

Zabránenie zákalom vo víne, ktoré sú spôsobené železom a ostatnými kovmi

JÁN FARKAŠ, ERNEST FIALA,
Pokusné pracovisko Vínovárodov, Modra

663.258:546.72

V súčasnej dobe žiadajú si konzumenti prevažne vína mladé, svieže s odrodovým charakterom a chuťovo vyrovnané. Tento fakt postavil naše vinárstvo pred radu veľkých problémov. Najväčším problémom je tu udržanie čírosti, stabilita vína vo fľašiach aspoň po dobu 6 mesiacov, s plným zachovaním jeho kvality.

Doterajšie spôsoby čerenia, na zabránenie zákalov, nie sú po každej stránke vyhovujúce, a to najmä pri odstraňovaní železa a ostatných katióntov z vína. Preto sa hľadajú vhodnejšie spôsoby na zabránenie železitým zákalom vo fľašom víne.

Železo a ostatné katiónty sú prirodzenou zložkou vína a dostávajú sa tam z pôdy vinohradu. Majú dôležitú úlohu pri zrení hrozna. Spracovaním dostanú sa i do muštu.

Vo víne sa nachádzajú jednak vo forme voľných iónov a tiež vo forme rozpustných komplexných zlúčenín. Všetky tieto kovy a najmä železo sú veľmi citlivé na okysličovanie. Napr. Fe^{2+} sa pri styku so vzduchom mení na Fe^{3+} , čím sa môžu tvoriť koloidné zákal. Okysličením a vyzrážaním železa s trieslovinami sa tvorí čierny zákal. Biely zákal je spôsobený fosforečnanom železitým. Pri redukčných podmienkach tvorí meď vo víne siričokmeďný, ktorý je v koloidnom stave a tiež spôsobuje zákal. Okrem týchto zákalov vo víne sa vyskytujú zákal zapríčinené ostatnými katióntami, ktoré sú buďto prirodzenou zložkou vína, alebo sa tam dostanú pri manipulácii z nevhodných kovových nádob lebo potrubia.

Vysvetlenie kovových zákalov nie je však tak jednoduché.

Tvorba čierneho zákalu je podmienená vysokým obsahom trieslovín, zvlášť pri nízkej acidite vína. Okysličením dvojmocného železa vznikne železo trojmocné, ktoré sa zlúči s trieslovinami na trieslan železitý, tvoriaci modrú až čiernu zrazeninu.

Biely zákal vzniká oxydáciou soli kyseliny fosforečnej s dvojmocným železom, pričom vzniknú podvojné soli fosforečnanu železnato-železitého alebo fosforečnan železitý. Podmienkou pre vznik zákalu je vyšší obsah železa ako 4 mg v 1 vína, okysličovanie, vysoký obsah alkoholu a nízka acidita vína. Biely zákal vo fľašiach niekedy zmizne účinkom slnečného svetla bez prístupu vzduchu. Vzniklou redukciou mení sa nerozpustný fosforečnan železitý na rozpustný fosforečnan železnatý. Tento stav však nie je trvalý a najmä, keď je víno v tmavejšej miestnosti, vznikne opäť oxydácia fosforečnanu železnatého na nerozpustný fosforečnan železitý.

Meďnému zákalu podliehajú najčastejšie vína dlhší čas udržiavané pri vyššej teplote, bez prístupu vzduchu, a obsahujú väčšie množstvo voľnej kyseliny siričitej a medi. Ďalej sa tvoria meďné zákal v súvislosti s koaguláciou proteidov. Pri meďnom zákale vznikne koloidný siričokmeďný, ktorý je závislý na zrážaní s malým množstvom proteidov. Meďnému zákalu sa predíde odstránením proteidov prídavným ochranným koloidom a prevzdušnením vína.

Kovové zákal vo víne môžu vzniknúť tiež používaním nevhodných nádob z hliníku, cínu a podobne. Kyseliny vo víne rozpúšťajú tieto kovy, pridávajú vínu nepríjemnú chuť a môžu spôsobiť i zákal.

