

Stabilizace vín kyselinou metavinnou a její výroba

VLADIMÍR BENEŠ, Výzkumné pracoviště Vinařských závodů Praha a VLADIMÍR KRUMPHANZL, Vysoká škola chemickotechnologická, Praha

663.24

Kyseliny metavinné se používá ve vinařství již několik let jako účinného prostředku pro stabilizaci vín proti vypadávání kyselého vínanu draselného — vinného kamene. Jednoduchost její aplikace při ošetření vína, chemická příbuznost s kyselinou vinnou a v nemalé míře i důvody ekonomické jsou příčinou toho, že její používání při stabilizaci vín je dnes již rozšířeno v mnoha vinařských zemích.

Jiný, často používaný způsob prevence proti vypadávání vinného kamene z vína je ošetření vína chladem. Toto je výhodné zvláště tehdy, má-li být víno stabilizováno současně proti vypadávání bílkovinných látek. Tento postup je však poměrně zdoluhavý a vyžaduje nákladných chladicích zařízení, a to je nevýhodné pro provozy s menší výrobní kapacitou.

Další způsob prevence proti výskytu krystalických zákalů ve víně je ošetření vína polyfosfáty nebo měniči iontů. Použití měničů iontů se stále intenzivně zkouší.

O použití kyseliny metavinné ve vinařství a o způsobu její přípravy byla publikována v cizí literatuře řada prací [1–13]. Prakticky se jí používá ve Francii, v Itálii, ve Švýcarsku a v Rakousku. V ČSSR byly prováděny první pokusy s její aplikací ve Výzkumném pracovišti Vinařských závodů v Praze již v r. 1959, poloprovozně byla použita v r. 1961.

V této práci jsou popsány zkoušky, které jsme prováděli v letech 1959 až 1962 ve Výzkumném pracovišti Vinařských závodů a na Katedře chemie a technologie na VŠCHT v Praze, a jejich výsledky. Těmito zkouškami jsme si ověřovali trvání stabilizačního účinku různých preparátů kyseliny metavinné proti vypadávání vinného kamene v závislosti na dávce kyseliny metavinné a na stupni podchlazení vína. Dále jsme sledovali vliv různých dávek kyseliny metavinné na tvorbu železitých zákalů ve víně se zvýšeným obsahem trojmocného železa. Tyto zkoušky jsme prováděli s francouzským preparátem Cologel. Na základě příznivých výsledků zkoušek jsme se pokusili o výrobu vlastního preparátu. Provedli jsme laboratorní zkoušky, jimiž jsme zjistili optimální podmínky přípravy kyseliny metavinné a vyrobili jsme vlastní preparát, jehož účinnost při stabilizaci vína jsme srovnali s účinností preparátu zahraniční výroby.

Tabulka 1

Trvání stabilizačního účinku kyseliny metavinné v různých dávkách a při různých teplotách

Druh vína	Teplota podchlazení °C	Dávky Cologelu g/hl					kontrola
		4	6	8	10	20	
Směs moravských vín	— 5	90	120	270*	270*	270*	3
	—10	4	7	11	14	27	3
Blatenský ryzlink	— 5	255*]					16
	—10	11					4
	—20	1					1

*] Poznámka: dále stabilita vína nebyla sledována.

Zkoušky jsme prováděli s víny čs. výroby a všech na vína, ošetřená kyselinou metavinnou jsme hodnotili organolepticky.

Vliv dávek kyseliny metavinné a stupně podchlazení na stabilitu ošetřeného vína

Zkoušky jsme prováděli jednak se směskou moravských vín ze sklizně 1959 s obsahem 11,19 % alkoholu a 8,75 g/l veškerých titrovatelných kyselin, jednak s vínem Blatenský ryzlink s obsahem 12,56 % alkoholu a 4,8 g/l veškerých titrovatelných kyselin. Použili jsme dávky 4, 6, 8, 10 a 20 g Cologelu na hl vína, teplota podchlazení byla —5, —10, —20 °C. Zkoušky jsme prováděli vždy s pěti vzorky vína v litrových lahvích. Výsledky zkoušek udává tabulka 1.

Z tabulky 1 vyplývá, že dávky Cologelu 8 až 20 g/hl stabilizují víno při mírném podchlazení několik měsíců, s rostoucím podchlazením však stabilizační účinek rychle klesá a trvá jen několik dní. Otázku vztahu chemického složení vína a optimální dávky Cologelu jsme v této práci nesledovali.

