

# Stanovenie prchavých kyselín vo vínach, muštach a alkoholických nápojoch celosklenenou aparátúrou

A. NAVARA, L. LAHO, J. ČEPEC, J. VESELSKÝ

Výskumný ústav pre vinohradníctvo a vinárstvo, Bratislava

663.3 : 545.215

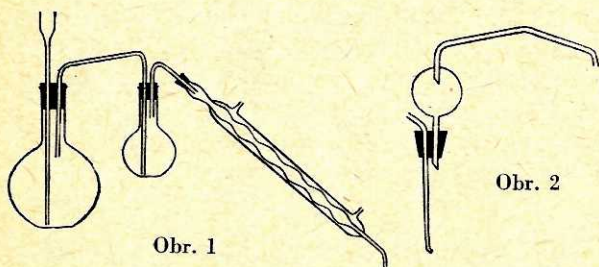
Kyslosť vína tvoria v prevažnej miere organické kyseliny, ktoré z hľadiska technologickej kontroly kvality vína delíme na prchavé a neprchavé. Z prchavých kyselín vo vínach prevláda kyselina octová. V menších množstvách sú zastúpené kyselina mravčia, propionová, mliečna, máselná a v stopách sú aj vyššie mastné kyseliny. Prchavé kyseliny nachádzajúce sa vo víne sa tvoria už počas zrenia hrozna a ďalej v priebehu alkoholického kvasenia. Zvyšovanie obsahu kyseliny octovej behom ďalšieho vývoja vína nastáva hlavne oxydáciou etanolu, spôsobenou činnosťou baktérií octového kvasenia.

V menšom množstve a s menšou prchavosťou je kyselina mliečna, ktorá vzniká hlavne pri biologickom odbúravaní neprchavých kyselín, najmä kyseliny jablčnej. Kyselina mravčia sa tvorí prevažne odbúraním aminokyselín najmä leucínu podľa *Ehrlicha*. Vyššie mastné kyseliny sa tvoria pri alkoholickom kvasení pravdepodobne oxydáciou príslušných aldehydov aminokyselín.

Množstvo prchavých kyselín v bielych, zdravých vínach sa pohybuje od 0,15 do 0,80 g/l. U červených vín býva obsah prchavých kyselín vždy vyšší, čo vyplýva z technologického spracovania. Obsah kyseliny octovej závisí tiež od množstva cukru v mušte, kmeňa vínnych kvasiniek, teploty, pri ktorej kvasenie prebieha atď.

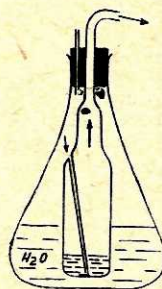
ČSSN dovoľuje u bielych vín maximálne 1,2 g/l prchavých kyselín a u červených vín 1,4 g/l. Vína s vyšším obsahom prchavých kyselín ako dovoľuje ČSSN sú konzumu neschopné. Preto stanovenie prchavých kyselín je zahrnuté do kompletného chemického rozboru vín, nakoľko výsledok tohto rozboru je dôležité kontrolné kritérium. Princíp stanovenia prchavých kyselín záleží v ich oddelení od neprchavých kyselín prúdom vodnej pary. Pôsobením vodnej pary a prchavých kyselín vo zmesi je výsledný bod varu tejto zmesi vždy nižší než bod varu samotnej vody za tlaku, pri ktorom sa destilácia prevádza. Získaný destilát sa titruje roztokom líhu so známou normalitou na farebný indikátor (fenolftaleín). V tom prípade, ak víno obsahuje väčšie množstvo kyseliny siričitej, ktorá tiež prechádza do destilátu, je potrebné po stanovení prchavých kyselín stanoviť titračne jódovým obsah kyseliny siričitej a odpočítať ju od prchavých kyselín.