V minulosti sa uvedené zákal vyskytovali zriedkavo, pretože sa pri oberaní a spracovaní hrozna používalo výlučne drevené nádoby a víno sa školoilo niekoľko rokov v sudoch, takže sa vyzrážali všetky látky, ktoré mohli spôsobiť zákal po naflašovaní vína.

V súčasnej dobe sa spracovanie hrozna, ošetrovanie a školenie vína podstatne zmenilo, pretože sú všeobecne obľúbené mladé vína a prevláda názor, že dlhým ležaním v sudoch stráca víno postupne na svojej kvalite.

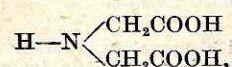
Terajšie vína majú obyčajne vyšší obsah železa, pretože niekde sa hrozno oberá do kovových nádob a spracováva na elektrických kontinuálnych lisoch, pričom je stále v styku s kovmi. Vyšší obsah železa pôsobí vo víne ťažkosť pri fľašovaní mladého vína, kde je vylúčená možnosť prirodzeného vyzrážania prebytočných koloidov. Prirodzené vyzrážanie sa v súčasnej dobe nahrádza rôznymi rýchlymi metódami odstraňujúcimi železo z vína. Najznámejšia a najpoužívanejšia metóda je tzv. modré černenie pomocou ferrokyanidu draselného. Po pridaní ferrokyanidu draselného dochádza k chemickým reakciám soli železa a ostatných katióntov. So železom dáva ferrokyanid modrú zrazeninu tzv. berlinskú modrú. Meď dáva s ferrokyanidom hnedú zrazeninu a zinok bielu. Koloidné častice sa zrážaním zväčšujú, zvyšujú svoju váhu, rýchlejšie padajú na dno, čím vzniká čerenie vína. Ferrokyanid draselný dokonale vyzráža železo a ostatné katiónty z vína, takže sa už z tejto príčiny nemôže vytvoriť zákal.

V mnohých vinárskych zemiach nie je povolené čerenie ferrokyanidom draselným, je len trpené pod prísny dozorom, pretože pri čerení sa v kyselom prostredí z ferrokyanidu uvoľní prudko jedovatý kyanovodík. Preto sa ponecháva v 1 vína 3—4 mg železa.

V Nemecku sa pokúšali nahradiť ferrokyanid draselný aferinom podľa metódy *Henniga*. Aferin je inozit — tetrakalciumtetrafosfát. Vyrába sa z pšeničných otrúb. Metóda je založená na princípe meničov iónov, a to Ca vymieňa Fe. Priemerná dávka na 1 hl je 20 g. Táto metóda sa v praxi neujala, lebo vymieňa iba Fe trojmocné a na Fe dvojmocné nereaguje. Taktiež nepôsobí na Cu, Zn a iné katiónty.

Doterajšie metódy školenia mladého vína sú nedostačujúce, pretože sa stále vyskytujú rôzne druhy zákalov vo vyššom víne vo fľašiach. Pokusné pracovisko Malokarpatských vinárskych závodov v Modre sa intenzívne zaoberalo problematikou zákalov vín. Po rôznych laboratórnych a poloprevádzkových pokusoch boli vypracované metódy na predchádzanie bielkovitých zákalov [1] a zákalov, ktoré sú spôsobené katióntami, použitím komplexonu Chelatonu III.

Komplexónmi nazýva sa skupina α -aminokyselín, ktorá má aspoň jednu karboxymethylovú skupinu na dusíku. Z týchto aminopolýkarbonových kyselín je najjednoduchšia kyselina iminodioctová:

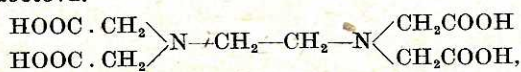


od ktorej sa dajú odvodiť ostatné komplexóny: ky-

selina nitrilotrioctová, ethylendiamintetraoctová, feniliminodiocetová a iné.