Vliv kyseliny metavinné na tvorbu železitých zákalů ve víně

Při stabilizaci vín s vyšším obsahem trojmocného železa je nebezpečí, že po ošetření kyselinou metavinnou se vytvoří železitý zákal [1]. Proto jsme se zabývali i touto otázkou. Použili jsme směsku moravských vín, v níž bylo množství trojmocného železa upraveno na 5, 10, 15, 25 a 30 mg/l vína. Pokusné víno (vždy po pěti litrových vzorcích) jsme ošetřili dávkou 10 g Cologelu na hl a uložili při teplotě —5 °C. Víno jsme sledovali 3 měsíce. Průběh pokusu ukazuje tabulka 2.

Tabulka 2

Vliv kyseliny metavinné na tvorbu železitých zákalů

Doba sledování	Obsah Fe ³⁺ v mg/l					
	5	10	15	20	25	30
1 den	—	—	—	—	—	—
1 týden	—	—	—	—	z	z
2 týdny	—	—	—	z	z	z
4 týdny	—	—	z	z	z	z
6 týdnů	—	—	z	z	z	z
3 měsíce	—	—	z	zv	zv	zv

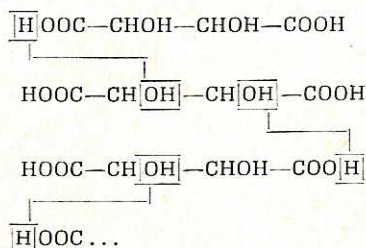
z — železitý zákal, zv — železitý zákal + vinný kámen

Z tabulky 2 je patrné, že u vína s vyšším obsahem trojmocného železa se již po krátké době po ošetření kyselinou metavinnou tvoří zákal. Kvalitativní zkouškou jsme prokázali v těchto zákalech silně pozitivní reakci na Fe³⁺ a pozitivní reakci na bílkoviny, takže jde o zákal kombinovaný. U vín s dávkou Fe 20 až 30 mg/l se vinný kámen vysrážel po 3 měsících.

Příprava kyseliny metavinné

Kyselina metavinná se v ČSSR nevyrábí. Proto jsme se rozhodli, vyrobit ji laboratorně a vyzkoušet nejvýhodnější podmínky její přípravy, jež by mohly být podkladem technologického postupu pro její výrobu ve velkém.

Kyselina metavinná je bimolekulární, triacidní monoester, který se získá zahříváním kyseliny vinné za určitých podmínek.



Kyselina metavinná má vzhled průsvitného skla, je žlutohnědé barvy, hygroskopická a velmi dobře rozpustná ve vodě a ve víně.

V současné době se vyrábí dvěma způsoby. delším zahříváním kyseliny d-vinné na teploty kolem 170 °C nebo zahříváním směsi 60% kyseliny citrónové a 40% kyseliny d-vinné na teplotu 145 až 153 °C [2].

V naší práci jsme použili prvního způsobu. Výroba kyseliny metavinné tímto způsobem je značně choulostivá, vzhledem k tomu, že zahřívání musí být pravidelné, konstantní a jeho trvání musí být přesně stanoveno. Nedostatečné zahřívání dává vznik směsi kyseliny metavinné s kyselinou d-vinnou jež je málo účinná a značně nestálá. Naproti tomu příliš dlouhým zahříváním vzniká kyselina divinná, která je účinná, avšak u mnoha vín způsobuje nepříjemné zákal [3].

Pokud jde o vlastní dobu zahřívání a teplotu, literární údaje se značně liší. *Laurent* a *Gerhardt* [4] doporučují používat předem jemně rozetřené a na vodní lázni vysušené kyseliny vinné, která neobsahuje hygroskopickou vodu. Podle těchto autorů se asi 1 g kyseliny vinné zahřívá ve zkumavce až k roztavení. Změna kyseliny vinné nastává v několika okamžicích při teplotě 170 až 180 °C. Po úplném roztavení nedoporučují dále zahřívát, neboť několik stupňů nad tímto rozmezím nastává rozklad. Podle *Scazzoly* [5] se má kyselina d-vinná zahřívát při teplotě 169 až 170 °C po dobu 4 hodin. *Bojčinov* [6] tvrdí, že teplota nemá přestoupit 170 °C, protože jinak se tvoří jedovatá kyselina pyrovinná. Naproti tomu *Roques* [1] uvádí, že se kyselina metavinná může získat při 170 až 180 °C.

