

Ďalšie poznatky so stabilizáciou sladkých vín dietylerom kyseliny pyrouhličitej

ERICH MINÁRIK, Výskumný ústav vinohradnícky a vinársky, Bratislava

663.256.1

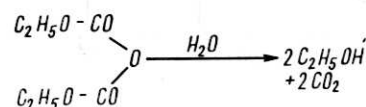
V posledných rokoch sa v mnohých európskych a zámorských krajinách vyskúšala a v niektorých štátoch aj povolila nová látka vhodná na stabilizáciu alkoholických i bezalkoholických nápojov voči biologickým zákalom — dietyler kyseliny pyrouhličitej (DKP), ktorá sa na trh dostala pod označením Baycovin. Tento prostriedok je pomerne málo toxický, ako uvádzajú Hecht [5], Bornmann a Loeser [2] a Krumphanzl a Klejnová [9]. Vykazuje vysokú účinnosť voči bežným kontaminantom hroznových vín, predovšetkým kvasinkám a kvasinkovým mikroorganizmom. Pôsobí však mikrobicídne aj voči baktériam a plesniam. Výsledky dosiahnuté so stabilizáciou sladkých vín v ČSSR boli uverejnené v tomto časopise skôr [Minárik, Laho [10], Minárik [11]].

Na rozdiel od iných známych konzervačných látok reaguje DKP rýchle s vodou, pričom sa hydrolyticky rozkladá na etanol a kyslíčnik uhličitý. Niekoľko hodín po ošetrovaní vína sa prakticky prevažná časť DKP rozloží na vínu vlastné zložky. Preto tiež niektorí autori používajú termín „studená sterilizácia“ nápojov [Hawley [4]] a DKP označujú za „technickú pomocnú látku“ pri ošetrovaní vína [Hennig [6]]. Rýchly hydrolytický rozklad DKP vo víne súčasne vyžaduje ošetrovanie tesne pred fľaškovaním a uzavieraním fliaš. Stabilizované víno treba vo fľašiach chrániť pred rekontamináciou, nakoľko účinok esteru je jednorázový a dodatočne kontaminovaný nápoj podlieha skaze. Z tohto hľadiska je veľmi dôležitá sterilizácia korkových zátk 1,5 až 2% H_2SO_3 , dôsledná čistota používaných fliaš atď.

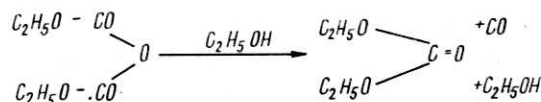
Rýchlosť hydrolýzy DKP sa mení s teplotou, ako vidieť na obr. 1. So stúpajúcou teplotou sa rýchlosť hydrolytického rozkladu esteru zvyšuje. Pri teplote miestnosti (20°C) je hydrolýza prakticky skončená za 7 hodín, pri teplote pivnice (10°C) asi za 20 až 21 hodín atď. Treba ovšem zdôrazniť, že hydrolytický rozklad DKP nie je za každých okolností úplný. V alkoholických nápojoch, napr. aj vo víne a za prítomnosti aminokyselín, proteínov, aminov, karboxylových kyselín a fenolických látok (napr.

trieslovín), môžu prebiehať niektoré reakcie, pri ktorých vznikajú vedľajšie produkty, napr. karbetoxymínokyseliny, etylkarbonáty, substituované karbamidy atď. Ich množstvo však zpravidla neprevyšuje 5 až 8 mg/l.

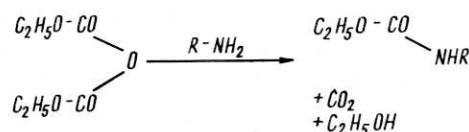
I. hydrolýza



II. alkoholýza



III. karbetoxylácia

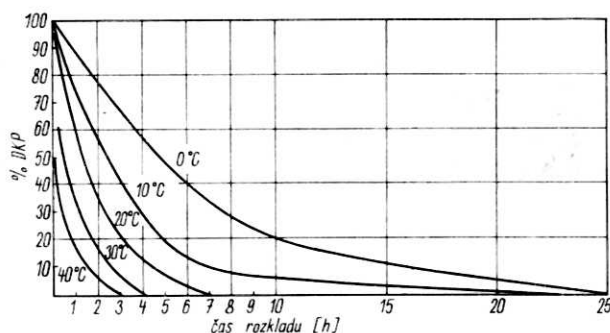


Obr. 2

Na obr. 2 vidieť schematicky mechanizmus 3 typov reakcií DKP so zložkami vína. Rýchlosť reakcie I a II sa mení so stúpajúcim pH len málo, kým rýchlosť reakcie III (karbetoxylácia) sa so zvyšujúcim pH stupňuje. Hydrolytický rozklad DKP je prevažujúcou reakciou vo víne. Alkoholýza závisí od množstva etylalkoholu a koncentrácie DKP vo víne. Pokusy so značkovým DKP- C^{14} dokázali, že v zmysle karbetoxylačných reakcií reaguje len niekoľko percent esteru.