Na stanovenie prchavých kyselín boli vypracované viaceré metodiky, ktoré pracujú s rôznou presnosťou a rýchlosťou. Základným predpokladom stanovenia je, aby počas destilácie neprechádzali žiadne neprchavé zložky do destilátu. Obyčajne sa stáva, že pri rozbere vín bohatých na bielkoviny a u vín kálnych nastáva silné penenie, pričom peny prechádzajú do destilátu, strhávajú na svojom povrchu neprchavé kyseliny, čo samozrejme skres-

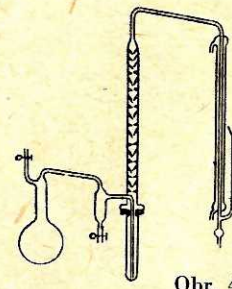


Obr. 1. Destilačná aparátúra na stanovenie prchavých kyselín podľa Blareza

Obr. 2. Destilačný nástavec podľa Heideho



Obr. 3. Destilačná aparátúra podľa Gazzennave-Ferre



Obr. 4. Destilačná aparátúra na stanovenie prchavých kyselín podľa Joulmesa



luje výsledky. Mnohí autori [3, 4, 5, 6, 11, 13] v snahe urýchliť a spresniť tento typ destilácie prchavých kyselín skonštruovali rôzne typy aparátúr na ich stanovenie.

Zo starších typov používaných aparátúr je aparátúra podľa *Blareza* (obr. 1). Na urýchlenie a spresnenie stanovenia navrhol *Heide* na aparátúru destilačný nástavec, ktorý zabráňuje unikaniu peny do destilátu (obr. 2). Takto upravená aparátúra sa dodnes používa v našich i zahraničných laboratóriách na stanovenie prchavých kyselín aj v ostatných odvetviach potravinárskeho priemyslu. Na stanovenie sa používa 50 ml vína a na titráciu destilátu sa používa roztok N/10 KOH. Ekvivalentný bod sa stanovuje na farebný indikátor fenolftaleín.

Novú koncepciu priniesla aparátúra *Pozzi-Escota* a aparátúra podľa *Cazzenave-Ferre* (obr. 3). Oba typy sú omnoho jednoduchšie a môžu sa použiť na semimikrostanovenie prchavých kyselín vo víne, mušte a ostatných alkoholických nápojoch. Treba však pripomenúť, že sa destiluje pomaly, aby peny neprechádzali do destilátu u kvapalín, ktoré spravidla penia.

Tento nedostatok riešil *Joulmes* zaradením rektifikačnej kolony na destilačnú nádobku, z ktorej sa peny zachytávajú na sklenených trnoch, poprípade diskovitej výplne kolony. Upravená *Joulmova* aparátúra (obr. 4) umožňuje rýchle stanovenie prchavých kyselín. Aparátúra však je pomerne zložitá a pre malé prevádzkové laboratória menej vhodná.

V našej vinárskej praxi je veľmi dôležitá kontrola obsahu prchavých kyselín aj u menších vinárskych, poprípade vinohradníckych podnikov, ktoré vzhľadom na technologickú kontrolu majú prevádzkové laboratória malé, alebo ich vôbec nemajú. Z tohto hľadiska vychádzajúc zostrojili sme aparátúru na stanovenie prchavých kyselín jednoduchú, ktorú by bolo možné vyrábať sériovo z normalizovaného laboratorného skla.

### Popis aparátúry

Aparátúra (obr. 5) sa skladá:

1. z varnej banky 500 ml s normalizovaným zábrusom NZ/45-(B), ktorá má funkciu ako vyvíjač pary;

2. z destilačnej valcovitej nádoby (O) opatrenej normalizovaným zábrusom NZ/18, v ktorej je zatavená sklenená parovodná trubička (I). Po stenách destilačnej nádoby sú sklenené trny na zachytávanie peny;

