych. Powstawanie zmętnień wywołanych związkami białkowymi zachodzi pod wpływem wielu czynników, do których zaliczyć można: wzajemne odniesienie wartości pH wina i punktu izoelektrycznego białek [13], obecność jonów metali ciężkich [2], temperaturę, dostęp tlenu oraz zawartość garbników [19]. Związki garbnikowe inicjują powstawanie zmętnień białkowych, ponieważ łącząc się z białkami hydrofilowymi powodują ich odwodnienie, zmniejszenie rozpuszczalności i w rezultacie wytrącenie [4]. Białka niskocząsteczkowe mogą stać się labilne pod wpływem niewielkich ilości garbników i jonów metali ciężkich, co może prowadzić do ich wytrącenia [2]. Stabilizację białkową przeprowadza się stosując obróbkę bentonitem, klarowanie żelatyną w kombinacji z zolem kwasu krzemowego, ewentualnie z bentonitem lub stabilność zapewnia ultrafiltracja [1, 19].

Stosowane do stabilizacji fizykochemicznej środki nie są jednak doskonałe, dlatego trwa ciągle poszukiwanie nowych. Jednym z takich związków mógłby być chitozan. Firma Begerow oferuje na rynku chitozan w postaci preparatu Profloc i poleca go do klarowania soków owocowych [1].

Chitozan to biopolimer otrzymywany przez deacetylację chityny, która jest jednym z najbardziej dostępnych, łatwo otrzymywanych i odnawialnych polimerów, drugim (po celulozie) pod względem rozpowszechnienia w przyrodzie. Chitynę uzyskuje się z pancerzy bezkręgowców i ścian komórkowych grzybów [16], a w Polsce z pancerzy kryla arktycznego i strun kalmarów [17]. Podczas otrzymywania chitozanu stosuje się różne rodzaje obróbki chemicznej i enzymatycznej, dzięki czemu można uzyskać różne pochodne różniące się właściwościami fizycznymi i chemicznymi [16].

Chitozan jest biodegradowalny, nietoksyczny dla zwierząt [16], rozpuszczalny w rozpuszczalnikach kwaśnych, a nierozpuszczalny przy pH powyżej 6,5; ma masę cząsteczkową  $10 \cdot 10^3$ – $10 \cdot 10^5$  Da [8].

Chitozan znajduje zastosowanie w różnych gałęziach gospodarki. W przemyśle spożywczym stosuje się go do klarowania, odkwaszania napojów, stabilizacji barwy. Ponadto można go stosować jako środek teksturotwórczy, konserwujący, przeciwutleniający, zagęszczający i stabilizujący [16].

Polecany przez firmę Begerow [1] preparat o nazwie Profloc jest to chitozan o masie molekularnej  $2 \cdot 10^5$  Da i stopniu deacetylacji 76%, produkowany ze skorupiaków morskich. Profloc ma strukturę kłaczkową, a zdolności klarujące zawdzięcza wysokiemu ładunkowi dodatniemu. W procesie klarowania reaguje – podobnie jak żelatyna – z polifenolami i innymi koloidami o ładunkach ujemnych. Wykazuje znaczną siłę adsorpcji wobec garbników i pektyn, a także cechuje go duża siła żelowania [1].

Dawki preparatu ustala się na drodze klarowań próbnych, ponieważ możliwe jest przeklarowanie. Firma Begerow poleca rozpuszczanie Proflocu w kwaśnym soku, w temp. 80–90°C oraz stosowanie go w kombinacji z bentonitem i zolem kwasu krzemowego. Producent zaleca też jak najszybsze zużywanie przygotowanego roztworu, co minimalizuje proces denaturacji Proflocu, a także ogrzewanie gorącą wodą przewodów dozujących podczas klarowania.

Celem pracy było zbadanie możliwości zastosowania chitozanu w formie rozpuszczonej do stabilizacji win oraz określenie wpływu zastosowanych metod na stabilność fizykochemiczną i skład tych napojów.

### **Material i metody badań**

Wina stosowane w badaniach pochodziły z jednego z krajowych zakładów winiarskich. Były to przemysłowe wina jabłkowe (białe) i aroniowe (czerwone) pobrane z tanków leżakowych. Przeprowadzono 3 serie doświadczeń, każda w 3 powtórzeniach.

Stosowano następujące środki stabilizujące: chitozan niskolepki ( $< 200\text{cP}$ ), wyprodukowany w Morskim Instytucie Rybackim w Gdyni zgodnie z PN-89/A-86850 [9], SIHA Profloc – otrzymany z firmy Begerow, bentonit – NaCalit firmy Erbslöh, żelatynę winiarską typu A oraz Baykisol-30 firmy Bayer.