Mančev [7, 8] připravuje kyselinu metavinnou zahříváním při 168 až 170 °C po dobu 4 hodin. Z této kyseliny rozvařením párou připravuje 2% roztoky pro laboratorní aplikace.

Důležité poznatky z hlediska výroby podávají *Binche* a *Duffan* [9], kteří vypracovali kritéria pro posuzování vhodnosti vyrobené kyseliny metavinné.

1. Kyselina metavinná má být dobře rozpustná ve vodě a ve víně, rovněž její vápenaté a draselné soli mají být dobře rozpustné, a to znamená, že se nesmí zakalit vodný roztok kyseliny metavinné přidáním vápenné vody.

2. Po zymedelnění kyseliny metavinné musí vzorek vykazovat stejné množství kyseliny vinné, jaké bylo vzato ke zpracování. Nižší hodnota ukazuje na probíhající, nežádoucí dekarboxylaci.

3. Poměr kyseliny vinné ke kyselině metavinné (v přepočtu na původní aciditu, tj. kyselinu vinnou) má být 3:1, aby preparát měl optimální stabilizační vlastnosti.

Protože z literárních údajů nevyplývají jednoznačné reakční podmínky přípravy kyseliny meta-

vinné, sledovali jsme dobu a intenzitu zahřívání a další kritéria, která charakterizují jakost vyrobené kyseliny.

Analytické metody použité při sledování syntézy kyseliny metavinné

Stanovení koncentrace kyseliny vinné, použité k přípravě kyseliny metavinné

Přesně se odváží asi 1 g, rozpustí se ve 20 ml vody, titruje se 1 N NaOH na fenolftalein, až se roztok zbarví trvale červeně. Spotřeba odměrného roztoku, přepočtena na 1 g látky nesmí být menší než 13,20 ml, což odpovídá 99% kyseliny vinné.

Stanovení koncentrace kyseliny metavinné

Přesně se odváží asi 1 g, rozpustí se ve 100 ml vody, titruje se 1 N NaOH na fenolftalein, až se roztok zbarví trvale červeně. Spotřeba odměrného roztoku přepočtena na 1 g látky odpovídá procentu volné kyseliny vinné ve vzorku. Ke ztitrovanému vzorku se nyní přidá jednonásobné množství 1 N NaOH spotřebovaného při první titraci a vzorek se ihned vaří na síťce 10 min. Po zchlazení se přebytký, nespotebovaný louh titruje zpět 1 N HCl do odbarvení. Rozdíl ve spotřebě 1 N NaOH po hydrolyze vzorku a před hydrolyzou udává po přepočtení na 1 g látky procento kyseliny metavinné ve vzorku.

Stanovení stupně dekarboxylace

Rozdíl mezi celkovou spotřebou 1 N NaOH na stanovení kyseliny vinné vzaté na přípravu kyseliny metavinné a spotřebou 1 N NaOH po hydrolyze vzorku kyseliny metavinné udává stupeň dekarboxylace.

Surovina, použitá ke zkouškám

Na přípravu kyseliny metavinné jsme použili kyselinu vinnou p. a., výrobek Lachema, n. p., Brno.

Složení:

Kyselina vinná	min. 99,5 %
Nerozpustné nečistoty	0,005 %
Zbytek po žihání	0,02 %
SO ₄ ²⁻	0,01 %
PO ₄ ³⁻	0,002 %
Těžké kovy	0,0005 %
Fe	0,0005 %
Ca	0,002 %

Pracovní postup

Kyselinu vinnou v množství po 5 g jsme navážili do kádínek a umístili do sušárny na požadovanou teplotu a dobu. Teplotu jsme kontrolovali během zahřívání teploměrem, umístěným v jednom vzorku.

Sledovali jsme vliv teploty 160, 165 a 170 °C.

Kyselinu metavinnou je nutno ještě za horka odstraňovat z reakční nádoby, protože po ztuhnutí se vytvoří sklovitá hmota, která se dá pouze velmi těžce z nádoby vysekat. Uchovávat se musí v zabroušených nádobách, protože jde o látku silně hygroskopickou. Proto jsme vzorky ihned po vyjmutí ze sušárny nalili na skleněnou destičku a po ztuhnutí uložili do exikátoru. Výsledky zkoušek uvádí tabulka 3.

