

**Inž. Dušan Terčelj**  
Kmetijski inštitut Slovenije Ljubljana

### PROUČAVANJE OSOBINA METAVINSKE KISELINE

Proučavali smo kvalitet metavinske kiseline domaće proizvodnje u uporedbi sa metavinskom kiselinom francuskog porijekla.

#### LITERATURA

Različiti autori kao Ribéreau-Gayon, Garoglio, T. de Rosa, Paronetto u svojim knjigama navode upotrebu metavinske kiseline kao sredstva za sprečavanje taloženja vinskog kamena u bocama. Metavinsku kiselinu su proučavali mnogi autori kao Scazzolla, Carafa, Cantarelli, Paronetto, E. Peynaud i G. Guimberteau, Wucherpennig i Bretthauer, Rentschler i Tanner, Vladimir Beneš i Vladimir Krumphanzl i drugi.

Većina autora smatra, da metavinska kiselina kod doze 5—10 g/hl, sprečava stvaranje kristala vinskog kamena u vinu. Mehanizam sprečavanja stvaranja kristala nije nam još poznat, dok autori na različite načine objašnjavaju njeno djelovanje. Efikasnost metavinske kiseline traje više meseci, a zavisi od temperature. Kod više temperature metavinska kiselina brže hidrolizira i gubi na djelovanju.

#### PROIZVODNJA METAVINSKE KISELINE

Metavinska kiselina se dobije grijanjem d-vinske kiseline kod 170 °C i normalnog pritiska ili na 150 °C sniženim pritiskom. U vakuumu se voda eliminira i stvara se manje nepoželjnih kiselina. Kada grijemo vinsku kiselinu bez dodatka vode, da se ta odstranjuje, dobićemo više anhidrida vinske kiseline:

- ditartarnu kiselinu (ili izotartarnu)  $C_8H_{10}O_{11}$
- tartrelnu kiselinu (topljivi anhidrid vinske kiseline)  $C_4H_4O_5$
- netopljivi anhidrid vinske kiseline.

Kod suhe destilacije d-vinske kiseline stvaraju se još: octena kiselina, pirogroždana kiselina  $COOH-CO-CH_3$  i pirovinska kiselina  $C_5H_8O_4$ .

Tartrelna i pirovinska kiselina daju vinu strani ukus po karamelu. Pirovinska kiselina je otrovna.

Po starijoj nomenklaturi metavinska kiselina je kao i mezotartarna kiselina, neaktivni izomer vinske kiseline, a otkrio ju je još Pasteur, a kasnije su je nazvali metavinska kiselina. U trgovačkoj struci smatralo se je da je produkt grijanja vinske kiseline, koja sprečava taloženje tartarata, ta ista mezovinska kiselina nazvana takođe metavinska kiselina, i kao takva dobila je svoje trgovačko ime.

Noviji autori smatraju metavinsku kiselinu kao anhidrid vinske kiseline, inače ditartarnu kiselinu, koju još i dalje nazivamo pod domaćim imenom metavinska kiselina. Ova nastane tako, da se kod grijanja izdvoji molekula vode kod svake molekule vinske kiseline, te se tako izgubi jedna kiselinska

grupa. Kada vinska kiselina izgubi molekulu vode, ima samo polovinu kiselosti od početne vinske kiseline te je potrebna samo polovina doze alkalija za neutralizaciju kao kod prvobitne vinske kiseline. Teoretski bi morala vinska kiselina izgubiti 50% kiselosti kod oduzimanja vode iz svake molekule kiseline. Ipak u praksi to postignemo do 40%, ili obično 36%. To zovemo esterifikacijom vinske kiseline, a procenat zaestrenja je esterifikacijski indeks metavinske kiseline. O 33% esterifikacije govorimo kad od tri molekule sa šest kiselinskih grupa ispadnu samo dve molekule vode. U koliko je veći esterifikacijski indeks, toliko je efikasnija metavinska kiselina.

### CILJ PROUČAVANJA

Želili smo da proučimo:

- a) da li metavinska kiselina različitih proizvođača, koji su na našem tržištu odgovaraju međunarodnim normama za upotrebu u enologiji,
- b) efikasnost metavinske kiseline raznih proizvođača za sprečavanje taloženja vinskog kamena u vinu,
- c) uticaj metavinske kiseline na organoleptičke osobine vina.