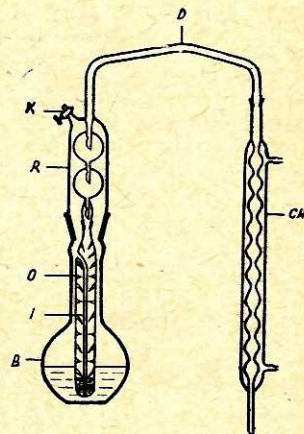
3. z destilačného nástavca (R) na zachytávanie peny, ktorý sa skladá z dvoch guľovitých destilačných prestupníkov a z regulačného kohútika K na regulovanie tlaku pary;

4. z prestupníka (D);

5. z chladiča (CH);

6. zo signalizačného zariadenia;

7. z odmernej banky na zachytávanie destilátu.



Obr. 5. Nová celosklenená aparátúra na stanovenie prchavých kyselín podľa autorov

### Popis pracovného postupu

Do varnej banky (B) sa naleje zneutralizovaná destilovaná voda (asi 250 ml) a pridá niekoľko varných kamienkov. Do destilačnej nádoby (O) sa napipetuje (5, 10, 20 ml vína, z ktorého bol vytrepaný kyslíčnik uhličitý). Nádobka (O) sa nasadí na destilačný nástavec (R), regulačný kohútik (K) sa otvorí a celé sa vsadí do varnej banky (B). Na destilačnú aparátúru sa nasadí chladič (CH) a zahrieva sa. Pod chladič sa vsunie odmerná banka a zapojí sa signalizačné zariadenie. Keď začne z kohútika (K) unikať para, pomaly sa uzatvára tak, aby penenie v banke (O) sa ustálilo. Potom sa kohútik uzavrie úplne. Destilát 50 až 60 ml sa neutralizuje N/50 KOH na fenolftaleín.

### Výpočet

Keď bolo do práce vzaté 10 ml vína a pri neutralizácii prchavých kyselín v destiláte bolo spotre-

Tabulka 1.

Por. číslo odobere- ného destilátu	Množstvo destilátu	Titroval pracovník A				Titroval pracovník B			
		aparátúra 1		aparátúra 2		aparátúra 1		aparátúra 2	
		ml N/50	g/l	ml N/50	g/l	ml N/50	g/l	ml N/50	g/l
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	10	2,2	0,264	2,1	0,252	2,1	0,252	2,1	0,252
2	10	1,1	0,132	1,0	0,120	1,1	0,132	1,0	0,120
3	10	0,6	0,072	0,5	0,062	0,5	0,062	0,5	0,062
4	10	0,2	0,024	0,3	0,036	0,3	0,036	0,3	0,036
5	10	0,15	0,018	0,1	0,012	0,15	0,018	0,1	0,012
6	10	0,1	0,012	0,1	0,012	0,1	0,012	0,1	0,012
7	10	0,1	0,012	0,1	0,012	0,1	0,012	0,1	0,012
8	10	0,1	0,012	0,1	0,012	0,1	0,012	0,1	0,012
9	10	0,1	0,012	0,1	0,012	0,1	0,012	0,1	0,012
10	10	0,1	0,012	0,1	0,012	0,1	0,012	0,1	0,012
	50 ml destil.	4,25	0,510	4,0	0,482	4,15	0,500	4,0	0,482
	100 ml destil.	4,75	0,570	4,5	0,542	4,65	0,560	4,5	0,542



bované  $a$  ml N/50 KOH bude množstvo g/l kyselín prepočítané na kyselinu octovú  $x$ :

$$x = 0,12 \cdot a$$

V certifikátoch o chemickom rozboře vína sa prchavé kyseliny vyjadrujú v g/l ako kyselina octová a výsledok je vždy na 2 desatinné miesta.