Z tabulky 3 je zřejmé, že s rostoucí teplotou se reakce zrychluje. Esterifikace probíhá intenzivněji. Současně se však mění i ostatní důležité vlast-

Tabulka 3

Vliv teploty a doby zahřívání na tvorbu kyseliny metavinné

Reakční teplota °C	Doba zahřívání v hodinách				
	1	2	3	4	5
160	kys. vinná: kys. metavinná rozpustnost za pokojové teploty vzhled 20,8 : 1 + sypké	3,41 : 1 + sklovité	2,07 : 1 - pěna	1,96 : 1 - pěna	1,73 : 7 - pěna
165	kys. vinná: kys. metavinná rozpustnost za pokojové teploty vzhled 3,66 : 1 + sklovité	2,28 : 1 - pěna	1,60 : 1 - pěna	1,69 : 1 - pěna	1,91 : 1 - pěna
170	kys. vinná: kys. metavinná rozpustnost za pokojové teploty vzhled 3,70 : 1 + sklovité	2,33 : 1 - pěna	1,44 : 1 - pěna	1,91 : 1 - pěna	1,80 : 1 - pěna

nosti, tj. rozpustnost, změna charakteristického vzhledu — sklovitá forma (ve vodě za normální teploty dobře rozpustná) přechází na tvorbu pěny, která se rozpouští velmi těžce a pouze za zvýšené teploty. Optimální teplota se pohybuje v rozmezí 165 až 170 °C. Doba zahřívání je závislá nejen na použité teplotě, ale je silně ovlivněna množstvím zpracovávané kyseliny vinné. Prohřívání většího množství je zpomaleno a dále větší množství uvolňované reakční vody rychlost polymerace ještě více brzdí.

Za našich podmínek, tj. optimální teploty 165 až 170 °C a 5 g zpracovávané kyseliny vinné je doba zahřívání 1,5 h.

Srovnání stabilizačního účinku našeho preparátu a dvou preparátů zahraniční výroby

Při této zkoušce jsme srovnali účinnost 3 preparátů: francouzského preparátu Cologel, výrobku italské firmy Frateli Marescalchi a našeho vlastního preparátu, s poměrem kys. vinná : kys. metavinná 3,4 : 1.

Zkoušku jsme provedli na směsce moravských vín s 11,19 % alkoholu a 8,75 g/l veškerých titrovatelných kyselin. Víno, určené ke zkoušce, jsme rozdělili do 4 skupin po 5 litrových vzorcích. Jednu skupinu jsme ošetřili Cologelem, druhou italským preparátem a třetí naším preparátem. Čtvrtá skupina byla kontrolní. Víno jsme ošetřili dávkou 10 g/hl každého z preparátů, uložili při -8 °C a sledovali 3 měsíce. Výsledek zkoušky udává *tabulka 4*.

Z *tabulky 4* je vidět, že proti kontrolnímu vínu, kde vypadl vinný kámen po 2 dnech, zůstala všechna vína po celou dobu sledování stabilní. Pouze u italského preparátu po 11 týdnech ve dvou z pěti vzorků vznikl zákal, který jsme identifikovali jako zákal bílkovinný, to však pro vlastní zkoušku nemá

Tabulka 4

Preparát	Doba sledování v týdnech			
	1	4	8	12
Cologel	stab.	stab.	stab.	stab.
Frateli M.	stab.	stab.	stab.	bílkovinný zákal ve 2 lahvích
Čsl. preparát	stab.	stab.	stab.	stab.
Kontrola	Po dvou dnech vypadl vinný kámen			

zvláštní význam. Touto zkouškou jsme tedy prokázali, že stabilizační účinek všech tří preparátů je za daných podmínek rovnocenný a že náš laboratorně připravený preparát se vyrovná výrobkům zahraničních firem.

Organoleptické vlastnosti vín, ošetřených kyselinou metavinnou

Vína, ošetřená různými preparáty kyseliny metavinné, jsme posuzovali organolepticky. Tyto zkoušky jsme prováděli během skladování vín, stabilizovaných kyselinou metavinnou několikrát a sledovali jsme, zdali u vín, ošetřených různými technologicky účinnými dávkami kyseliny metavinné není porušena jejich chuť.