### **Metody stabilizacji**

#### *Chitozan w kombinacji z bentonitem i zolem kwasu krzemowego*

Dawki środków stabilizujących określono metodą prób wstępnych (próbne klarowanie każdej serii win oddzielnie). Środki klarujące przygotowywano w następujący sposób:

- 1% roztwór chitozanu – 1 g chitozanu rozpuszczano na gorąco (temp. 80–90°C) w  $100\text{ cm}^3$  0,5% kwasu cytrynowego. Środek dozowano w tej temperaturze.
- 10% zawiesina bentonitu – 10 g bentonitu zalewano  $100\text{ cm}^3$  wody destylowanej i pozostawiano na 24 godziny w temperaturze pokojowej do napęcznienia. Przed dozowaniem do wina zawiesinę dokładnie mieszano.

- 3% roztwór zolu kwasu krzemowego otrzymywano przez rozcieńczenie wodą roztworu 30% (Baykisol-30).

Do pięciu cylindrów odmierzano po 100 cm<sup>3</sup> wina i do każdego z nich wprowadzano 1 cm<sup>3</sup> 10% zawiesiny bentonitu. Po wymieszaniu wprowadzano na gorąco chitozan w dawkach 1, 2, 3, 4, 5 cm<sup>3</sup>. Następnie do każdego cylindra dozowano 30% roztwór zolu kwasu krzemowego w dawkach odpowiednio: 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 cm<sup>3</sup>. Po 24 godzinach wino sączono, a przesącz dzielono na dwie części. Do jednej dodawano 2–3 krople chitozanu, a ewentualne zmętnienie świadczyło o przeklarowaniu zolem kwasu krzemowego, do drugiej części dodawano 2–3 krople zolu kwasu krzemowego, a zmętnienie świadczyło o przeklarowaniu chitozanem. Wybierano taką dawkę preparatu, przy której po dodaniu odczynników na przeklarowanie nie obserwowano zmętnienia w żadnej z dwóch probówek.

Ustalone dawki preparatów w przeliczeniu na 1 dm<sup>3</sup> wina wynosiły:

- wino białe: 10 cm<sup>3</sup> 10% bentonitu (1 g), 20 cm<sup>3</sup> 1% chitozanu (0,2 g) oraz 2 cm<sup>3</sup> 30% zolu kwasu krzemowego;
- wino czerwone: 10 cm<sup>3</sup> 10% bentonitu (1 g), 20 cm<sup>3</sup> 1% chitozanu (0,2 g) oraz 2 cm<sup>3</sup> 30% zolu kwasu krzemowego.

Środki klarujące wprowadzano do poszczególnych partii wina w kolejności: bentonit, następnie chitozan, a na końcu zol kwasu krzemowego.

#### *Preparat Profloc w kombinacji z bentonitem i zolem kwasu krzemowego*

Klarowanie próbne oraz przygotowanie środków klarujących prowadzono podobnie, jak w przypadku stabilizacji chitozanem w kombinacji z bentonitem i zolem kwasu krzemowego. Stosowano następujące dawki preparatów w przeliczeniu na 1 dm<sup>3</sup> wina:

- wino białe: 10 cm<sup>3</sup> 10% bentonitu (1 g), 30 cm<sup>3</sup> 1% Profloc (0,3 g) oraz 3 cm<sup>3</sup> 30% zolu kwasu krzemowego;
- wino czerwone: 10 cm<sup>3</sup> 10% bentonitu (1 g), 30 cm<sup>3</sup> 1% Profloc (0,3 g) oraz 3 cm<sup>3</sup> 30% zolu kwasu krzemowego.

Środki klarujące wprowadzano do wina w kolejności: bentonit, chitozan, zol kwasu krzemowego.

#### *Żelatyna w kombinacji z bentonitem i zolem kwasu krzemowego*

Dobór dawki preparatów prowadzono jak w przypadku stabilizacji chitozanem w kombinacji z bentonitem i zolem kwasu krzemowego.

Bentonit i 3% roztwór zolu kwasu krzemowego przygotowano podobnie jak w przypadku stabilizacji chitozanem. Żelatynę rozpuszczano w wodzie destylowanej, w temp. 50°C. Do badań stosowano roztwór 1%. W przypadku wina czerwonego stosowano klarowanie tylko żelatyną i zolem kwasu krzemowego (bez bentonitu).

Stosowano następujące dawki środków klarujących w przeliczeniu na 1 dm<sup>3</sup>:

- wino białe: 10 cm<sup>3</sup> 10% bentonitu (1 g), 5 cm<sup>3</sup> 1 % żelatyny (0,05 g), 5 cm<sup>3</sup> 3% zolu kwasu krzemowego;
- wina czerwone: 65 cm<sup>3</sup> 1 % żelatyny (0,65 g), 13 cm<sup>3</sup> 3% zolu kwasu krzemowego.