Vplyv kyseliny siričitej na stanovenie prchavých kyselín vo vínach silne zasírených je značný a preto je potrebné previesť korekciu. Z 10 ml vína bolo v prúde vodnej pary oddestilované asi 50 ml destilátu a bolo stanovené 150 mg/l voľnej kyseliny siričitej, 92,2 mg/l viazanej kyseliny siričitej. Teda pri destilácii do destilátu prešlo 242,2 mg/l kyseliny siričitej voľnej i viazanej, ktorá bola stitrovaná ako kyseliny tekavé (kyselina octová). Pretože 1 ml kyseliny siričitej je ekvivalentné 1,875 mg kyseliny octovej, bude teda kyseliny siričitej prepočítanej na octovú:

$$242,2 \cdot 1,875 = 0,454 \text{ g/l.}$$

Toto množstvo je potrebné odpočítať od stanoveného množstva prchavých kyselín 1,20 g/l (zasírené víno):

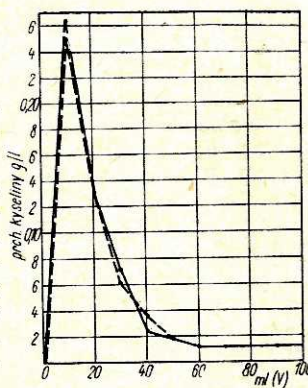
$$1,20 \text{ g/l} - 0,454 \text{ g/l} = 0,746 \text{ g/l kyseliny octovej.}$$

Z uvedeného je vidieť, že podľa chemického rozboru bez opravy prchavých kyselín vzhľadom na kyselinu siričitú by sa zdálo, že skúšané víno je naočtené. Avšak víno pokiaľ ide o obsah kyseliny octovej je zdravé a je len presírené.

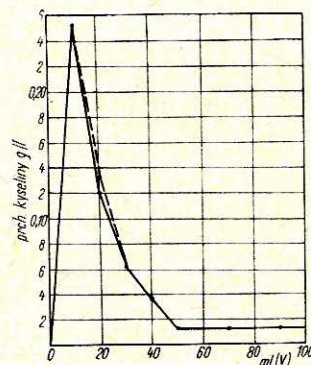
### Výsledky

Z výsledkov testovacích rozborov uvedených v tabuľke 1 a obr. 6 a 7 možno konštatovať, že rýchlosť a presnosť stanovenia postačuje nielen pre menšie kontrolné laboratória, ale aj pre sériové rozborov vo výskumných ústavoch.

V tabuľke 1 sú uvedené výsledky testovacích rozborov dvoch aparátov, pričom sa použila v oboch prípadoch jedna vzorka. V stĺpci sú označené postupne za sebou odobrané rovnaké množstvá destilátu, v priebehu destilácie (vždy 10 ml — stĺpec 2). V odobraných destilátoch bolo titračne stanovené množstvo prchavých kyselín. Súčet množstva prchavých kyselín (stĺpec 4, 6, 8, 10) udáva množstvo prchavých kyselín v odobranom destiláte. Z uvedených výsledkov vidieť, že je dostatočne odoberať 50 až 60 ml destilátu, pretože v ďalších množstvách destilátu je spotreba líhu rovnaká, čo je spotreba na neutralizáciu destilovanej vody. Aparatúra je celosklenená a možno ju vyrábať z normalizovaného skla. Možno s ňou pracovať v bežných laboratóriách a aj v prevádzkových podmienkach. Pracovný čas je 15 až 25 mi-



Obr. 6. Grafické zobrazenie výsledkov uvedených v tab. 1 (destilačná aparátúra 1)



Obr. 7. Grafické zobrazenie výsledkov uvedených v tab. 1 (destilačná aparátúra 2)

nút. Pri tomto pracovnom postupe je značná úspora na nalyzovanom materiále, časová úspora, ktorú však možno zvýšiť ak z uvedenej aparátúry vytvoríme 6člennú batériu.

### Záver

Bola zostrojená a preverená celosklenená aparátúra na rýchle stanovenie prchavých kyselín v muštach, vínach a ostatných alkoholických nápojoch, ktorá je ľahko demontovateľná pomocou normalizovaných zábrusových spojov, ktorú možno sériovo vyrábať z normalizovaného laboratórneho skla. Aparatúru možno použiť na stanovenie prchavých kyselín v bežných laboratórnych a aj v prevádzkových podmienkach.

