

Zvyšování stability vína měniči iontů

VLADIMÍR KRUMPHANZL, JOSEF DYR, ROSTISLAV ZÁBOJNÍK, Katedra kvasné chemie a technologie, VŠCHT, Praha

663.24

Zvýšený požadavek kvalitních vín vyžaduje v současné době řešení nových technologických problémů.

Práce se proto zabývá možnostmi stabilizace přírodních vín měniči iontů proti zákalům způsobeným vypadáváním kyselého vínanu draselného a dále možnostmi stabilizace proti zákalům, vyvolaným přítomností železa a mědi.

Měníči iontů lze využít také na úpravu kyselosti. V současné době se používá na odkyselování vín převážně uhličitanu vápenatého. U vín s vyšším obsahem kyseliny jablečné a malým obsahem kyseliny vinné, nedává uhličitan vápenatý příznivé výsledky, protože váže jen kyselinu vinnou, a tím se porušuje rovnováha ve prospěch kyseliny jablečné. Použitím vhodného anexu, kterým se rovnoměrně snižuje obsah kyseliny vinné i kyseliny jablečné, lze dosáhnout lepších výsledků. Jak uvádí *Farkaš* [1] s anexem MFD dosáhl velmi dobrých výsledků. *Percival* [2] pracoval s anexem IR - 45 v OH cyklu a dosáhl podstatného snížení acidity u bílých i červených vín. Ve své práci uvádí technické a ekonomické přednosti používání anexů. Stejně i *Konlechner*, *Haushofer* a *Prillinger* [3] dokázali na zkoušeném anexu Lewatit MI/150 velké přednosti použití měničů iontů k odkyselování vín. Aby zamezili změny chuti a buketu vína po průchodu anexem, smíchali víno odkyselené s původním za nepřístupu vzduchu. Naproti tomu *Gerasimov* [4] se staví proti používání anexů k odkyselování, neboť podle jeho zjištění se tím silně pozměňuje chuť.

Pokud jde o využití katexů při stabilizaci, je v první řadě nutné se zaměřit na volbu vhodného druhu. Některé katexy totiž dostatečně nesnižují obsah kationtů, jiné sice jejich obsah podstatně sníží, ale dodávají vínu nepříjemnou příchut.

Farkaš prováděl pokusy s katexem S₁ a katexem Stanionit F. Kromě stability proti kovovým zákalům bylo dosaženo i stability proti krystalickým zákalům. V původním víně, uloženém v lednici při -4°C se po dvou dnech vysrážel vinný kámen, u vína ošetřeného katexem S₁ se nevysrážel kámen ani po 50 dnech.

Podle pokusů prováděných *Agabaljancem* a *Kobljanským* [5] s katexem v Na cyklu u polosladkých stolních vín bylo dosaženo téměř úplné výměny iontů K, Ca, Mn, Fe za ionty Na, přičemž koncentrace vodíkových iontů zůstala nezměněna.

Kagami [6] pracoval s katexy Amberlite IR - 120 a IRA 410. Nejlepší stabilizační výsledky proti kovovým zákalům dosáhl při směsi obou katexů v poměru 1 : 2 a při 10 až 15 objemech vína na 1 objem ionexu. Spolu s *Kubotem* [7] se zabývali odstraňováním mědi katexy Amberlite IR - 120 v H-cyklu, Amberlite IRA v OH-cyklu, Amberlite IR - 120 v K-cyklu a Amberlite IRA - 410 v OH-cyklu. Nejlepších výsledků dosáhli kombinací Amberlitu IR - 120 v H-cyklu a Amberlitu IRA - 410 v OH-cyklu. Počáteční obsah mědi 34 mg/l byl snížen katexy na 3 mg/l.

Odstraněním železa z vína katexy se zabývali podrobně *Begunova*, *Zacharina* a *Čalenko* [8], kteří

ke svým pokusům s bílým vínem použili katexů KU-1, SBS a anex EDE-10.

Katexy KU-1 a SBS v Na-cyklu a K-cyklu se jim podařilo snížit původní obsah železa (59 mg/l) v průměru o 3,8 mg/l. Malé snížení vysvětlují tím, že v tomto víně je železo vázáno převážně jako komplex a proto není zachytitelné katexy. Lepších výsledků dosáhli při použití anexu EDE-10. K dalším pokusům [9] použili suchého vína a katexů SU, KU-1 a SBS, všechny v Na-cyklu. Ze zkoušených katexů se nejlépe osvědčil katex SBS. Z celkového množství železa 19,5 mg/l poklesl jeho obsah na 4,75 mg/l.