Analizirali smo slijedeće uzorke metavinske kiseline:

- Uzorak br. 1: MV kiselina — standardni uzorak TOK, Ilirska Bistrica  
Uzorak br. 2: MV kiselina — popravljani uzorak TOK, Ilirska Bistrica  
Uzorak br. 3: MV kiselina — standardni uzorak PZ Aleksinac  
Uzorak br. 4: MV kiselina — Polytartyl (francuski uzorak)

### METODE PROUČAVANJA

Kvalitet metavinske kiseline smo proučili:

- A) po međunarodnom enološkom kodeksu (izdao OIV 1964 g)
- b) po metodama, koje navodi Garoglio
- C) po vlastitim testovima

#### **Ad A) Po međunarodnom enološkom kodeksu**

- 1) metavinska kiselina mora biti u prahu bele do žućkaste boje,
- 2) test sa resorcinom u sumporno-kiseloj sredini, mora dati ljubičastu boju kao znak, da je metavinska kiselina,
- 3) kod kontrole prisutnosti poliestara sa kalcijским acetatom, otopina mora ostati čista. Amorfna mutnost je naime znak da je u uzorku poliestar,
- 4) metavinska kiselina mora odgovarati zahtjevima o čistoći vinske kiseline,
- 5) 10% otopina metavinske kiseline u vodi mora biti čista i skoro bezbojna,
- 6) djelovanje metavinske kiseline ispitujemo sa zasićenom otopinom kalijevog bitartarata, kojoj dodajemo metavinsku kiselinu i alkohol. Određujemo esterifikacijski indeks koji mora biti najmanje 32%.

#### Ad B) Po metodama Garoglia:

- 1) metavinska kiselina ne smije imati slobodne vinske kiseline niti piro-tartarne kiseline, koje su štetne, što dokazujemo dodatkom krećnog mleka, otopinom kreča i otopinom kalcijevog acetata,
- 2) određivanje indeksa esterifikacije sa titracijom otopine metavinske kiseline sa n/10 lužinom,
- 3) određivanje antibitartarne jakosti vršimo tako, da zasićenoj otopini kalijeveg bitartrata dodamo metavinsku kiselinu i alkohol. Proba se ne smije zamutiti.

#### Ad C) Vlastiti testovi:

- 1) Izvršili smo ispitivanje djelovanja različitih doza metavinske kiseline u vinu,
- 2) Izvršili smo ispitivanje uticaja metavinske kiseline na organoleptička svojstva, koja je utvrdila degustacijska komisija po metodi duo-trio testa, a rezultate smo vrednovali po metodi  $\chi^2$ .

#### REZULTATI ISTRAŽIVANJA

#### Ad A) Po međunarodnom kodeksu

- 1) Izgled analiziranih uzoraka metavinske kiseline:  
Uzorak br. 1: komadi različitog oblika i veličine, blijedosmeđe boje, u polietilenskoj vrećici  
Uzorak br. 2: žućkasti prah, u polietilenskoj vrećici  
Uzorak br. 3: prah i pločice različitih oblika i debljine, smeđesivkaste boje, porozan pa se rado drobi u sitne dijelice; u polietilenskoj vrećici  
Uzorak br. 4: bijeli prah sa blago obojenom niansom, u polietilenskoj vrećici. Svi analizirani uzorci imaju blagi miris po karamelu.
- 2) Sva četiri uzorka daju sa rezorcinom u sumporno kiseloj sredini kod 150 °C jako ljubičastu boju.
- 3) Kontrola prisutnosti poliestara daje sledeće rezultate

otopina sa kalcijevim acetatom	odmah	poslije 24 sata
Uzorak br. 1	potpuno bistro	nema taloga
Uzorak br. 2	potpuno bistro	nema taloga
Uzorak br. 3	mutno	na dnu bijeli talog
Uzorak br. 4	mutno	na dnu bijeli talog

Amorfna mutnost i talog su znak, da su u uzorku štetni poliesteri.

- 4) Svi uzorci metavinske kiseline po čistoći odgovaraju uslovima farmakopeje Jug. II za vinsku kiselinu.

- 5) 10% otopine MV kiseline u vodi koja bi morala ostati čista, daje slijedeću sliku:  
 Uzorak br. 1: MV kiselina se brzo topi, otopina je bistra, blijedožučkaste boje,  
 Uzorak br. 2: MV kiselina se brzo topi, otopina je bistra, blijedožučkaste boje,  
 Uzorak br. 3: MV kiselina se polako topi, otopina je mutna sa dijelićima koji plivaju blijedožučkaste boje,  
 Uzorak br. 4: MV kiselina jako se polako topi, otopina je mutna sa dijelićima, koji plivaju, tvori se sivkasta obonina.
- 6) Dokaz djelovanja je dao slijedeću sliku:

	ukupna količina kiseline (%)	Broj zaestrenja (%)
Uzorak br. 1	107,2	30,9
Uzorak br. 2	111,7	34,9
Uzorak br. 3	108,4	43,4
Uzorak br. 4	109,1	45,0

za enološke potrebe mora MV kiselina imati najmanje 105% vinske kiseline i 32% zaestrenih kiseline.