Tieto kyseliny tvoria s rôznymi kationtami veľmi stabilné komplexy, preto dostali aj meno komplexóny.¹⁾

Na maskovanie železa a ostatných kationtov vo víne dá sa s výhodou použiť kyselina ethylendiamintetraoctová.



ktorá sa však používa v dvojsodnej soli, ako ethylendiamintetraoctan dvojsodný: $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Touto metódou čerené víno je hodnotnejšie, pretože železo a ostatné kationty sa z vína nevyzrážajú ale zostanú v roztoku maskované. Charakter a harmonickosť vína sa po pridaní komplexónu vôbec neporuší a nezmení, pričom je komplexón zdravotne úplne nezávadný.

Zisťovanie čistoty komplexónu

Pred použitím komplexónu je nutné zistiť jeho akosť — čistotu. Je to nutné preto, že komplexón III môže obsahovať alkalické soli, ktoré nie sú viazané na kyselinu ethylendiamintetraoctovú, čím by sa zvýšila spotreba komplexónu.

Akosť sa môže kontrolovať viacerými spôsobmi. My sme ju kontrolovali síranom nikelnatým na princípe, že komplexón sa viaže s nikelnatou solou ako NiY^- . Do roztoku komplexónu sa pridá určené množstvo nikelnatej soli s malým prebytkom. Volný nikel sa vyzráža ako hydroxyd a po rozpustení sa stanoví diacetyldioxyd.

Maskovanie železa a ostatných kationtov vo víne

Teoreticky gram-anión komplexónu viaže gram-katión Fe, bez ohľadu na mocnosť železa. Nakoľko sa však vo víne nachádzajú okrem železa aj iné kationty ako Ca, Mg, Cu, ktoré sa tiež viažu s komplexónom, je spotreba komplexónu vyššia. Keby sa viazalo len Fe, bol by teoretický pomer medzi železom a komplexónom 1 : 6,66. Okrem toho na chelatizujúcu silu pridaného komplexónu má veľký vplyv skutočnosť, že kovy sa vo víne nachádzajú jednak vo voľných iónoch a jednak v komplexoch s organickými kyselinami.

Dôkaz: Do 1000 ml destilovanej vody pridá sa 10 mg Fe^{2+} iónov a 10 mg Fe^{3+} iónov. Na prípravu roztoku sa použije chemicky čistý $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$. Teoreticky je treba na maskovanie $20 \times 6,66 = 133,2$ mg komplexónu III. Po pridaní tohto množstva komplexónu III k uvedenému roztoku nevznikla už žiadna reakcia na železo obvyklými reagentami, ferrokyanidom draselným ani ferrikyanidom draselným a ani thiokyanátom.

Pomery jednotlivých kationtov vo víne sú rozdielne. Klasickou metódou previedli sme početné rozborov obsahu popola vo vínach modranskej oblasti. Obsah popola vo víne kolíše medzi 1,6–2 g na l. Z toho je vápnika 70–126 mg/l, železa medzi 4,5 až 10 mg/l, draslíka medzi 350–550 mg/l. Z týchto kationtov je obsah draslíka nerozhodujúci, pretože s komplexónom III sa neviaže. Nakoľko obsah kationtov je v jednotlivých vínach rozdielny, je treba stanoviť potrebné množstvo komplexónu Chelatónu III v každom prípade zvlášť.

¹⁾ Komplexónami ich nazval švajčiarsky prof. Schwarzenbach, ktorý ich pripravil na základe teoretických výpočtov. Najmä komplexón III sa rýchle rozšíril a uplatnil hlavne v lekárskej vede a chemickom priemysle.

Metóda pre určovanie dávok

V prvom rade sa pripraví skúmavka a síce 100 mg komplexónu III sa rozpustí a doplní na 100 ml destilovanej vody. Do skúmaviek sa odmeria presne po 10 ml vína a z pripraveného roztoku sa do vína pridávajú s mikrobyretou nasledovné dávky:

Skúmavka	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Dávky v ml	0,19	0,38	0,57	0,76	0,95	1,14	1,33	1,52	1,71	1,90