Hodnocením původního i upraveného vína zjistili, že upravené víno katexy je chuťově velmi dobré, je odolnější proti vypadávání vinného kamene a proti koloidním zákalům.

Riberau-Gayon se spolupracovníky [10, 11] dosáhl velmi dobrých výsledků s katexem Duolite C 20, kterým byl snížen obsah draslíku z 900 mg/l vína na 320 mg/l, obsah železa z 15 mg/l na 4 až 6 mg/l a obsah mědi z 1,2 mg/l na 0,3 až 0,5 mg/l. Katexem Dowex 50 byl snížen obsah draslíku 900 mg/l na 320 až 410 mg/l, obsah železa 15 mg/l na 4 až 6 mg/l. Riberau-Gayon doporučují použití katexů ke zvýšení stability vína, protože v průběhu deionizace dojde pouze k výměně iontů, aniž by se podstatně změnilo celkové složení vína. Celkem negativně posuzuje používání anexů.

Experimentální část

Analytické metody

Rozbor použitého vína byl prováděn metodami uvedenými v JAMU a dále aplikovanými metodami podle literárních údajů.

Specifická váha byla stanovena pyknometrickou metodou při 20°C.

Obsah alkoholu byl stanoven po vydestilování pyknometrickou metodou. Při výpočtu byla brána korekce na těkavé látky.

Těkavé kyseliny

Po destilaci vodní parou byl destilát titrován 0,1 N KOH na fenolftalein. Zjištěné množství těkavých kyselin bylo vyjádřeno v g/l jako kyselina octová.

Titrační kyselost

Odpietované množství (25 ml) vína bylo za tepla titrováno 0,25 N NaOH na indikátor bromthymolová modř. Zjištěné množství titrovatelných kyselin bylo vyjádřeno v g/l jako kyselina vinná.

Netěkavé kyseliny

Provedeno výpočtem. Od zjištěného množství veškerých titrovatelných kyselin bylo odečteno stanovené množství těkavých kyselin (vyjádřených jako kyselina octová) a přepočteno na kyselinu vinnou.

Veškerý extrakt byl stanoven výpočtem podle Tabarierova vzorce:

$$h_e = 1 + h_v - h_d$$

h_v specifická váha vína

h_d nekorigovaná specifická váha etanolového destilátu.

Extraktový zbytek byl vypočten odečtením netěkavých kyselin od bezcukerného extraktu.

Invert byl stanoven titrační metodou podle Schoorla.

Popel byl stanoven tak, že vzorek vína byl odpařen pod infralampou a spálen při teplotě 550 až 600°C.

pH bylo stanoveno na elektronkovém pH metru.

Železo a měď bylo stanoveno metodou navrženou Karvánkem [12]. Vzorek vína byl spálen a vzniklý popel vyloučen zředěnou kyselinou chlorovodíkovou. Výluh byl nyní protřepán chloroformovým roztokem diethyldithiokarbaminanu olovnatého s nímž měď poskytuje žluté zabarvení. Intenzita zabarvení byla změřena na konci kolorimetru Klett-Sumerson a množství mědi ve vzorku bylo stanoveno odečtením příslušného údaje z dříve vypracovaného kalibračního grafu. Po odstranění mědi bylo ve výluhu stanoveno kolorimetricky železo, a to po reakci kupferronem, s nímž poskytuje oranžovou sraženinu vytřepatelnou rovněž do chloroformu. Množství železa ve vzorku bylo opět odečteno z dříve vypracované kalibrační křivky. V obou případech, tj. jak při stanovení železa tak i mědi bylo použito temněmodrého filtru č. 42.

Draslík byl stanoven ve výluhu z popele vína spáleného při teplotě 550°C metodou plamenné fotometrie. Měření byla prováděna na plamenofotometru VEB Carl Zeiss, Jena, Model III, při cloně 25, tlaku vzduchu 0,4 atmosféry a tlaku acetyleny 42 až 45 mm H₂O za použití filtru KJII. Množství draslíku ve vzorku bylo odečteno z dříve sestavené kalibrační křivky.

Použitá surovina

K pokusům se zvyšováním stability vína proti zákalům způsobeným vypadáváním kyselého vínanu draselného a popř. zákalům způsobeným přítomnými ionty železa a mědi bylo použito víno Soave z r. 1958, italské bílé víno.

