

Kyselina vínna - príprava a použitie v potravinárskom priemysle

HELENA MIKOVÁ - MICHAL ROSENBERG - LUDMILA KRIŠTOFÍKOVÁ

SÚHRN. Príspevok podáva prehľad novších dostupných poznatkov použitia kyseliny vínnej v rôznych oblastiach priemyslu. Kyselina vínna sa používa najmä v potravinárstve (napr. pri výrobe šumivých nápojov, v pekárstve do práškov do pečiva, pri príprave želatínových práškov) a v medicíne. V práci sú uvedené možnosti prípravy kyseliny vínnej. Najčastejšie sa pripravuje chemickým spôsobom - izoláciou z vínneho kameňa. Základom fermentačnej prípravy je konverzia kyseliny 5-keto-D-glukónovej alebo kyseliny epoxy-jantárovej na kyselinu vínnu.

Kyselina vínna patrí medzi významné organické kyseliny a jej spektrum použitia je veľmi široké. V súčasnosti dopyt po tejto kyseline, nielen vo svete, ale aj u nás, stále rastie.

Kyselina vínna je prítomná v rôznych druhoch ovocia, hlavne v hrozne a je najdôležitejšou kyselinou v muštach a vo víne. V prírode sa vyskytuje čiastočne voľná a z časti ako draselná, vápenatá alebo horečnatá soľ.

Z hľadiska chemickej štruktúry je kyselina vínna dvojsýtna kyselina s dvoma asymetrickými uhlíkmi. Jej systematický názov je kyselina 2,3-dihydroxybután-diová. Obsahuje dve hydroxylové a dve karboxylové skupiny. Vyskytuje sa v štyroch rôznych modifikáciach. Kyselina D(-) a L(+)-vínna sú opticky aktívne, racemická kyselina (D,L)-vínna a kyselina mezo-vínna sú opticky inaktívne.

Z komerčného hľadiska patrí táto kyselina medzi atraktívne produkty, čo dokazuje široké spektrum jej využitia v najrozmanitejších priemyselných odvetviach, predovšetkým však v potravinárskom a farmaceutickom priemysle. V súčasnosti je ročná svetová produkcia kyseliny vínnej 50 000 ton [1].

Približne 50 % celkového vyrobeného množstva predstavuje potravinárska kyselina vínna. Má vynikajúce organoleptické vlastnosti a preto sa pridáva ako acidifikačné činidlo do rôznych druhov nealkoholických nápojov, vrátane

šumivých práškov, a tiež do množstva potravinárskych produktov, ako sú napr. ovocné želatíny, želatínové prášky, kandizované ovocie, cukrovinky a pod. Okrem toho v cukrárenstve sa pridáva kyselina vínna do želatínových dezertov. V potravinárstve sa využíva nielen čistá kyselina L(+)-vínna, ale aj niektoré jej soli. Pri výrobe chleba a pečiva sa ako emulgátory s výhodou pridávajú zmesové acylglyceroly (mono- a diacylglyceroly) s kyselinou diacetylvínnou. Zlepšuje sa tým spracovateľnosť cesta a predlžuje sa trvanlivosť pekárskych výrobkov. V pekárstve sa používa aj ďalšia soľ kyseliny vínnej - hydrogenvínan draselný, a to pri výrobe práškov do pečiva.

Druhým najväčším odberateľom kyseliny vínnej je farmaceutický priemysel (25 % celkového vyrobeného množstva). Farmaceutická kyselina vínna, ako najčistejšia forma, je dôležitou zložkou niektorých lekárskeho preparátov, ako napr. Etanbutol, Naproxen, Metaprolol. Okrem toho sa používa k príprave niektorých solí alkaloidov a na delenie zmesi optických izomérov. Je zložkou aj ďalších výrobkov, ako sú šumivé prášky na prečisťovanie organizmu alebo vínne emetikum.