Po pridaní dávok komplexónu sa víno v skúmavkách dokonale zamieša. Ako reagenčné činidlo pridá sa do každej skúmavky 1 ml 0,5 % roztoku ferrokyanidu draselného a opäť sa dobre zamieša a ponechá približne 1 hod stáť. V tých skúmavkách, v ktorých ešte železo nie je maskované, sa víno zfarbuje do modra, kým farba vína v ostatných skúmavkách, ktorých obsah kationtov je už viazaný, zostane nezmenená. Potrebné množstvo komplexónu III sa v praxi vypočíta nasledovne:

Napr. v skúmavke 3 sa víno ešte zfarbilo do modra, kým v skúmavke 4 zostala farba nezmenená. Nakoľko skúmavka 4 obsahuje v 10 ml vína 0,76 ml komplexónu III, potrebuje sa pre 100 l uvedeného vína 7,6 g komplexónu.

Na základe výpočtu podľa uvedenej metódy komplexón III rozpustí sa v menšom množstve vína a po rozpustení pridá sa do celého množstva určeného na čerenie. Za 24 hod môže sa víno filtrovať a fľašovať. Maskovanie nastane hneď po pridaní komplexónu.

Orientačný pokus pri umelom zvýšení Fe vo víne:

Biele víno s obsahom 5,75 mg/l Fe stanovené jódometricky, spotrebovalo na maskovanie 50 mg/l komplexónu III. Pri tomto množstve už víno nedalo žiadnu reakciu na železo. K vínu bol pridaný 1 g čistých železných pilín. Po 8 hod zvýšil sa obsah Fe na 148,6 mg/l podľa jódometrického stanovenia. Na maskovanie železa bolo použité 1398,6 mg/l komplexónu III, teda 9,42 násobne. Aj v tomto extrémnom prípade vytvoril sa pevný a stály komplex.

Poloprevádzkové pokusy a stanovenie stálosti vytvoreného komplexu

Pokus zo dňa 13. III. 1955: Biele víno, zmes veltlínu v množstve 155 l, s obsahom 6 mg/l Fe.

K vytvoreniu stabilného komplexu bolo treba 9,5 násobné množstvo komplexónu III, t. j. 57 mg/l. Na 155 l bolo použité 8,83 g. Toto množstvo komplexónu III bolo rozpustené v 200 ml vína a po rozpustení pridané za stáleho miešania k celému množstvu vína. Uvedené víno bolo hneď po 2 hod kontrolované a neukázalo obvyklými reagentami žiadnu reakciu na Fe. Stálosť bola do 18. 7. 1955 týždenne kontrolovaná a po tomto čase mesačne, naposledy 30. 10. 1955. Komplex je stále pevný a víno nedáva žiadnu reakciu na železo. Subjektívne posudzovanie paralelnými vzorkami vína, bez komplexónu, neukázalo zmenenú akosť.

Pokus zo dňa 17. V. 1955. Zmes bieleho vína 1 b triedy 530 l, s obsahom 6,5 mg/l Fe:

Pokus ukázal, že spotreba komplexónu III je 60 mg/l, t. j. na 530 l 31,8 g. Toto množstvo komplexónu III bolo rozpustené v 1 l toho istého vína a inak sa pokračovalo ako pri predešlom pokuse. Víno sa filtrovalo kremelinou. Posledná skúška na stálosť komplexu bola 30. 10. 1955. Víno je úplne čiré — iskrivé a podľa subjektívneho posudku s tým

samým vínom bez komplexónu, neukázalo zmenenú akosť.

Bolo prevedených viac orientačných pokusov, pri ktorých sa sledovala stálosť vytvoreného komplexu.

Vína boli naľahšované a uložené

1. pri normálnej teplote,
2. pri zvýšenej teplote do 40 °C,
3. pri nízkej teplote do 2 °C,
4. na slnku,
5. v tmavej miestnosti.

Aj pri týchto rozdielnych podmienkach bol vytvorený komplex stabilný a vôbec sa nerozložil.

Ďalší pokus bol urobený s presírením vína na 200 mg/l SO₂. Ani v tomto prípade sa komplexón neuvolnil.