Složení vína je uvedeno v tabulce 1.

Tabulka 1

Chemické složení průměrných vzorků všech frakcí vína stabilizovaných jednotlivými ionexy

	Soave 1958 stabilizované katexem					
	Složení kontr. vína	FN	FK	S	Zero-lith 225	Dowex 50
Specifická váha	0,9929	0,9926	0,9927	0,9928	0,9925	0,9926
Alkohol obj. %	11,28	11,28	11,28	11,28	11,28	11,28
Titrovatelné kyseliny g/l	5,60	5,55	5,49	5,37	5,35	5,53
Těkavé kyseliny g/l	0,70	0,63	0,65	0,70	0,72	0,63
Netěkavé kyseliny g/l	4,7	4,8	4,7	4,5	4,55	4,7
Extrakt celkový g/l	20,60	19,8	19,8	20,4	19,5	19,8
Extrakt bezcuk. g/l	19,3	18,7	19,0	19,3	18,3	18,6
Extraktový zbytek g/l	14,6	13,9	14,3	14,8	13,8	13,8
Invert g/l	1,3	1,1	1,1	1,1	1,2	1,2
Popel g/l	2,15	2,33	2,35	2,27	2,18	2,24
pH	3,35	3,42	3,45	3,32	3,30	3,38
Železo g/l	6,80	4,40	4,40	2,90	4,10	3,40
Měď mg/l	1,00	0,74	0,52	0,74	0,82	0,64
Draslík mg/l	712,00	550,0	588,0	415,0	476,0	465,0

Smyslové zkoušky kontrolního vína:

barva	zlatožlutá
čirost	mírný zákal
vůně	jemná, příjemně výrazná
chut	mírně kyselá, harmonická, svěží

Metodika pokusů a výsledky

Vlastní úprava vína ionexy byla prováděna ve skleněných kolonách o celkové výšce 500 mm, průměr kolony 10 mm s náplní 10 až 15 g nabobtnaného katexu (viz jednotlivé pokusy). Dno kolony bylo opatřeno řídkou skleněnou fritou. Regenerační roztok, promývací roztok a analyzované víno bylo na kolonu přiváděno samospádem. K zajištění stejné průtokové rychlosti byl přítok a odtok z kolony regulován kohouty na zásobních lahvích a na koloně.

K pokusům bylo použito pěti druhů katexů, z toho tři čs. výroby a dva zahraniční výroby.

Katex FN:

Katex FN má skupinu SO_3H vázanou přímo na aromatickém jádře.

Výrobce: Výzkumný ústav, Pardubice.

specifická váha katexu . . . 0,72 g/ml
zrnění 0,3 mm
rozmezí pH 0–10
maximální provozní teplota . . . 95° C
výměnná kapacita . . . 2,1 miliekvivalentu
na g sušiny katexu

Katex FK:

Katex FK má skupinu SO_3H vázanou alifaticky na aromatickém jádře.

Výrobce: Stalinovy závody, n. p., Záluží u Mostu.

specifická váha katexu . . . 0,81 g/ml
zrnění 0,5–2 mm
rozmezí pH 0–10
provozní teplota 80° C
výměnná kapacita . . . 1,9 miliekvivalentu
na g sušiny katexu

Katex S

Katex S patří mezi katexy polystyrenové se skupinou SO_3H , vázanou přímo na aromatickém jádře.

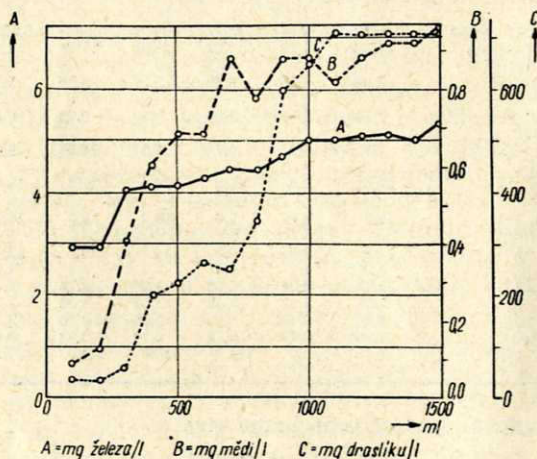
Výrobce: Výzkumný ústav, Pardubice.

forma kuličková
specifická váha 0,8 g/ml
zrnění 0,2–1 mm
rozmezí pH 0–12
maximální provozní teplota . . . 110° C
výměnná kapacita . . . 4,15 miliekvivalentu
na g sušiny katexu