**Ad B) Prema Garoglio-u:**

- 1) Ispitivanje sa krećnim mlijekom: Mutnost se nije pojavila ni kod jednog uzorka: to nam je dokaz, da nema slobodne vinske kiseline. Ispitivanje sa kalcijevim acetatom:  
 Uzorak br. 1 otopina potpuno bistra, taloga nema  
 Uzorak br. 2 pokazuje se slaba mutnost  
 Uzorak br. 3 mutnoća se javlja odmah po dodavanju reagensa, po slije se ostvaruju grudvice.  
 Uzorak br. 4 isto kao uzorka br. 3  
 Mutnoća je dokaz anhidrida i drugih kiseline, koje su štetne kao npr. pirotartarna.
- 2) Esterifikacijski indeks smo određivali po međunarodnom kodeksu
- 3) Određivanje antitartarne jakosti (test sa zasićenom rastopinom kalcijevog bitartarata) dao je slijedeće rezultate:  
 Uzorak br. 1 potpuno bistro  
 Uzorak br. 2 slaba mutnost  
 Uzorak br. 3 mutno  
 Uzorak br. 4 mutno

### Ad C) Vlastiti testovi:

Ispitivanje djelovanja u vinu i ispitivanje utjecaja MV kiseline na organoleptička svojstva izvršili smo kod Slovenačkih vina, i to sa 3 vina podravskog vinorodnog rajona i kod 2 uzorka primorskog vinorodnog rajona.

Vina plavo bistrena filtrirana i sa bentonitom stabilizirana godišta 1967, smo u martu 1968. god. tretirali sa slijedećim dozama ispitivanih MV kiselina: 0,50 mg/l, 100 mg/l, 150 mg/l i 200 mg/l.

Analizirana vina bila su slijedećeg sastava:

Odlike	T. rizl. Maribor	T. rizl. Ptuj	Z. silv. Ptuj	Rebula Vipava	Pinela Vipava
spec. težina	0,9938	0,9949	0,9972	0,9959	0,9958
alkohol %	11,76	11,04	11,50	9,63	9,46
alkohol g/l	92,8	87,1	90,7	76,0	74,7
ukup. ekstr.	24,0	23,1	31,7	22,8	21,8
red. šećer	1,9	2,1	8,4	1,6	1,6
ekstr. bez šećer.	23,1	22,0	24,3	22,2	21,2
ukup. kisl.	6,6	7,5	8,3	8,3	8,7
vinska kisl.	2,7	2,41	3,46	1,84	3,05
pH	3,2	3,1	3,0	3,2	2,93
pepeo	2,00	1,81	1,90	1,92	1,40
K mg/l	660	650	591	575	770
Na mg/l	56	10	13	7,4	7,4
Fe mg/l	1,5	5,0	7,0	4,0	3,0

### ISPITIVANJE EFIKASNOSTI DJELOVANJA MV KISELINE U VINU

Tretirane uzorke vina smo u komparaciji sa netretiranim uzorcima držali 14 dana u frižideru na  $-5^{\circ}\text{C}$ .

Ispitivanje je pokazalo da je za stabilnost bla dovoljna doza 50 mg/l kod svih uzoraka MV kseline, samo kod uzorka br. 1 morali smo upotrebiti dozu od 100 mg/l.

## ISPITIVANJE METAVINSKE KISELINE NA ORGANOLEPTICKA SVOJSTVA VINA

Navedenih 5 vrsta vina su ocjenjivale dvije komisije degustatora po metodi duo-trio testa. Organoleptička ocjena je pokazala, da ni jedan od degustatora nije signifikantno utvrdio prisutnost MV kiseline kod svih 5 uzoraka kod doza do 20 g/hl. Samo neki degustatori su osjetili i signifikantno utvrdili priokus i miris kod doze 20 g/hl. Ova doza je dva puta normalne doze, koja je inače dovoljno efikasna te se upotrebljava u vinarstvu.

### DISKUSIJA

- 1) Test za određivanje efikasnosti metavinske kiseline po međunarodnom kodeksu OIV ne slaže se sa testom, kojega navodi Garoglio. Garoglio više pazi na čistoću metavinske kiseline, tj. da nisu prisutni štetni sporedni produkti, međunarodni kodeks daje važnost efikasnosti MV kiseline.
- 2) Kod određivanja prisutnosti pirogroždane kiseline, vidimo, da ona nije prisutna kod uzoraka br. 1, 2, dok je prisutna kod uzoraka 3, 4. J. Ribèreau - Gayon smatra, da bi se količina do 5% mogla tolerirati, jer je to ipak mala doza pirogroždane kiseline na 1 litar vina, makar je ona otrovna.
- 3) Slobodne vinske kiseline nema ni u jednom uzorku. Ta bi mogla stvarati kristale, ako bi bila prisutna.
- 4) Efikasnost metavinske kiseline mjerimo stupnjem zaestrenja tj. sa esterifikacijskim indeksom. Po Scazzolli i Chenardu smatra se da je:

dobar kvalitet metavinske kiseline s indeksom	36—40%
srednji kvalitet metavinske kiseline s indeksom	30—35%
nezadovoljavajući kvalitet metavinske kiseline s indeksom ispod	30%

Po testu na efikasnost prema međunarodnom kodeksu odgovaraju svi uzorci osim uzorka br. 1. Po testu Garoglia ima — takođe i uzorak br. 1 dovoljno djelovanje.