Poszczególne środki wprowadzono do wina w kolejności: bentonit (wino białe), roztwór żelatyny i roztwór zolu kwasu krzemowego.

W każdej z metod stabilizacji, po 24 godz. od momentu przeprowadzenia klarowania wino filtrowano przez płytę filtracyjną AF-70 firmy Filtrox i poddawano analizie.

W poszczególnych winach (przed i po obróbce) oznaczano zawartość podstawowych składników (stosując powszechnie przyjętą metodykę), zawartość azotu ogółem metodą Kjeldahla oraz związków fenolowych zmodyfikowaną metodą kolorymetryczną Folin-Denisa [14]. Pomiaru barwy dokonywano w fotokolorymetrze Momcolor w świetle odbitym na białym tle.

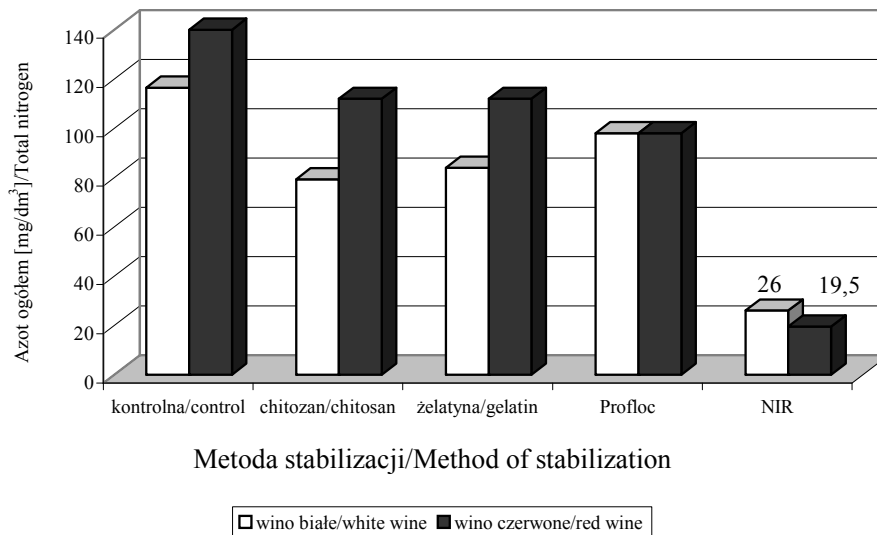
Analizę sensoryczną przeprowadzano zgodnie z zasadami analizy sensorycznej przez sześciuosobową fachową komisję, wykorzystując skalę pięciopunktową o 9 poziomach jakości. Ocenę ogólną obliczano jako średnią ważoną, stosując współczynniki ważkości: barwa – 1, zapach – 2, smak – 6.

Większość wyników poddano analizie statystycznej, stosując wieloczynnikową analizę wariancji przy poziomie istotności  $PI = 0,05$ , a najmniejszą istotną różnicę (NIR) wyliczano wg testu Tukey'a jako HSD. W przypadku, gdy wartość  $PI$  przekraczała założone 0,05 nie liczone NIR.

## Wyniki i dyskusja

W omówieniu wyników przyjęto skrócone określenia poszczególnych metod stabilizacji: chitozan w kombinacji z bentonitem i zolem kwasu krzemowego – „chitozan”, preparat Profloc w kombinacji z bentonitem i zolem kwasu krzemowego – „Profloc”, żelatyna w kombinacji z bentonitem i zolem kwasu krzemowego – „żelatyna”.

Wina czerwone przed procesem klarowania zawierały średnio 140 mg/dm<sup>3</sup> azotu ogółem. Stosowane metody stabilizacji spowodowały zmniejszenie jego zawartości: w przypadku preparatu Profloc – średnio o 42 mg/dm<sup>3</sup>, a w przypadku pozostałych metod o około 28 mg/dm<sup>3</sup> (NIR = 19,5). W winach białych, w których zawartość azotu przed stabilizacją wynosiła średnio 116 mg/dm<sup>3</sup>, Profloc nie spowodował istotnego zmniejszenia zawartości azotu. Natomiast po obróbce chitozaniem stwierdzono 79 mg/dm<sup>3</sup>, a po zastosowaniu żelatyny – 84 mg/dm<sup>3</sup> (NIR = 26) (rys. 1).