### Literatúra

- [1] Duclaux: Ann. Chim. et Phys., 1874, 5 e s., 2, p. 233 et suiv.
- [2] Gayon: Vins, 1912, Béranger, Paris, p. 119.
- [3] Blarez: Vins et Spiritueux, 1916, 2e, éd. Maloine, Paris, p. 190.
- [4] Archinard: Rev. de Vitic., 1937, 87, p. 262.
- [5] Jaulmes: Bull. Soc. chim., 1930, 4 e s. 47, p. 135 et 786 et Recherches sur l'acidité volatile des vins. Thèse Diplôme Sup. Pharm., Montpellier, 1931, Chastanier.
- [6] Pozzi - Escot M. E.: Bull. Soc. Chim. France [3] 31, 932/1904
- [7] Melichar B.: Čas. čes. lékařn. 61, 21 [1948].
- [8] Jaulmes: Chim. et Ind., 1935, 33, p. 1046, et Rhese Doct. Sc. phys., Montpellier.
- [9] Jaulmes: Journ. Chim. Physique, 1932, 29, p. 403.
- [10] Ferré et Archinard: Ann. Fals. Fraudes, 1935.
- [11] Ferré: Ann. Fals. Fraudes, 1922, p. 139.
- [12] Jaulmes: Ann. Fals. Fraudes, 1950, p. 110.
- [13] Jaulmes, P.: Analyse des vins, Librairie Poulain, Montpellier 1951.
- [14] Laho L., Minárik E.: Vinárstvo II SVTL Bratislava 1959.
- [15] Frolov - Bagrejev A. U., Agabaljans G. G.: Chimia vina, vyd. Pišcepromizdat, Moskva 1951.
- [16] Soós I.: Borászati kémia, Budapest 1955.

Došlo do redakcie 29. 11. 1960.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ  
ЛЕТУЧИХ КИСЛОТ В ВИНЕ,  
СОКАХ И СПИРТОВЫХ НАПИТКАХ  
ПРИ ПОМОЩИ НОВОЙ  
СТЕКЛЯННОЙ АППАРАТУРЫ

В статье описывается новая, стеклянная аппаратура созданная специально для скоростного определения содержания летучих кислот в вине, соках и разных других спиртовых напитках. Аппаратура рассчитана на применение стандартных зашлифованных соединений и других нормальных лабораторных элементов. Ее можно поэтому легко смонтировать и опять разобрать. Аппаратура предназначена для измерений как в лабораторных, так и производственных условиях.

BESTIMMUNG FLÜCHTIGER SÄUREN  
IN WEINEN, MOSTEN UND ALKO-  
HOLISCHEN GETRÄNKEN MITTELS  
EINER NEUEN GANZGLASAPPARA-  
TUR

Es wurde eine Ganzglasapparatur für die schnelle Bestimmung der flüchtigen Säuren in Mosten, Weinen und anderen alkoholischen Getränken konstruiert. Normalisierte eingeschliffene Verbindungen, die serienweise aus normalisiertem Labor-glas hergestellt werden können, tragen zu der leichten Demontierbarkeit der Apparatur bei. Die Apparatur kann zur Bestimmung der flüchtigen Säuren unter den üblichen Labor- und Betriebsbedingungen benützt werden.

GLASS APPARATUS FOR DETERMIN-  
ING VOLATILE ACIDS IN WINE,  
MUSTS AND SPIRITS

The article deals with a new glass apparatus, which has been recently developed for testing wine, musts and spirits and determining the content of volatile acids. The main feature of the apparatus is its simplicity. It can be easily assembled from standard laboratory elements and again disassembled. Standardized ground-in connections are used throughout. The apparatus can serve for laboratory as well as for routine analysis at manufacturing plants.