- 5) Kod ispitivanja efikasnosti MV kiseline u vinu opazili smo, da MV kiselina stvara mutnoću i talog u vinu, koji je bilo već stabilizirano s bentonitom. Beneš smatra, da MV kiselina stvara sa ferri spojevima mutnoću i ima pozitivnu reakciju sa bjelančevinama. Scazzola to negira i smatra, da se MV kiselina ne veže sa proteinima. Priznaje, da se vina, koja su tretirana sa bentonitima ne mute, ali ako nisu tretirana bentonitima mute se. Vina se kasnije očiste, a smatra, da mutnoća nije nastala radi flokulacije proteina, jer kasnije mutnoća nestane.

Po našim pokusima različite metavinske kiseline različito mute vina. Željezo u našim pokusima nije uticalo, jer su se vina mutila sa 1,5 mg/l i sa 7 mg/l vina. MV kiselina sa višim esterifikacijskim indeksom jače je mutila vino nego kiseline sa nižim esterifikacijskim indeksom, i veće doze jače od manjih. MV kiselina se djelomično veže na proteine i ispada takođe u vinu koje je bilo stabilizirano sa bentonitom. Djelimično se veže prisutna tartrelna kiselina sa kalcijem u netopive taloge, koji mute vina u mliječnu nijansu. MV kiselina djeluje kao koloid sa elektronegativnim nabojem u vinu.

Prema našim pokusima možemo tretirati sa MV kiselinom već očišćeno vino, nekoliko dana prije punjenja u boce. Nastali talog zadržimo sa EK-filtrerom kod punjenja.

### ZAKLJUČAK

Iz rezultata vidimo, da nijedna od opisanih metavinskih kiselina potpuno ne odgovara međunarodnim normama. Metavinska kiselina iz PZ Aleksinac i francuski Polytartryl imaju doduše visok esterifikacijski indeks i efikasne su, ali imaju prisutne anhidride i druge kiseline, koje su štetne.

Standardni uzorak TOK iz Ilirske Bistrice, nema štetnim sporednih produkata raspada vinske kiseline, ali ima nizak esterifikacijski indeks, koji inače još zadovoljava, ali zahtijeva višu dozu kod upotrebe. Poboljšani proizvod TOK Ilirska Bistrica najviše se približava međunarodnim normama, jer ga esterifikacijski indeks svrstava u dobar kvalitet, dok je pirogroždana kiselina prisutna samo u tragovima.

### LITERATURA

1. J. Ribéreau-Gayon et E. Peynaud: *Traité d'oenologie* 1., II. Paris 1960
2. L. Paronetto: *Ausiliari fisici, chimici, biologici in enologia*, Verona 1963
3. Tullio de Rosa: *Tecnica dei vini spumanti*, Conegliano 1964
4. P. G. Garoglio: *La nuova enologia*, Firenze 1965
5. E. Scazzolla: *L'acido metatartarico in enologia*; *Annales des Fals. et Fraudes* n. 568/avril 1956
6. L. Paronetto: *Attualità nel campo vitivinicolo*, *Rivista di Viticoltura ed Enologia* n. 9, 1957
7. P. Carafa: *L'acido metartarico in enologia*, *Rivista di Viticoltura ed Enologia*, Conegliano n. 11, 1958
8. C. Cantarelli: *Controllo analitico dei trattamenti stabilizzanti con acido metatartarico*, *Vini d'Italia* n. 14, 1961
9. E. Peynaud: *Sur l'emploi de l'acide métatartrique*, *Journée Vinicole*, 12 avril 1961

10. E. Peynaud et G. Guimberteau: Recherches sur la constitution et l'efficacité anticristallisante de l'acide métatartrique, Industries agricoles et alimentaires n. 2, 1961
11. Wucherpfennig, Bretthauer: Über die Störung einer Weinsäurebestimmungsmethode bei Anwesenheit von Metaweinsäure, Zeitschrift für Lebensmittel — Untersuchung und Forschung H3/1962
12. Vladimír Beneš i Vladimír Krumphanzl: Stabilizace vin kyseliny metavinnou a je jí výroba, kvasný průmysl 10/1964
13. Le Codex Oenologiques International. Office International de la Vigne et du Vin. Paris 1964.