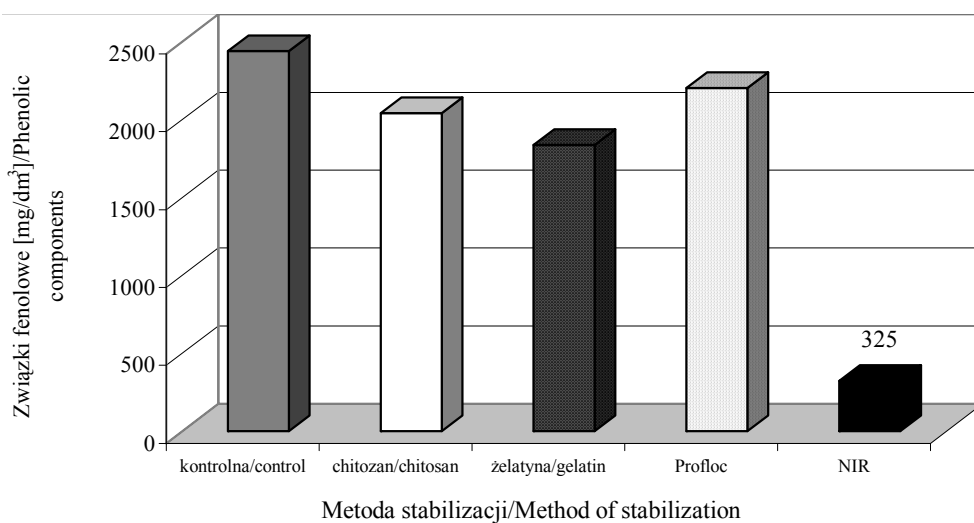
Rys. 1. Wpływ stabilizacji na zawartość azotu ogółem w winach (średnia z 3 serii).  
 Fig. 1. Influence of stabilization on total nitrogen content in wines (average of 3 series).

W winie czerwonym początkowa zawartość związków fenolowych wynosiła średnio  $2442 \text{ mg/dm}^3$ . Zastosowanie klarowania żelatyną, a także klarowania chitozaniem spowodowało zmniejszenie ich ilości średnio o  $602 \text{ mg/dm}^3$  (24%) i o  $398 \text{ mg/dm}^3$  (16%). W próbkach klarowanych preparatem Profloc zawartość związków fenolowych zmniejszyła się o  $206 \text{ mg/dm}^3$  (8,5%), jednak różnica ta zawierała się w granicy błędu (rys. 2).

Zawartość związków fenolowych w winach białych wynosiła przed klarowaniem średnio  $153 \text{ mg/dm}^3$ . W wyniku zastosowania badanych środków stabilizacyjnych uległa zmniejszeniu i kształtowała się na poziomie  $121\text{--}126 \text{ mg/dm}^3$  (rys. 3).

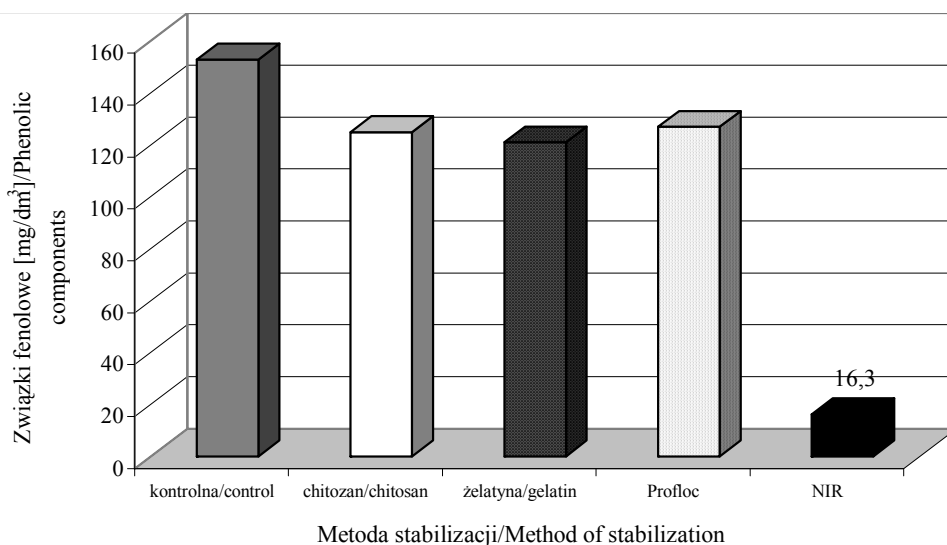
Wina białe zawierają znacznie mniej związków polifenolowych niż wina czerwone. Związane jest to ze składem owoców, a także procesem produkcji wina, podczas którego związki fenolowe wydobywane są ze skórek, nasion i tkanek [18].

Günther [5] przy zastosowaniu do klarowania żelatyny zaobserwował w sokach bogatych w garbniki i barwniki spadek zawartości związków polifenolowych o około 40%. Wzorek i Bielecka [18] prowadzili stabilizację win gronowych zawierających średnio  $325 \text{ mg/dm}^3$  polifenoli. Stwierdzili, że zastosowanie żelatyny powodowało adsorpcję polifenoli średnio o  $113 \text{ mg/dm}^3$ , a żelatyny w kombinacji z zolem kwasu krzemowego o  $111 \text{ mg/dm}^3$ . Spagna i wsp. [15] stwierdzili, że zastosowane do stabilizacji win gronowych preparaty chitozanu usuwają 29–33% polifenoli.