Technická kyselina vínna, zmes opticky aktívnych a inaktívnych foriem, má uplatnenie hlavne vo fotografickom, keramickom, metalurgickom a textilnom priemysle. Využívajú sa hlavne niektoré soli kyseliny vínnej, ako je napr. Rochellova soľ alebo vínny kameň, ktorý je vynikajúcim prostriedkom na čistenie mosadze. Kyselina vínna sa tiež používa pri farbení kovov a v galvanometrii. Rochellova soľ má uplatnenie najmä pri striebrení zrkadiel, v laboratóriách je zložkou Fehlingových roztokov na stanovenie redukujúcich látok, hlavne cukrov.

V súčasnosti sú známe dva základné spôsoby prípravy kyseliny vínnej - chemická syntéza a fermentačný spôsob.

Chemický spôsob výroby a izolácia z prírodných zdrojov

Jedným z prvých spôsobov prípravy kyseliny vínnej bola jej izolácia zo zvyškov dužiny, ktorá zostáva pri výrobe grapefruitových džúsov. Stlačená dužina sa varí s vodou, alkohol, ak je prítomný, sa oddestiluje. Horúca zmes sa vyčíri a číra kvapalina je ochladená na kryštalizovanie. Takto získaný kryštalizačný roztok obsahuje 85-90 % hydrogenvínanu draselného.

Okrem tohto spôsobu možno kyselinu vínnu izolovať aj z tamarindových listov, ktoré obsahujú 8-13 % tejto kyseliny (v prepočte na sušinu). Tamarindy sú rozšírené hlavne v Južnej a Západnej Indii. Z roztoku, v ktorom sú tieto listy lúhované, sa získava zrážaním kyselina vínna ako vínan vápenatý. Výťažok kyseliny vínnej je však malý, preto tento proces z ekonomického hľadiska nie je výhodný.

Najrozšírenejším spôsobom prípravy kyseliny vínnej je chemická syntéza. Veľké množstvo tejto kyseliny vzniká ako vedľajší produkt pri výrobe vína. Základným materiálom je vínny kameň alebo usadeniny a kaly, ktoré vznikajú

v kvasných kadiach pri výrobe vína. Usadeniny a kaly, s vlhkosťou cca 50 %, obsahujú približne 15-25 % solí kyseliny vínnej, vínny kameň až 40-70 %. Z tohto materiálu sa získava kyselina vínna jeho rozpustením v zmesi kyseliny dusičnej a sírovej. Tento roztok sa zahreje na teplotu 70 až 80 °C a pridá sa k nemu CaCO_3 . Postupne sa vyzráža vínan vápenatý, z ktorého sa pripravuje kyselina vínna [2]. Surový vínan vápenatý sa najskôr rozloží prídavkom kyseliny sírovej v malom nadbytku. Vylúčený síran vápenatý sa oddelí a získaný roztok kyseliny vínnej sa odparí na vákuovej odparke a nechá sa kryštalizovať [3].

Získaný produkt sa čistí, rekryštalizuje až do dosiahnutia požadovanej akosti a čistoty. Množstvo takto pripravenej kyseliny vínnej je však limitované. Dodávky základného materiálu sú nestále a obmedzené, preto bolo žiadúce vyvinúť postup, ktorým by sa kyselina vínna vyrábala z dostupnejšieho a pritom ekonomicky výhodného zdroja.

Ako východiskový materiál boli preto neskôr použité rôzne organické kyseliny [4]. Kyselinu vínnu možno pripraviť oxidáciou kyseliny fumarovej alebo maleínovej, resp. jej anhydridu, v prítomnosti katalyzátora z paládia alebo vanádu. Do reakčnej zmesi vstupuje substrát, katalyzátor, rozpúšťadlo a oxidujúce činidlo. Katalyzátor sa používa vo forme rozpustných solí (PdCl_2 , PdBr_2 , VSO_4 a ďalšie). Rozpúšťadlo je prevažne polárne a kyselina maleínová, katalyzátor aj oxidačné činidlo musia byť v ňom dobre rozpustné. Ako oxidačné činidlo môže byť použitý kyslík, vzduch, mednaté soli, HNO_3 , dusičnany alkalických kovov. V priebehu reakcie vzniká kyselina vínna, ktorá sa následne izoluje. V prvom kroku sa filtráciou odstráni katalyzátor a rozpúšťadlo sa odparí alebo odstráni destiláciou za zníženého tlaku. Zvyšok sa rozpustí vo vode, roztok sa zalkalizuje a zahrieva, čím sa vyzráža zvyšok katalyzátora. Po odfiltrovaní tohto zvyšku sa kyselina vínna zráža prídavkom roztoku CaCl_2 za vzniku vápenatej soli. Výťažky sa pohybujú od 9,5 % do 67,5 %.