Smrtiaci účinok DKP na mikrobiálnu bunku sa pôvodne vysvetľoval reakciou DKP s enzýmami. Ako sa však dokázalo [Mönchová [13]], k inaktívácii enzýmov by boli potrebné väčšie množstvá DKP ako pre usmrtenie mikroorganizmov. Tento rozpor možno vysvetliť mechanizmom účinku DKP, podľa ktorého v prvej fáze vzniká monoetylkarbonát, ktorý je nestály a rozloží sa na etanol a CO_2 alebo okamžite reaguje s prítomným etylalkoholom a aminoskupinami aminokyselín a proteínov. Monoetylkarbonát sa zdá byť aktívnou formou DKP, ktorá sa vytvára počas hydrolýzy (obr. 3), podľa Genth [3].

Karbetoxylácia prebieha reakciou DKP alebo jeho aktívnej formy (monoetylkarbonátu) s amino- alebo fenolickými skupinami počas hydrolýzy, ak je



Obr. 1



Nutná aplikačná koncentrácia DKP pre vína sa riadi dobou, ktorá uplynie medzi dózovaním prostriedku do vína a uzavieraním vínnych fliaš. Z hľadiska rýchleho hydrolytického rozkladu DKP je to veľmi dôležité, pretože praktické skúšky do-

Druh kvasiniek	Počet buniek	Kyselina sorbová	DKP
	Inhibičná koncentrácia rastu mg/l		
<i>Sacch. cerevisiae</i> <i>v. ellips.</i>	500	90	75
	5 000	150	90
	50 000	200	300
<i>Sacch. oviformis</i>	500	75	100
	5 000	150	200
	50 000	240	380
<i>Sacch. carlsbergensis</i>	500	50	50
	5 000	100	150
	50 000	200	270
<i>C. mycoderma</i>	500	30	40
	50 000	100	80
<i>C. zeylanoides</i>	500	50	75
	50 000	150	100
<i>C. krusei</i>	500	30	30
	50 000	70	60

Na základe doterajších výsledkov pokusnej stabilizácie vín so zvyškom cukru (3 až 30 g/l red. cukrov) sa pri strednom stupni šírenia (15 až 20 mg/l voľného SO₂) vyžadujú tieto dávky esteru:

Pre vína s 10,5 až 11 obj. % alkoholu 150 mg/l,
pre vína s 11 až 12 obj. % alkoholu 100 až 150 mg/l,
pre vína s 12 až 13 obj. % alkoholu 100 mg/l,
pre vína s 13 až 14 obj. % alkoholu 75 až 100 mg/l,

pre vína s viac ako 14 obj. % alkoholu 50 až 75 mg/l DKP.

Pre tokajské výbery a samorodné sladké vína zpravidla vystačíme so 100 mg/l DKP. Pri nižšom stupni sĺrenia (10 až 15 mg/l voľného SO_2) sú potrebné horné hranice uvedených koncentrácií.

Dôležitou otázkou je samotné dávkovanie DKP. Nakoľko jeho rozpustnosť vo vode (víně) je minimálna, osvedčuje sa pre veľkovýrobné podmienky predovšetkým dávkovanie vysokotlakovým membránovým dózovacím čerpadlom typu Orlita STA umožňujúcim kontinuálne dávkovanie do prúdu stáčaného vína. V malovýrobných podmienkach možno ester dózovať rýchlym zamiešaním do vína rýchlobežným miešadlom. Iný spôsob sa zakladá na rozprašovaní DKP vo víne pomocou rozprašovača pod tlakom inertného plynu (N_2 , CO_2). V laboratórnom merítku možno používať aj dávkovanie esteru vo forme 10 až 20 % alkoholického roztoku.

I keď DKP je zatiaľ k stabilizácii vín povolený len v niekoľkých krajinách (USA, Brazília, Grécko, Švédsko, NSR, Izrael), je pravdepodobné, že po ďalšom intenzívnom výskume esteru po stránke hygienickej, bude tento stabilizačný prostriedok postupom času pripustený aj v ďalších štátoch, ako tomu nasvedčuje veľký záujem producentov, predovšetkým na úseku bezalkoholických nápojov.