Rys. 2. Wpływ stabilizacji na zawartość związków fenolowych w winach czerwonych (średnia z 3 serii).

Fig. 2. Influence of stabilization on phenolic compounds content in red wines (average of 3 series).



Rys. 3. Wpływ stabilizacji na zawartość związków fenolowych w winach białych (średnia z 3 serii).

Fig. 3. Influence of stabilization on phenolic compounds content in white wines (average of 3 series).

Wina białe przed procesem klarowania charakteryzowały się kwasowością ogólną średnio 3,51 g/dm<sup>3</sup> i wartością pH 3,55. Zastosowane metody stabilizacji wpłynęły na obniżenie kwasowości ogólnej i wzrost wartości pH (tab. 1). Kwasowość ogólna kształtowała się na poziomie średnio ok. 3,1 g/dm<sup>3</sup>, a różnice występujące pomiędzy

metodami zawierały się w granicach błędu. Zastosowanie do stabilizacji chitozanu spowodowało wzrost wartości pH o 0,14. W przypadku zastosowania żelatyny wartość pH wzrosła o 0,12, a przy użyciu preparatu Profloc o 0,1 (NIR = 0,05).

W przypadku win czerwonych początkowa kwasowość ogólna wynosiła średnio 3,25 g/dm<sup>3</sup>, a wartość pH 3,99. Stabilizacja żelatyną spowodowała obniżenie kwasowości ogólnej do 2,72 g/dm<sup>3</sup>, chitozanem do 2,87 g/dm<sup>3</sup>, a preparatem Profloc do 2,82 g/dm<sup>3</sup>. W przypadku zastosowania preparatu Profloc stwierdzono wzrost wartości pH z 3,99 do 4,32. W pozostałych metodach różnice zawierały się w granicy błędu.

Należy zwrócić uwagę, że z chitozanem lub preparatem Profloc wprowadzano do wina niewielkie ilości kwasu cytrynowego stosowanego do rozpuszczania tych preparatów.

Wzorek i Bielecka [18] stwierdzili, że zastosowanie chitozanu niskolepkiego do stabilizacji gronowych win czerwonych w dawce 1 g/dm<sup>3</sup> (bez rozpuszczania) powoduje wzrost wartości pH z 3,7 do 3,8 i spadek kwasowości ogólnej z 6,0 g/dm<sup>3</sup> do 5,8 g/dm<sup>3</sup>. Zdaniem autorów zmiana pH i kwasowości ogólnej po obróbce chitozanem może być wynikiem wprowadzenia do wina wraz z preparatem jonów alkalicznych. Chitozan może zawierać domieszkę jonów wapnia, które pozostały po procesie technologicznym w wyniku obróbki szkieletów morskich organizmów.

Wpływ stosowanych metod stabilizacji na parametry barwy wina przedstawiono w tab. 1. W przypadku stabilizacji chitozanem, jak i żelatyną, w winie białym stwierdzono przesunięcie dominującej długości fali z 592 do 586 nm, czyli przesunięcie barwy w stronę żółtej, lecz zawierające się w zakresie barwy pomarańczowej. Natomiast w przypadku preparatu Profloc nie obserwowano zmian wartości dominującej długości fali. W wyniku zastosowania każdej z metod stabilizacji obserwowano nieznaczny wzrost jasności (średnio z 35 do 37) i nieznaczny spadek czystości pobudzenia.

W przypadku wina czerwonego stabilizacja żelatyną spowodowała przesunięcie dominującej długości fali z 494 nm do 610 nm. Odpowiada to przesunięciu barwy wina z czerwono-purpurowej do purpurowo-czerwonej i mogło być związane z powstałą opalizacją. Zaobserwowano w tym przypadku także wzrost jasności Y z 0,8 do 2,8 oraz wzrost czystości pobudzenia z 0,34 do 0,97. Stabilizacja preparatem Profloc oraz chitozanem nie wpłynęła na zmianę wartości dominującej długości fali. Spowodowała natomiast wzrost czystości pobudzenia z wartości 0,34 do 0,54 i 0,51, a w przypadku obróbki preparatem Profloc także wzrost jasności z 0,8 do 1,5. Wzorek i Bielecka [18] stwierdzili, że zastosowanie żelatyny i zolu kwasu krzemowego z żelatyną do stabilizacji czerwonego wina gronowego wpływa na rozjaśnienie barwy. W przypadku żelatyny wartość ta rosła średnio z Y = 2,29 w próbce kontrolnej do Y = 5,6 po obróbce, natomiast po zastosowaniu zolu kwasu krzemowego z żelatyną do Y = 5,09. Günther i Junker [6] zaobserwowali, że klarowanie win gronowych żelatyną z zolem kwasu krzemowego wraz z usuwaniem związków polifenolowych powoduje rozjaśnienie