Neskôr bol vyvinutý kombinovaný spôsob na prípravu kyseliny vínnej [5]. Ako východiskový materiál bola použitá kyselinu maleínová, resp. jej anhydrid. V prvom stupni sa anhydrid kyseliny maleínovej, CaCO_3 , Na_2WO_4 alebo Na_2MoO_4 zmiešajú s destilovanou vodou a s hydrogenperoxidom, pričom maleínan vápenatý konvertuje na vápenatú soľ kyseliny cis-epoxyjantárovej. Tento sa môže izolovať filtráciou a premytím. Jeho výťažok je 96 %. Reakcia prebieha 4 hodiny pri $68^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. V druhom stupni sa cis-epoxyjantaran vápenatý rozloží koncentrovanou kyselinou sírovou ($\text{pH}=1,3$) a po 4 hodinách pri teplote 100°C konvertuje na kyselinu (\pm)-vínnu v 95 % výťažku. Z výsledného roztoku sa získa po vákuovom odparení technická kyselina vínna. Matečný lúh možno recyklovať do hydrolytického stupňa. Vysokočistú kyselinu vínnu možno získať jej rozpustením v demineralizovanej vode a rekryštalizáciou.

Postupy prípravy kyseliny vínnej chemickou cestou majú veľa nevýhod. Hlavnou nevýhodou je, že syntézou vzniká veľké množstvo opticky inaktívnej D,L(-)formy kyseliny vínnej a len malé množstvo prírodnej formy - kyseliny

L(+)-vínnej. Opticky inaktívna D,L(-)forma kyseliny vínnej má nižšiu rozpustnosť než prírodná L(+)-forma a je nevhodná pre komerčné využitie. Ešte stále sú pochybnosti o zdravotnej bezpečnosti a správnej chuti potravín, do ktorých bola pridaná.

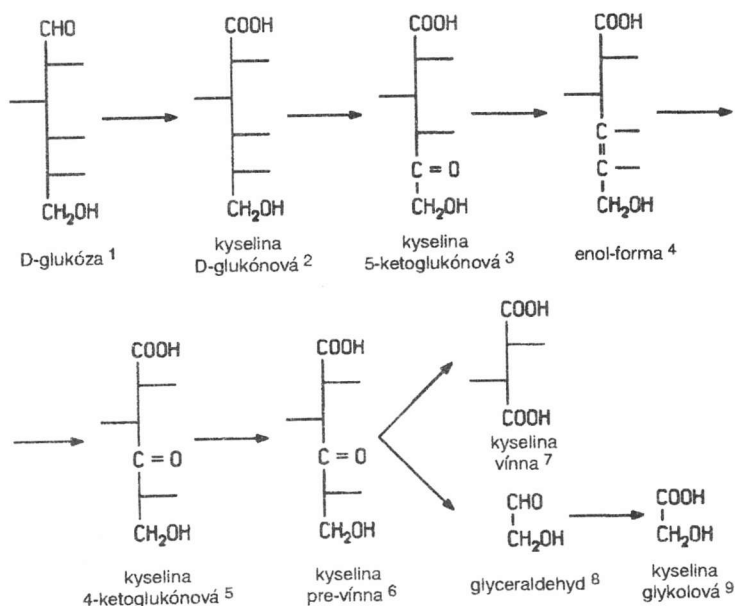
Fermentačné spôsoby prípravy

Charakter fermentačnej technológie závisí nielen od produkčného kmeňa, ale aj od ďalších parametrov, ako sú napr. dostupnosť základných surovín, požiadavky na čistotu a kvalitu produktu. V súčasnosti je známa fermentačná príprava kyseliny L(+)-vínnej prostredníctvom baktérií. Podľa zdroja, ktorý sú bakteriálne kmene schopné utilizovať, ich možno rozdeliť do dvoch základných skupín: kmene využívajúce sacharidické substráty ako je glukóza alebo kyselina 5-keto-D-glukónová (*Acetobacter* a *Corynebacterium*) a kmene, ktoré konvertujú kyselinu epoxijantárovú na kyselinu L(+)-vínnu (*Alcaligenes*, *Achromobacter*, *Rhizobium*, *Pseudomonas* a *Nocardia*).