Súhrn

Uvádajú sa ďalšie poznatky o vlastnostiach a chovaní sa dietylestéru kyseliny pyrouhličitej vo

víne. Poukazuje sa na nutnosť dodržiavania určitých nevyhnutných opatrení pri ošetrovaní vín so zvyškom cukru. Prinášajú sa niektoré novšie domáce a zahraničné skúsenosti a perspektívy aplikácie tohto prostriedku pri stabilizácii sladkých vín.

Literatúra

- [1] Blouin, J. - Barthe, J. C.: Étude du pyrocarbonate d'éthyle. Essais d'utilisation pratique. = "Vignes et Vins", No. 119, 1963: 13.
- [2] Bornmann, G. - Loeser, A.: Toxikologische Studie über den Pyrokohlensäurediäthylester. = "Archiv für Toxikologie", 19, 1961: 69.
- [3] Genth, H.: On the Action of Diethylpyrocarbonate on Microorganisms. 4th International Symposium on Food Microbiology, SIK, Göteborg 1964, p. 77-85.
- [4] Hawley, H. B.: The Cold Sterilisation of Beverages. International Food Industries Congress 1964, Session 4, Paper 4.
- [5] Hecht, G.: Zur Toxikologie des Pyrokohlensäurediäthylesters. = "Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung", 114, 1961: 292.
- [6] Hennig, K.: Der Pyrokohlensäurediäthylester, ein neues, rückstandloses, gärrhemmendes Mittel. = "Weinberg und Keller", 7, 1960: 351.
- [7] Kiehlhöfer, E.: Der Pyrokohlensäurediäthylester. = "Weinberg und Keller", 9, 1962: 235.
- [8] Kotyk, A.: Intracellular pH of baker's yeast. = "Folia Microbiologica", 8, 1963: 27.
- [9] Krumphanzl, V. - Klejnová, J.: Stanovení některých vlastností DKP, prostředku na zajištění biologické stability nápojů. = "Průmysl potravin", 15, 1964: 197.
- [10] Minárik, E. - Laho, L.: Stabilizácia sladkých vín dietylestérom kyseliny pyrouhličitej. = "Kvasný průmysl", 8, 1962: 83.
- [11] Minárik, E.: Stabilizácia tokajských výberov voči biologickým zákalom. = "Kvasný průmysl", 10, 1964: 131.
- [12] Minárik, E. - Nagyová, M.: Poznatky o stabilizácii sladkých vín voči kvasinkovým zákalom. Pokroky vo vinohradníckom a vinárskom výskume, SAV, Bratislava 1966.
- [13] Mönch, G.: Pyrokohlensäure-Diäthylester, ein neues Konservierungsmittel für Bier? = "Brauwissenschaft", 14, 1961: 257.
- [14] Zyl, von J. A.: The Microbiology of South African Winemaking. Part II. The Preservation of Musts and Wines With Pyrocarbonic Acid Diethyl ester. = "South African Journal of Agricultural Science", 5, 1962: 293.

Došlo do redakcie 5. 4. 1966.

ОПЫТ ПО СТАБИЛИЗАЦИИ СЛАДКОГО ВИНА СЛОЖНЫМ ЭТИЛОВЫМ ЭФИРОМ ПИРОУГЛЕКИСЛОТЫ

В статье приводятся новейшие опытные данные о свойствах сложного этилового эфира пируглекислоты и о его поведении в виноградном, сладком вине. Отмечается необходимость соблюдения определенных мер предосторожности при обработке вина с повышенным содержанием сахара. Рассматриваются результаты полученные в Чехословакии и за границей при применении описываемого метода стабилизации сладкого вина и намечаются его дальнейшие перспективы.

WEITERE ERFAHRUNGEN MIT DER SÜSSWEINSTABILISIERUNG MITTELS DIÄTHYLESTER DER PYROKOHLENSÄURE

Es werden neue Erkenntnisse über die Eigenschaften und das Verhalten des Diäthylesters der Pyrokohlensäure in Weinen angeführt. Es wird auch auf die Notwendigkeit der Einhaltung bestimmter Massnahmen bei der Behandlung der Weine mit Restzuckergehalt hingewiesen. Einige neue hiesige und ausländische Erfahrungen werden erörtert und die Perspektive der Applikation des erwähnten Stabilisierungsmittels angedeutet.

STABILIZATION OF SWEET WINE WITH DIETHYL ESTER OF PYRO- CARBONIC ACID

The article deals with the results of recent research works on the properties of diethyl ester of pyrocarbonic acid and its behaviour in wine. Some special measures must be taken when treating wine with higher sugar content. Experience of Czechoslovak industry employing the described method for stabilizing wine is compared with that obtained abroad and prospects of further development are briefly evaluated.