Katex Zerolith 225

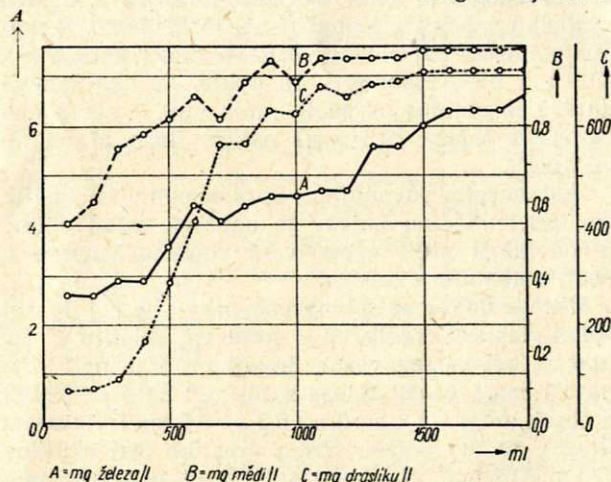
Zerolith 225 je silně kyselý katex se skupinou SO_3H vázanou na aromatickém jádře. Je to sulfonovaný polystyren.

Výrobce: Permutith Company London.

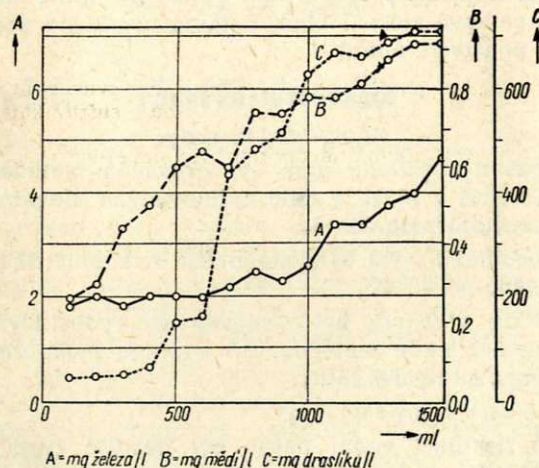


Obr. 1. Snižování obsahu železa, mědi a draslíku katexem FN

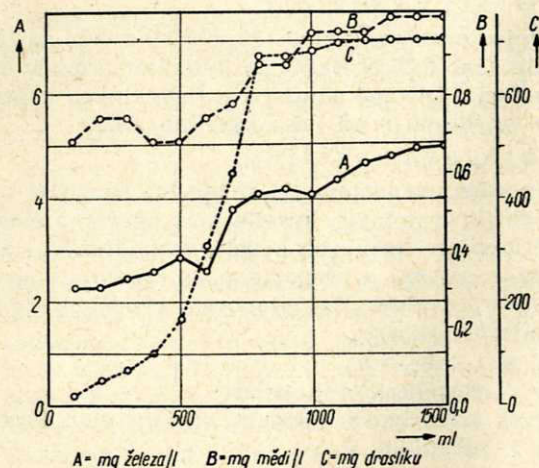
forma mletá
specifická váha 0,85 g/ml
zrnění 0,2–1,0 mm
rozmezí pH 0–14
maximální provozní teplota . . . 100° C
výměnná kapacita . . . 4,76 miliekvivalentu
na g sušiny katexu



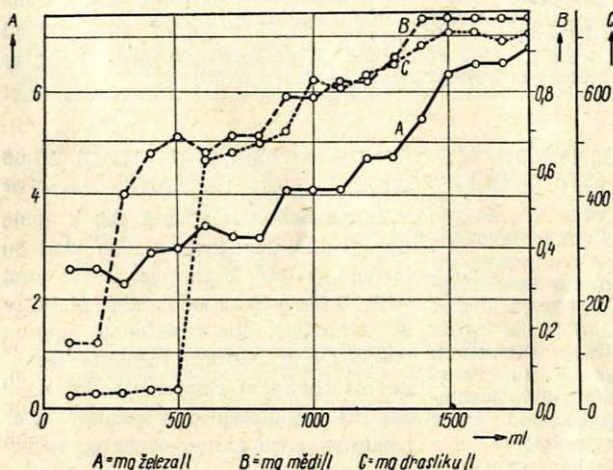
Obr. 2. Snižování obsahu železa, mědi a draslíku katexem FK



Obr. 3. Snižování obsahu železa, mědi a draslíku katexem S



Obr. 4. Snižování obsahu železa, mědi a draslíku katexem Zerolith 225



Obr. 5. Snižování obsahu železa, mědi a draslíku katexem Dowex 50

Katex Dowex 50

Katex Dowex 50 je styren-divinylbenzenový polymér, dodatečně sulfonovaný. Patří mezi katexy se skupinou SO_3H vázanou přímo na aromatickém jádře.