Príprava kyseliny vínnej zo sacharidických substrátov

V bakteriálnych fermentáciach na sacharidických substrátoch dominujú kmene z rodu *Acetobacter*, predovšetkým druh *Acetobacter suboxydans*. Sú to gramnegatívne, obligátne aeróbne baktérie tyčinkovitého tvaru. Rastú v rozmedzí teplôt 5-42 °C s optimom pri 30 °C. Prvé práce venované produkcii kyseliny L(+)-vínnej pomocou kmeňa *Acetobacter suboxydans* sa objavili už v 40-tych rokoch. Ide o aeróbnu fermentáciu s využitím kmeňa *Acetobacter suboxydans* ATCC 621, kde ako základný substrát bola použitá glukóza. Rýchlosť produkcie bola zvyšovaná prítomnosťou katalyzátora - vanadičnej zlúčeniny. Kyselinu vinnu je možné pripraviť aj pomocou *Pseudomonas fluorescens* s použitím draselnej soli kyseliny 5-keto-D-glukónovej ako substrátom, pričom výťažok kyseliny vínnej bol v dôsledku komplikovanej izolácie veľmi nízky [6]. V 50-tych rokoch bola pripravená kyselina L(+)-vinná a pomocou chromatografie potvrdená jej produkcia z draselnej soli kyseliny 5-keto-D-glukónovej kmeňom *Acetobacter suboxydans* s prídavkom V₂O₅ do média [7].

Prítomnosť kyseliny pantoténovej v médiu pozitívne ovplyvňuje výťažok kyseliny L(+)-vínnej. Zistilo sa, že je potrebná pre rast baktérií *Acetobacter suboxydans*. Množstvo kyseliny vínnej, ako sa ukázalo, závisí od pridaného množstva kyseliny pantoténovej [6]. Kotera a Kodama referovali o vysokom výťažku kyseliny vínnej mutantnými kmeňmi *Acetobacter suboxydans* v koncentrácii 11,6 g kyseliny vínnej na 1 liter média. Zistilo sa, že najskôr vzniká z kyseliny 5-keto-D-glukónovej, ktorú produkovali neporušené bunky *Acetobacter suboxydans* v prítomnosti NH₄VO₃, 1,2-dihydroxyetylhydrogen-L(+)-vínan, ktorý je následne konvertovaný bunkami na kyselinu vinnu [8,9].



OBR. 1. Predpokladaný mechanizmus tvorby kyseliny vínnej z glukózy u *Acetobacter suboxydans* [9].

FIG. 1. Proposed pathway from glucose to tartaric acid in *Acetobacter suboxydans* [9].
 1 - D-glucose, 2 - D-gluconic acid, 3 - 5-ketogluconic acid, 4 - enol form, 5 - 4-ketogluconic acid, 6 - pre-tartaric acid, 7 - tartaric acid, 8 - glyceraldehyde, 9 - glycolic acid.

Predpokladaný proces prípravy kyseliny vínnej z glukózy pomocou kmeňa *Acetobacter suboxydans* je znázornený na obrázku obr. 1.

Prvým dôležitým krokom fermentácie je teda konverzia glukózy na kyselinu 5-keto-D-glukónovú. Z nej sa potom tvorí 1,2-dihydroxyetylhydrogen-L(+)-vínan (nazývaný aj „kyselina pre-vínna“). Časť tejto kyseliny sa rozkladá na kyselinu vínnu a z druhej časti sa tvorí cez glyceraldehyd kyselina glykolová.

V roku 1986 Bhat a kol. [10] pripravil postupnou adaptáciou na kyselinu glukónovú ako jediného zdroja uhlíka nové mutantné kmene *Acetobacter suboxydans*, ktoré boli následne použité na produkciu kyseliny vínnej. Výťažok kyseliny vínnej bol 2-krát vyšší (10,8 g na 1 liter média) v porovnaní s neadaptovaným kmeňom *Acetobacter suboxydans* (4,5 g na 1 liter média).