barwy o około 25%. Pogorzelski i Czyżowska [10] uważają, że intensywność barwy oraz zmiany sensoryczne są związane z zawartością związków polifenolowych. Za najważniejsze czynniki mające wpływ na stabilność polifenolową win uznali pH i zawartość  $\text{SO}_2$ . Stwierdzili, że w winach wyleżakowanych barwa pochodzi głównie od produktów kondensacji garbników i barwników. Wzorek i Pogorzelski [19] poddają, że działanie żelatyny polega na łączeniu się z labilnymi frakcjami polifenoli, co prowadzi do ich wytrącania. Jednocześnie wytrącanie tych związków prowadzi do usunięcia brązowego odcienia barwy wywołanego utlenionymi frakcjami garbników i barwników.

W celu określenia czy stosowane preparaty nie powodują wprowadzania pierwiastków do wina wykonano oznaczenie zawartości wapnia, sodu, potasu i magnezu. W przypadku wina białego przeprowadzono trzy, zaś wina czerwonego jedną serię badań, a wyniki przedstawiono w tab. 2.

W winie białym istotne zmniejszenie zawartości wapnia stwierdzono tylko w przypadku stabilizacji preparatem Profloc. Ilość tego pierwiastka zmniejszyła się z  $59 \text{ mg/dm}^3$  do  $36 \text{ mg/dm}^3$  (NIR = 13). W przypadku zastosowania pozostałych środków stabilizujących nie stwierdzono istotnych różnic w zawartości wapnia. Zawartość magnezu po zastosowaniu wszystkich środków nieznacznie wzrosła. Zawartość potasu w próbce kontrolnej wynosiła  $596 \text{ mg/dm}^3$ . W winie stabilizowanym chitozanem, a także preparatem Profloc stwierdzono zmniejszenie zawartości potasu odpowiednio o  $91 \text{ mg/dm}^3$  i  $44 \text{ mg/dm}^3$ , natomiast obróbka żelatyną spowodowała wzrost tego pierwiastka o  $51,5 \text{ mg/dm}^3$ . Stosowane metody stabilizacji wpłynęły na wzrost zawartości sodu z  $32 \text{ mg/dm}^3$  w winie kontrolnym do  $52 \text{ mg/dm}^3$  w winie stabilizowanym preparatem Profloc, a także chitozanem oraz do  $39 \text{ mg/dm}^3$  w przypadku klarowania żelatyną (NIR = 6,5).

W winie czerwonym nastąpił wzrost zawartości wapnia przy zastosowaniu wszystkich metod. W przypadku zastosowania żelatyny obserwowano spadek zawartości magnezu, potasu i sodu w stosunku do próbki kontrolnej. Chitozan i preparat Profloc nie wpłynęły na zawartość magnezu, natomiast spowodowały niewielkie zmniejszenie zawartości potasu i nieznaczny wzrost ilości sodu. Badania wykonane zostały w jednej serii, dlatego analiza wyników może odnosić się tylko do przeprowadzonego doświadczenia.

Hashimoto i wsp. [7] wykazali, że zwiększone ilości potasu, magnezu i cynku wpływają na pogorszenie jakości sensorycznej gronowych win białych. Podobne wyniki uzyskali Correa i Polo [3] w przypadku potasu i wapnia, a Rodriguez i wsp. [11] podają, że magnez nadaje winu kwaskowy posmak.

Tabela 1

Wpływ stabilizacji na zawartość wybranych składników win (średnia z 3 serii).  
Influence of stabilization on selected wine components content (average of 3 series).

Metoda stabilizacji Method of stabilization	Kwasowość ogólna [g/dm <sup>3</sup> ] Total acidity	pH	Dominująca długość fali [λ <sub>0</sub> ] Dominant wavelength	Jasność [Y] Brightness	Czystość pobudzenia [P <sub>e</sub> ] Excitation purity	Ocena sensoryczna [punkty] Sensoric assessment	Ekstrakt ogólny [g/dm <sup>3</sup> ] Total extract	Etanol [% <sub>obj.</sub> ] Ethanol [% <sub>vol</sub> ]	Popiół [g/dm <sup>3</sup> ] Ash	Alkaliczność popiołu [cm <sup>3</sup> 0,1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / g popiołu] Alkalinity of ash
Wino białe / White wine										
kontrolna control	3,5	3,55	592	35	0,13	3,42	18,4	13,4	1,3	17,7
chitozan chitosan	3,1	3,69	586	37	0,11	3,92	17,7	11,9	1,3	19,8
żelatyna gelatin	3,1	3,67	587	37	0,12	3,56	18,0	12,0	1,4	19,0
Profloc	3,1	3,65	592	37	0,11	3,85	17,0	13,0	1,3	18,2
NIR	0,37	0,05	-	-	-	-	-	1,2	-	-
PI	-	-	-	-	-	0,9	1,0	-	0,9	0,6
Wino czerwone / Red wine										
kontrolna control	3,2	3,99	494	0,8	0,34	2,0	38,0	12,6	2,0	19,7
chitozan chitosan	2,9	4,00	493	1,0	0,51	2,0	37,7	11,5	2,0	24,4
żelatyna gelatin	2,7	4,10	610	2,8	0,97	1,87	37,4	11,1	1,9	20,6
Profloc	2,8	4,33	492	1,5	0,54	1,94	37,8	11,5	1,9	24,9
NIR	0,04	-	-	-	-	-	-	0,5	-	-
PI	-	0,05	-	-	-	0,1	0,3	-	0,1	0,4