Výrobce: Dow Chemical Company.

forma	kuličková
specifická váha	0,82 g/ml
zrnění	0,075—0,5 mm
maximální provozní teplota	120° C
výměnná kapacita	5,0 miliekvivalentu na g sušiny katexu

Katexy bez předběžné úpravy byly naváženy v množství 10 až 15 g (katex FN 15 g, katex FK 15 g, katex S 10 g, katex Dowex 50 10 g, katex Zerolith 225 10 g), a pak ponechány 24 hod bobtnat v destilované vodě. Současně byla stanovena jejich sušina při 105° C.

sušina katexu FN	48,05 %
sušina katexu FK	88,2 %
sušina katexu S	54,3 %
sušina katexu Zerolith 225	46,8 %
sušina katexu Dowex 50	51,8 %

Po nabobtnání a převedení do kolony byly katexy aktivovány 10% roztokem chloridu sodného. Pro všechny katexy bylo zvoleno dvanáctinásobné množství aktivčního roztoku; doba aktivace 90 min. Po aktivaci byly katexy promývány destilovanou vodou tak dlouho, pokud nezmizela reakce na chloridy (dusičnan stříbrný).

Vlastní deionizace vína byla prováděna za dodržování minimálního přístupu vzduchu. Deionizované víno bylo odebíráno ve 100 ml frakcích. V každé frakci byl stanoven obsah železa, mědi a draslíku metodami dříve uvedenými. Odebrané frakce, až na první, byly spojeny a takto vzniklý průměrný vzorek podroben kompletní analýze. Výsledky naměřených a vypočtených hodnot jsou uvedeny v tabulce 1 na obr. 1, 2, 3, 4 a 5.

Souhrn

Na základě získaných experimentálních výsledků uvedených v tabulce 1 a na obr. 1 až 5 lze říci:

Pokud jde o účinnost katexů na odstraňování iontů železa je pořadí — vztaženo na sušinu příslušných katexů — toto:

	železa na g sušiny
Katex S	0,722 mg
Katex Dowex 50	0,653 mg
Katex Zerolith 225	0,574 mg
Katex FN	0,330 mg
Katex FK	0,193 mg

Pokud jde o účinnost katexů na odstraňování iontů mědi je pořadí toto:

	mědi na g sušiny
Katex Dowex 50	0,069 mg
Katex S	0,048 mg
Katex Zerolith 225	0,038 mg
Katex FN	0,036 mg
Katex FK	0,006 mg

Pokud jde o účinnost katexů na odstraňování iontů draslíku je pořadí toto:

	draslíku na g sušiny
Katex S	48,88 mg
Katex Dowex 50	47,50 mg
Katex Zerolith 225	45,96 mg
Katex FN	22,50 mg
Katex FK	13,41 mg

Při provádění degustace deionizovaných vín jednotlivými druhy ionexů byla hodnocena barva, čírost, vůně a chuť.

Barva: zlatožlutá, stejná u všech vzorků. Změna nebyla v žádném případě zaznamenána.

Čírost: vzorky upravené ionexy, byly jiskrné na rozdíl od původního vzorku, který byl mírně zakalený.

Vůně a chuť: Pro jejich posouzení byl zvolen bodovací systém, přičemž původní víno = 100 bodů. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2

	vůně	chuť
Původní vzorek	100	100
Katex FN	100	96
Katex FK	105	80
Katex S	100	98
Katex Zerolith 225	105	115
Katex Dowex 50	110	90

Po dvouměsíčním uchovávání vína v lednici, při teplotě 5 až 6° C bylo konstatováno, že průměrné vzorky vína ošetřené katexy Dowex 50, Zerolith 225 a Katex S zůstaly jiskrné, víno ošetřené katexem FN bylo závojitě a víno ošetřené katexem FK mělo zákal.

Závěr

Byly sledovány stabilizační účinky některých katexů naší i zahraniční výroby proti kovovým a krystalizačním zákalům, způsobeným převážně ionty železa, mědi a draslíku.