Bolo dokázané, že bakteriálny kmeň *Acetobacter oxydans* nie je schopný produkovať kyselinu vínnu z glukózy, aj napriek tomu, že dokáže oxidovať glukózu na kyselinu D-glukónovú a z nej ďalej tvoriť kyselinu 5-keto-D-glukónovú a kyselinu 2-keto-D-glukónovú, ktoré sú vylučované do média. Ako bolo už ukázané, kyselina 5-keto-D-glukónová je vhodným prekursorom pre tvorbu kyseliny L(+)-vínnej u baktérií *Acetobacter suboxydans*. Avšak *Acetobac-*

ter oxydans, hoci tvorí kyselinu 5-keto-D-glukónovú, nie je schopný produkovať samotnú kyselinu vínnu [11].

Kontinuálna fermentácia využívajúca kmene *Acetobacter suboxydans* nepriesla očakávané výsledky v konverzii kyseliny 5-keto-D-glukónovej na kyselinu L(+)-vínnu. Výsledné koncentrácie boli nízke a okrem hlavného produktu vznikali aj vedľajšie produkty, najmä kyselina glykolová, ktorá má inhibičný účinok na rast buniek. V dôsledku týchto nevýhod sa stal tento proces výroby kyseliny L(+)-vínnej ekonomicky málo atraktívny a menej používaný.

Príprava kyseliny vínnej z kyseliny epoxyjantárovej

Vhodným spôsobom prípravy kyseliny vínnej je konverzia kyseliny epoxyjantárovej alebo jej solí na kyselinu vínnu. Na tomto substráte sa testovalo veľké množstvo mikroorganizmov. Zistilo sa, že ho dokážu utilizovať a využívať na produkciu kyseliny vínnej len niektoré bakteriálne kmene.

Foster a Wilkoff [12,13] publikovali práce, v ktorých opísali mikrobiálnu produkciu kyseliny trans-epoxyjantárovej, vznikajúcej ako medziprodukt niektorých kmeňov druhov vláknitých húb ako sú *Paecilomyces varioti*, *Aspergillus fumigatus*, *Penicillium vermiculatum* a *Flavobacterium* sp.

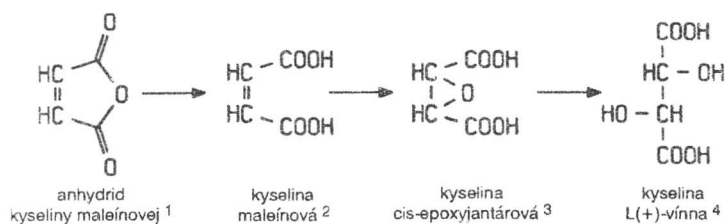
Bakteriálne kmene z rodov *Achromobacter* a *Alcaligenes* produkujú enzým D-vínno-epoxidázu, schopnú katalyzovať konverziu kyseliny cis-epoxyjantárovej na kyselinu D(-)-vínnu, ktorú možno získať v pomerne čistej forme a v dobrom výťažku. Táto schopnosť bola popísaná u kmeňov *Achromobacter tartarogenes*, *Achromobacter epoxyliticus*, *Achromobacter acinus*, *Achromobacter sericatus*, *Alcaligenes epoxyliticus*, *Alcaligenes margaritae*. Tento enzým vzniká v bunkách v priebehu aeróbnej kultivácie pri teplote 20-35 °C (optimum 26 až 30 °C) a pH v rozmedzí 6-8. Keď bunky dosiahnu stacionárnu fázu, pridá sa k reakčnej zmesi cis-epoxyjantaran ako voľná kyselina alebo vo forme soli. Z ekonomického hľadiska je výhodnejšie použiť soľ kyseliny cis-epoxyjantárovej, ako sú soli kovov alkalických zemín alebo alkalické kovy (K, Na, Ca). Hodnota pH reakčnej zmesi je v rozsahu 6,5-9,0. Konverzia prebieha pri teplote 20 až 50 °C, aby nebola ovplyvnená aktivita enzýmu. Ak reakcia prebieha 2 až 3 hodiny, možno použiť teplotu 50 °C, no pri 20-hodinovej konverzii treba kvôli ochrane enzýmu pracovať pri teplote 40 °C [14].