Tabela 2

Zawartość wybranych pierwiastków w winach.  
Content of selected elements in wine.

Pierwiastki Elements		Wino białe / White wine				Wino czerwone / Red wine				
		Próba kontrolna Control [mg/dm <sup>3</sup> ]	Metoda stabilizacji Method of stabilization			NIR	Próba kontrolna Control [mg/dm <sup>3</sup> ]	Metoda stabilizacji / Method of stabilization		
			chitozan chitosan [mg/dm <sup>3</sup> ]	żelatyna gelatin [mg/dm <sup>3</sup> ]	Profloc [mg/dm <sup>3</sup> ]			chitozan chitosan [mg/dm <sup>3</sup> ]	żelatyna gelatin [mg/dm <sup>3</sup> ]	Profloc+ [mg/dm <sup>3</sup> ]
Ca	I	59,4	56,6	51,7	41,6	13	103	146	125	193
	II	58,5	45,3	49,5	30,8					
	III	59,1	52,1	43,2	38,0					
	śr.	59,0	51,0	48,0	36,0					
Mg	I	30,0	32,5	32,5	31,8	1,3	67	63	31	65
	II	29,8	33,1	31,2	32,8					
	III	30,1	31,9	32,4	32,1					
	śr.	30,0	32,5	32,0	32,0					
K	I	602	503	616	551	44	797	758	556	754
	II	591	510	680	554					
	III	599	495	657	550					
	śr.	596	505	648	552					
Na	I	32,4	48,1	39,1	50,7	6,5	86	95	57	103
	II	32,3	56,8	39,3	52,5					
	III	32,3	54,0	39,0	51,9					
	śr.	32,0	52,0	39,0	52,0					

Stosowane metody stabilizacji nieznacznie wpłynęły na poprawę oceny sensorycznej wina białego, jednak różnice nie były statystycznie istotne. W przypadku wina czerwonego po klarowaniu nie stwierdzono podwyższenia jego jakości (tab. 1).

Spagna i wsp. [15] podają, że wina gronowe stabilizowane przy użyciu preparatu Profloc charakteryzowały się wyższą jakością w porównaniu z winami klarowanymi PVPP.

W celu określenia wpływu stosowanych metod stabilizacji fizykochemicznej na badane wina przeprowadzono oznaczenia także innych składników. W badanych wi-

nach nie stwierdzono istotnych różnic w zawartości ekstraktu ogólnego, zawartości i alkaliczności popiołu. Stwierdzono natomiast niewielki spadek zawartości alkoholu, który wiązał się z rozcieńczeniem próbek wina dodanymi środkami stabilizacyjnymi rozpuszczanymi w roztworze wodnym.

### Wnioski

1. Możliwe jest wykorzystanie zarówno chitozanu w formie rozpuszczonej, jak i preparatu Profloc w kombinacji z bentonitem i zolem kwasu krzemowego do stabilizacji fizykochemicznej wina.
2. Przeprowadzanie stabilizacji jest utrudnione, ponieważ konieczny jest dobór dawek dla każdego zbiornika produkcyjnego oddzielnie. Ponadto istnieje możliwość przeklarowania chitozanem oraz konieczność utrzymywania roztworu chitozanu w temp. 80–90°C podczas dozowania.
3. Zastosowanie do klarowania żelatyny w kombinacji z bentonitem i zolem kwasu krzemowego w przypadku win białych dało podobne rezultaty, jak zastosowanie chitozanu w kombinacji z bentonitem i zolem kwasu krzemowego.