Provedenými pokusy bylo zjištěno, že z hlediska všech posuzovaných kritérií se nejlépe osvědčil z katexů československé výroby katex S, který znatelně nezměnil původní charakter a složení vína a má velmi dobré stabilizační účinky. Zejména proti zákalům způsobeným železem a draslíkem. Podstatně nižší je výměnná schopnost katexu FN a jako nevhodný za daných experimentálních podmínek se ukázal katex FK. Rovněž velmi dobré výsledky byly dosaženy s katexy Dowex 50 a Zerolith 225.

Literatura

- [1] Farkaš J.: Vinárstvo I., Bratislava 1960.
- [2] Percival R. W., McGarvey F. X., Sonneman H. O.: J. Assoc. Offic. Agr. Chemists 41, 144 (1958).
- [3] Konlechner H., Haushofer H., Prillinger J.: Mitteilungen Klosterneuburg Ser. A., Rebe und Wein 5, 192 (1955).
- [4] Gerasimov M. A.: Technologija vina, Moskva 1959.
- [5] Agababjan G. G., Kobljanskij A. G.: Vinoděljie i Vinogradstvo SSSR 6 (1957).
- [6] Kagami M.: J. Ferment Technol. (Japan) 34, 315 (1956). Ref. Chem. Abstr. 51, 4641 i (1957).

- [7] Kagami M., Kubota A.: J. Ferment. Technol. (Japan) **33**, 130 (1955). Ref.: Chem. Abstr. **50**, 7388 abc (1956).
 [8] Begunova R. D., Zacharina O. S., Čalenko D. K.: Vinodělitel i Vinogradstvo SSSR **4**, 14 (1958).
 [9] Begunova R. D., Zacharina O. S.: Vinařství **2**, 25 (1960).
 [10] Riberau-Gayon J., Peynaud E., Portal E., Bonastre J., Sudrand P.: Inds. Aliment et Agr. **73**, 171 (1956).
 [11] Riberau-Gayon J., Peynaud E., Portal E., Bonastre J., Sudrand P.: Inds. Aliment et Agr. **73**, 85 (1956).
 [12] Karvánek M.: Ústní sdělení.

Došlo do redakce 3. 1. 1962.

ПОВЫШЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ВИНОГРАДНОГО ВИНА ДОБАВКОЙ ИОНИТОВ

В статье рассматриваются свойства некоторых чехословацких и зарубежных катионитов и показывается их влияние на повышение устойчивости виноградного вина против металлических и кристаллических помутнений. При экспериментах изучалось также влияние обработки вина катионитами на его химический состав и органолептические качества. Из разных сравниваемых катионитов чехословацкого производства лучше всех оправдал себя препарат «С». из заграничных-же препараты ДОВЕКС 50 и ЗЕРОЛИТ 225. В качестве критерия для оценки степени улучшения устойчивости вина после его обработки катионитом служило снижение содержания железа, меди и калия.

ERHÖHUNG DER WEINSTABILITÄT MITTELS IONENAUSTAUSCHER

In dem Artikel werden die Eigenschaften einiger Kationenaustauscher hiesiger und ausländischer Erzeugung sowie ihr Einfluss auf die Beständigkeit des Weines gegen Metall- und Kristalltrübungen angeführt. Es wurde auch der Einfluss der Weinbehandlung mittels verschiedener Kationenaustauscher auf die chemische Zusammensetzung des Weines und seine organoleptischen Eigenschaften verfolgt. Bei den Versuchen bewährte sich am besten Katex S aus den hiesigen Fabrikaten und die Kationenaustauscher Dowex 50 und Zerolith 225 aus den ausländischen Erzeugnissen. Die Stabilität wurde nach der Senkung des Eisen-, Kalium-, und Kupfergehalts in der mittels einzelner Kationenaustauscher behandelten Weinen beurteilt.

IMPROVING THE STABILITY OF WINE WITH CATION EXCHANGE AGENTS

The article deals with the properties of the Czechoslovak, as well as foreign cation exchange resins and with their effect upon the stability of wine and its resistance against metallic and crystallic turbidity. Changes of chemical composition of wine and its organoleptic properties after treatment with cation exchange resins have been studied together with the stability. The best results were observed with the Czechoslovak resin „S“ and with the foreign resins DOWEX 50 and ZEROLITH 225. Reduction of iron, copper and potassium contents in the treated wine is taken as a criterion of the resin efficiency.