Vhodnými separačnými technikami získame najčastejšie soľ kyseliny D(-)-vínnej (so 4 molekulami H₂O) a konvenčnými metódami sa z tejto soli izoluje voľná kyselina D(-)-vínna. Výťažok reakcie je 91 % a kyselina vínna má nasledujúce charakteristiky: $[\alpha]_D^{20}$ (c=20, H₂O) pre reakčný produkt +12,4, pre skutočnú kyselinu D(-)-vínnu +12,4.

V rokoch 1974-1977 boli vyvinuté tri podobné postupy biochemickej konverzie kyseliny cis-epoxyjantárovej, resp. jej solí na kyselinu L(+)-vínnu, využitím bakteriálnych kmeňov z rodov *Nocardia*, *Acinetobacter*, *Agrobacterium*, *Rhizobium* a *Pseudomonas*.

Veľmi dobré výťažky kyseliny L(+)-vínnej boli dosiahnuté použitím baktérií z rodu *Nocardia*. Zistilo sa, že niektoré kmene rodu *Nocardia* sú schopné produkovať enzým, ktorý dokáže konvertovať kyselinu cis-epoxyjantárovú na kyselinu vínnu, pričom má tento enzým vyššiu katalytickú aktivitu pri štiepení a hydrolýze epoxidového kruhu v porovnaní s izolovanými hydrolázami rodov *Alcaligenes* a *Achromobacter*. V roku 1994 bola ďalej sledovaná schopnosť produkcie enzýmu, ktorý hydrolyzuje epoxidový kruh kyseliny cis-epoxyjantárovej u 65 kmeňov rodu *Nocardia*. Táto vlastnosť bola pozorovaná iba u jedného z týchto kmeňov, *Nocardia* sp. SW 13-57 [15].

S kmeňmi tohto rodu bol tiež prvýkrát testovaný vplyv povrchovo aktívnych prostriedkov na rýchlosť konverzie kyseliny cis-epoxyjantárovej na kyselinu vínnu [16]. Mechanizmus tvorby kyseliny L(+)-vínnej pomocou niektorých kmeňov baktérií rodu *Nocardia* je na obr. 2.



OBR. 2. Mechanizmus tvorby kyseliny L(+)-vínnej z anhydridu kyseliny maleínovej.

FIG. 2. Mechanism for preparing L(+)-tartaric acid from maleic anhydride.

1 - maleic anhydride, 2 - maleic acid, 3 - cis-epoxysuccinic acid, 4 - L(+)-tartaric acid

Bakteriálny kmeň *Nocardia tartaricans* má schopnosť produkovať enzým cis-epoxyjantaranhydrolázu. Bunky, alebo enzým z nich izolovaný, sú kontaktované s kvapalným roztokom kyseliny cis-epoxyjantárovej, resp. jej solí. Kultivácia je aeróbný proces a prebieha pri teplote 10-45 °C, s optimálnou hodnotou 25-40 °C a pH média je v rozmedzí 5-11, s optimálnou hodnotou 6 až 10. Vsádzkový proces trvá 12 hodín až 10 dní. Okrem neho sú známe aj kontinuálne a semikontinuálne postupy.

Na reakčnú rýchlosť konverzie vplýva aj prítomnosť povrchovo aktívneho prostriedku, pričom možno použiť jeden alebo kombináciu viacerých detergentov, v koncentrácii asi 0,001-1 %. Zatiaľ nie je jasné, akým mechanizmom tieto prostriedky zväčšujú rýchlosť hydrolýzy, no ich účinok je jednoznačne dokázaný. Separačnými a purifikačnými technikami získame čistý produkt - kyselinu L(+)-vínnu, ktorý má zhodné vlastnosti s prírodnou formou kyseliny vínnej [16].