Pre porovnanie s doterajšími metódami bol urobený prevádzkový pokus s 1 vagónom tohto vína. Z toho 5000 l bolo čerené obvyklými doterajšími metódami a 5200 l bolo čerené navrhovanými metódami, pomocou bentonitu a komplexónu.

1. Čerenie 5000 l vína previedla prevádzkareň, pomocou taninu, želatiny a ferrokyanidu draselného, obvyklým spôsobom s filtráciou cez azbestocelulózové vložky. Víno bolo naľahšované a dodané pre konzum.

2. Čerenie 5200 l vína v sude č. 49 previedlo pokusné pracovisko, a to za použitia bentonitu a komplexónu, s filtráciou cez kremelinu.

Postup práce:

Dňa 13. 9. 1955 sa z celého množstva vína odobrálo 120 l a rozmiešalo sa v ňom 6 kg bentonitu. Miešalo sa pomocou dávkovacieho zariadenia. Na druhý deň 14. 9. bola bentonitová suspenzia pridaná do celého množstva vína, kde sa dokonale rozmiešala.

20. 9. 1955 bol pridaný k vínu komplexón III, a to 300 g, rozpustený v 10 l vína a pridaný do celého množstva za dôkladného miešania.

V ten istý deň filtrovalo sa kremelinou, pomocou dávkovacieho zariadenia a víno bolo naľahšované a dodané pre konzum. Pred filtráciou bola odobratá i vzorka a urobený tepelný test na bielkoviny a reakcia na železo. Výsledok bol negatívny.

Z obidvoch pokusov bolo ponechané po 20 l fľa-

šiach ako kontrolné vzorky, aby sa víno mohlo dlhšiu dobu sledovať.

Vyhodnotenie:

1. Víno čerené doterajšími metódami, pomocou taninu, želatiny a ferrokyanidu draselného sa za mesiac zakalilo. Kontrolné vzorky boli dôkladne preskúmané, pričom sa zistilo, že víno má mandľovú príchuť a na dne usadeninu, ktorá pohybom prechádza v zákal. Zákal je bielkovitého pôvodu, ale usadenina dala veľkú reakciu tiež na železo. Mikroskopickou skúškou boli v usadenine zistené nepravé kvasinky *Toruly*, ktoré vytvorili tukové guľičky.

2. To isté víno čerené bentonitom, s použitím komplexónu, Chelatónu III a filtrované kremelinou je číre a bez cudzej príchuti. Vytvorený komplex katióntov s Chelatónom III je stabilný a víno zostáva číre i pri zmene teploty.

Záver

Podľa údajov *Kruma* a *Fellersa* (Anonymous 1952), ktorí skúšali toxicitosť komplexónu III na myšiach pri akútnom a chronickom používaní, neboli zistené žiadne toxické účinky ani pri dávkach 4 g na 1 kg telesnej váhy podávaných ústami, ba ani pri krmení, keď sa k základnej krmnej dávke pridá 0,5 % komplexónu III.

Podľa našich pokusov postačí na priemerné víno z Malokarpatskej oblasti na 1 l vína 0,06 g komplexónu III. Je to tak minimálne množstvo, že priemerný človek by mohol bez obáv vypíť každých 8 hod cca 5–6000 l vína a ešte by komplexón nebol toxický. Tento abstraktný, v praxi vôbec nemožný príklad sa udáva k vôli prehľadu, že ani jednorázová veľká dávka, ani chronologicky požívané malé dávky komplexónu III v potravinách, nie sú zdravotne závažné.

Literatura

- [1] Farkaš J., Fiala E.: Odstránenie bielkovitých koloidných zákalov vo víne, Kvasný průmysl 2 (1956), č. 5, 109.
- [2] Vogt E.: Weinchemie und Weinanalyse, 1953.
- [3] Příbil R.: Komplexony v chemické analýze.
- [4] Hulač V.: Příručka sklepního hospodářství.
- [5] Neoral K., Blaha J.: Nemoci a vady rékových vín.
- [6] Harsányi G.: Új anyag az ember szolgálatában (Nová hmota v službách ľudstva), Élet és tudomány (1955), č. 1, 26.