### Literatura

- [1] Begerow: Materiały firmy, 2002.
- [2] Bill R.: Analytische Aktualitäten bei Eiweiß. Trübungen. Zeitschr. Obst Weinbau, 1992, **128 (18)**, 478-481.
- [3] Correa Y., Pola M.c.: Tratamientos para la estabilizacion de los vinos frente a las precipitaciones tartaricas. Rev. Agrog. Technol. Aliment., 1990, **30**, 10-22.
- [4] Cordonnier R.: Étude des proteines et de substances azotec. Bulletin de L'O.I.V. 1966, **39**, 429, 1311- 1316.
- [5] Günther S.: Schönen von Fruchtsäften (3): Gelatineschönung. Flüss. Obst, 1994, **61 (12)**, 573-578.
- [6] Günther S., Junker R.: Schönen von Fruchtsäften (5): Zeitpunkt und Reinerfolge. Flüss. Obst, 1995, **62, (5)**, 207-209.
- [7] Hashimoto Y., Nomura T., Shipa K., Tanaka K.: Correlation between the contents of various constituents and the grade in quality assessments of wine. J. Instit. Enol. Viticul. Yamanashi Univ., 1980, **47**, 102-108.
- [8] Onsøyen E., Skaugrud Ø.: Metal recovery using chitosan. J. Chem. Technol. Biotechnol., 1990, **49**, 395-404.
- [9] PN-89/A-86850. Surowce i przetwory z ryb i innych zwierząt wodnych. Chitozan.
- [10] Pogorzelski E., Czyżowska A.: Adsorpcja polifenoli w procesie klarowania moszczów, win oraz napojów winopodobnych za pomocą wybranych bentonitów. Przem. Ferm. Owoc. Warz., 2000, **44**, (5), 29-31.
- [11] Rodriguez M.S., Sotro G., Segovia G.A.: Influence of decantation of viura must on the cation content. Evolution during wine fermentation and stabilization. Food Res. Inter., 1999, **32 (10)**, 683-689.
- [12] Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 4 lutego 2003 w sprawie szczególnych rodzajów fermentowanych napojów winiarskich oraz szczególnych wymagań organoleptycznych, fizykochemicznych i chemicznych dla tych napojów (Dz. U. 2003 r. Nr 25, poz 233).

- [13] Siebert K. J.: Formation of protein – polyphenol phase in beverages. *J. Agric. Food Chem.*, 1996, **44** (8), 1997-2005.
- [14] Sigelton V.L., Orthofer R., Lamuela-Rarentos R.M.: Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocaltau reagent. *Methods in Enzymology*, 1999, **299**, 152-178.
- [15] Spagna G., Pifferi P.G., Rangoni C., Mattivi F., Nicoloni G., Palmonari R.: The stabilization of white wines by adsorption of phenolic compounds on chitin and chitosan. *Food Res. Inter.*, 1996, **29**, 3-4, 241-248.
- [16] Tsigos I., Martinou A., Kafetzopoulos D., Bouriotis V.: Chitin deacetylases; new versatile tools in biotechnology. *Trends Biotechnol.*, 2000, **18** (7), 3105-3120.
- [17] Wojtasz-Pająk A.: Ocena przydatności pancerzy krewetek, krabów oraz płytek mątw do produkcji chityny i jej pochodnych. III Sympozjum „Chityna/Chitozan”, Morski Instytut Rybacki, Gdynia 1992.
- [18] Wzorek W., Bielecka K.: Wpływ wybranych środków na stabilizację polifenolową czerwonego wina gronowego. *Przem. Ferm. Owoc. Warz.*, 1998, **42** (6), 24-28.
- [19] Wzorek W., Pogorzelski E.: Technologia winiarstwa owocowego i gronowego. SIGMA – NOT, Warszawa 1998.

#### AN ATTEMPT TO APPLY CHITOSAN IN A DISSOLVED FORM TO STABILIZE WINES

##### S u m m a r y

The objective of this paper was to investigate a possibility of applying chitosan in a dissolved form to stabilize wines, and to determine effects of stabilization methods applied on the content of selected components of wines. Red chokeberry and white apple wines from the Polish wineries were used in the experiments. A low-viscous chitosan and a chitosan in the form of a Profloc preparation (product of a Begerow company) were used as fining agents. Gelatine, widely used in wine technology, was also utilized for comparison. The adsorbents were applied in combination with bentonite and soliquid silicic acid. In all the methods utilized, doses of fining substances applied were determined on the basis of test fining procedures. Three series of experiments were conducted. In the wines analysed, substances applied caused a decrease in the contents of phenolic compounds, alcohol, and total nitrogen; they also produced a slight increase in the pH value, and a slight decrease in the total acidity, and in the content of elements. No statistically significant changes were stated in the content of total extract, nor in the amounts of ash and its alkalinity; the sensory assessment results did not differ statistically significantly. It was found that the dissolved chitosan, in combination with bentonite and soliquid silicic acid, can be used as a fining agent, and it can replace gelatine while stabilizing wines. The fact that it is necessary to choose individual doses for each container make it difficult to carry out the entire stabilization process.

**Key words:** wine, fining, methods of stabilization, chitosan. ☒