Hodnocení jsme prováděli s kolektivem pracovníků Výzkumného pracoviště Vinařských závodů v Praze, závěrečného hodnocení se účastnili zástupci ministerstva zdravotnictví, Ústavu hygieny a Státní inspekce jakosti. Zjistilo se, že u vín, ošetřených kyselinou metavinnou v dávkách do 20 g/hl se chuť nezhoršila. Toto zjištění platí zejména pro Cologel a pro náš pokusně vyrobený preparát. Italský preparát vyhovoval v dávkách 10 g/hl úplně, u některých vín, ošetřených vyššími dávkami tohoto preparátu se zjistila poněkud drsnější chuť.

Závěr

Uvedenými zkouškami bylo ověřeno, že kyselina metavinná má velmi dobré stabilizační účinky proti vypadávací vinného kamene u přírodních vín. Laboratorní zkoušky prokázaly, že zahříváním kyseliny vinné na 165 až 170 °C po dobu 1,5 hodiny je možno vyrobit kyselinu metavinnou, která vyhovuje jak z hlediska stabilizačních účinků, tak i z hlediska organoleptického, takže se kvalitou vyrovná dováženým zahraničním výrobkům.

Literatura

- [1] Roques J.: Rev. vinicole 7, 64 [1956].
- [2] Wucherpfennig K., Bretthauer G.: Z. Lebensmittel. Untersuch. Forsch. 116, 219 [1962].
- [3] Bull. O. I. V., 32, 344, 104 [1959].
- [4] Laurent A. A., Gerhardt Ch.: J. Vinic. 46, 360 [1949].
- [5] Scazzola E.: Ann. falsific et fraudes 49, 568 [1956].
- [6] Bojčinov A. G.: Lozarstvo i vinarstvo 6, 34 [1959].
- [7] Mančev S. Ch.: Lozarstvo i vinarstvo 9, 47 [1960].
- [8] Mančev S. Ch.: Vinodělie i Vinogradarstvo SSSR 200, 19 [1961].
- [9] Binche G., Duffan F.: J. Vinic. 33, 1 [1959].
- [10] Veger B.: Mitt. Klosterneuburg 5, 246 [1957].
- [11] Renschler H., Tanner H.: Schweiz. Z. Obst Weinbau 67, 193 [1958].
- [12] Renschler H., Tanner H.: Schweiz. Z. Obst Weinbau 65, 595 [1956].
- [13] Carafa P.: Bulet. O. I. V. 31, 131 [1959].

Došlo do redakce 10. 8. 1964.

СТАБИЛИЗАЦИЯ ВИНА
МЕТАВИННОЙ КИСЛОТОЙ И ЕЕ
ПРИГОТОВЛЕНИЕ

Эксперименты подтвердили, что метавинная кислота имеет стабилизирующее влияние в натуральном виноградном вине и предупреждает выпадение винного камня. Лабораторные испытания показали, что путем обогрева винной кислоты до 160-170 °C и выдержки на этой температуре примерно 1,5 часа можно получить метавинную кислоту, удовлетворяющую все требования как с точки зрения стабилизирующего влияния, так с точки зрения органолептических свойств вина. Приготовленная таким образом метавинная кислота не уступает по своему качеству заграничным химикатам.

STABILISIERUNG DER WEINE
MITTELS METAWEINSÄURE UND
IHRE PRODUKTION

Durch Versuche wurde besfätigt, dass die Metaweinsäure einen sehr guten Stabilisierungseffekt gegen Ausfällung des Weinstein bei Naturweinen aufweist. Die Laborversuche zeigten, dass man durch Erhitzung der Weinsäure auf 160 bis 170 °C in der Dauer von 1,5 St. die Metaweinsäure erzeugen kann, welche wie vom Standpunkt des Stabilisierungseffektes sowie auch von dem organoleptischen Standpunkt völlig entspricht und in der Qualität den importierten ausländischen Erzeugnissen gleichkommt.

STABILIZATION OF WINE WITH
METATARTARIC ACID AND ITS
PREPARATION

The results of tests indicate that the metatartaric acid is an outstanding stabilizing agent, preventing precipitation of wine stone in natural wine. By heating tartaric acid to 160—170 °C and maintaining the indicated temperature for approximately 1, 5 hr metatartaric acid could be prepared, meeting in every respect all requirements. It secures necessary stabilization and is harmless to organoleptic properties of wine. Its quality is equal to imported chemicals.