Konverzia cis-epoxyjantaranu vápenatého na vínan vápenatý bola uskutočnená aj použitím ďalších bakteriálnych kmeňov *Pseudomonas* ATCC 31106,

Agrobacterium aureum, *Rhizobium validum*, *Agrobacterium viscosum*, *Rhizobium validum*. U týchto kmeňov bol tiež potvrdený pozitívny vplyv povrchovo aktívneho prostriedku na rýchlosť konverzie. Dobré výsledky boli dosiahnuté pri aeróbnej kultivácii s teplotou 20-40 °C, pH v rozmedzí 5-9 za 1 až 7 dní. V reakcii možno použiť neporušené mikrobiálne bunky alebo izolovaný enzým. Reakcia prebieha v rozmedzí teplôt 5-50 °C. Napríklad, použitím kmeňa *Rhizobium validum* bol dosiahnutý výťažok 84,6 % s čistotou produktu 98 % [17-19]. V roku 1990 boli uskutočnené ďalšie konverzie kyseliny cis-epoxyjantárovej na kyselinu L(+)-vínnu pomocou kmeňa *Rhizobium validum*, pričom výťažky sa pohybovali v rozmedzí 80-82 % [20]. Je tiež známe, že kryštalický Ca-L(+)-vínan.4H₂O možno získať postupným vyzrážaním po prídavku CaCl₂.H₂O do zmesi, v ktorej boli 4 hodiny kontaktované voľné bunky bakteriálneho kmeňa *Agrobacterium aureum* s roztokom cis-epoxyjantaranu sodného pri teplote 37 °C. Výťažok reakcie bol 64,12 % [18].

Možnosť produkcie kyseliny vínnej z kyseliny cis-epoxyjantárovej a jej solí bola testovaná aj baktériami z rodov *Acetobacter* a *Corynebacterium*. Proces prípravy kyseliny vínnej hydrolýzou kyseliny cis-epoxyjantárovej bol uskutočnený v prítomnosti buniek, resp. z nich izolovaným enzýmom, kmeňov *Acetobacter curteus* No.4 a *Corynebacterium* S13. Na konverziu sa použili intaktné aj imobilizované bunky, voľný a imobilizovaný enzým. Na imobilizáciu sa použil polyakrylamidový gél. Výťažky kyseliny L(+)-vínnej boli však nízke, a preto je tento postup menej využívaný [21]. Neskôr sa produkciou kyseliny vínnej pomocou kmeňov rodu *Corynebacterium* zaoberali aj ďalší autori [22].

V závere tejto kapitoly možno konštatovať, že kyselina cis-epoxyjantárová, resp. jej soli, sú výhodným substrátom pre mikrobiálnu produkciu kyseliny vínnej. Niektoré kmene bakteriálnych rodov *Agrobacterium*, *Rhizobium*, *Acinetobacter*, *Nocardia* a *Pseudomonas* sú schopné konvertovať tento substrát v dobrých výťažkoch na prírodnú formu kyseliny vínnej, čo je dôležité najmä z hľadiska jej využitia v potravinárskom a farmaceutickom priemysle.

Literatúra

1. MATTEY, M.: The production of organic acids. Crit. Rev. Biotechnol., 12(1/2), 1992, s. 92.
2. Pat. US 3 069 230. Societa Generaie per l'Industria Mineraria e Chimica (Milan, Italy). PESCALORO, B. - BIANCHI, V.: By-product of wine making. 18.12.1962.
3. ETTEL, V.: Organická technologie. 1. vyd. Praha SNTL, 1956, s. 520.
4. Pat. GB 1 442 748. Imperial Chemical Industries Ltd., (London). LEWIS, D. F. - RODRIGUEZ, P. A. B.: Process for the production L(+)-tartaric acid. 14.6.1976.
5. Pat. Ger. 25 55 699. Österreichische Chemische Werke GmbH (Wien, Österreich). PETRITSCH, K. - KORL, P.: Verfahren zur Herstellung von Weinsäure. 11.12.1975.
6. MIALL, L. M.: Organic acids 2. 1. ed. London, Academic Press 1978, s. 108.
7. KHESGI, S. - ROBERTS, H. R.: The production of 5-ketogluconic acid by *Acetobacter suboxydans*. Appl. Microbiol., 2, 1954, s. 183-190.
8. KOTERA, U. - UMEHARA, K.: Isolation method of highly tartaric acid producing mutants of *Gluconobacter suboxydans*. Agric. biol. Chem., 36, 1972, s. 1307-1313.

9. KOTERA, U. - KODAMA, T. - MINODA, Y.: Isolation and chemical structure of new oxidation product of 5-ketogluconic acid, and a hypothetical pathway from glucose to tartaric acid through this new compound. *Agric. biol. Chem.*, 36, 1972, s. 1315-1325.
10. BHAT, H. K. - QAZI, G. N.: Production of tartaric acid by improved resistant strain of *Gluconobacter suboxydans*. *Res. and Ind.*, 31, 1986, s. 148-152.
11. KLASSEN, R. - BRINGER-MEYER, S. - SAHM, H.: Incapability of *Gluconobacter oxydans* to produce tartaric acid. *Biotechnol. and Bioeng.*, 40, 1992, s. 183-186.
12. FOSTER, M.: Production of trans-L-epoxysuccinic acid by fungi and its microbiological conversion to meso-tartaric acid. *J. Bact.*, 70, 1955, s. 405.
13. WILKOFF, M.: Studies on the biosynthesis of trans-L-epoxysuccinic acid by *Aspergillus fumigatus*. *J. biol. Chem.*, 238, 1963, s. 843.
14. Pat. US 3 957 579. Toray Industries, Inc. (Tokyo, Japan). SATO, E. - YANAI, A.: Method for preparing D-tartaric acid. 24.4.1976.
15. ZHENG, P. - SUN, Z.: Enzymic conversion of cis-epoxysuccinate into L(+)-tartarate by *Nocardia* sp. SW 13-57. *Gongye Weishengwu*, 24(3), 1994, s. 12-17.
16. Pat. US 4 017 362. Tokuyama Soda Kabushiki Kaisha (Japan). MIURA, Y. - YUTANI, K. - TAKESUE, H. - FUJII, K.: Microbiological process for preparing L-tartaric acid in presence of surfactants. 5.2.1976.
17. Pat. Ger. 26 19 311. Takeda Chemical Industries, Ltd. (Osaka, Japan). KAMATANI, Y. - OKAZAKI, H. - IMAI, K. - FUJITA, N. - YAMAZAKI, Y. - OGINO, K.: Verfahren zur Herstellung von L(+)-Weinsäure. 30.4.1976.
18. Pat. Ger. 26 00 682. Takeda Chemical Industries, Ltd. (Osaka, Japan). KAMATANI, Y. - OKAZAKI, H. - IMAI, K. - FUJITA, N. - YAMAZAKI, Y. - OGINO, K.: Verfahren zur Herstellung von L(+)-Weinsäure. 9.1.1976.
19. Pat. Ger. 26 00 589. Takeda Chemical Industries, Ltd. (Osaka, Japan). KAMATANI, Y. - OKAZAKI, H. - IMAI, K. - FUJITA, N. - YAMAZAKI, Y. - OGINO, K.: Verfahren zur Herstellung von Weinsäure. 9.1.1976.
20. HUANG, T. - QIAN, X.: Production of L(+)-tartaric acid. *Gongye Weishengwu*, 20(6), 1990, s. 14-17.
21. Pat. Ger. 26 16 673. Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc. (Tokyo, Japan). TSURUMI, Y. - FUJIOKA, T. - TSUYUKI, K. - ISSHIKI, T. - MIURA, M.: Verfahren zur Herstellung von L(+)-Weinsäure und deren Salzen. 15.4.1976.
22. ZHANG, J. - HUANG, T.: Microbial production of L(+)-tartaric acid. *Gongye Weishengwu*, 20(2), 1990, s. 7-12.

Do redakcie došlo 3.7.1996.

Tartaric acid - preparation and application in food industry

HELENA MIKOVÁ - MICHAL ROSENBERG - LUDMILA KRIŠTOFÍKOVÁ

SUMMARY. The paper contains a survey of available knowledge on tartaric acid application in industry production. Tartaric acid is used mainly in food industry (in effervescent beverages, in baking and jelly powders) and in medicine. Possibilities of tartaric acid preparation are presented. Chemical way of preparation - isolation from wine stone - represents the most common way. Conversion of 5-oxogluconic acid or of epoxysuccinic acid is the base of a fermentative method of production.