

Použitie vymeňovačov iónov na stabilizáciu vína

JÁN FARKAŠ,
Výskumné a vývojové pracovisko Vinárskych závodov, Modra

663.256:66.094.94

Výmena iónov je už pomerne dlho známa, avšak jej využitie v priemysle, okrem úpravy vody pre kotly, začína sa rozvíjať len v posledných rokoch. V potravinárskom priemysle sa používajú najmä pri demineralizácii a deionizácii vody a pri čistení repnej šťavy v cukrovaroch. Vo vinárstve sa robia len pokusy cieľom ich uplatnenia pre víno a mušty. Možno ich použiť na stabilizáciu vína oproti krystalickým, kovovým a vo veľkej miere i bielkovinovým zákalom a tiež na odkyseloňovanie vína.

Vymeňovače iónov sú mechanicky pevné, nerozpustné látky s makromolekulárnou štruktúrou a aktívnymi skupinami, ktoré sú schopné vymeňovať ióny v roztokoch elektrolytov. Dajú sa rozdeliť:

1. *Podľa pôvodu:* a) prírodniny (prírodné hlinitokremičitany, čiže zeolity a uhľikaté vymeňovače prirodzeného pôvodu a to rôzne druhy uhlia a rašeliny),

b) upravené prírodniny (stabilizované minerálne vymeňovače, aktivované uhlie a pod.),

c) umele pripravené vymeňovače (syntetické hlinitokremičitany, čiže „permutity“ a organické živcové vymeňovače).

2. *Podľa zloženia makromolekulárnej štruktúry na:*

a) kremičitanové (vymeňovače anorganického pôvodu, najmä hlinitokremičitany),

b) uhľikaté (organické vymeňovače prírodné, upravené prírodniny a syntetické živice).

3. *Podľa charakteru a vlastností aktívnych skupín na:*

a) vymeňovače kationov,

b) vymeňovače aniónov,

c) vymeňovače elektrónov.

Vymeňovače kationov majú na nosnej makromolekulárnej štruktúre skupiny kyselého charakteru, ktoré viažu kationy za tvorby solí.

Vymeňovače aniónov majú na nosnej makromolekulárnej štruktúre skupiny zásaditého charakteru, ktoré sú schopné viazať anióny za tvorby solí.

Vymeňovače elektrónov majú na makromolekulárnej štruktúre také skupiny, ktoré sú schopné oxydovať alebo redukovať.

Prírodné vymeňovače iónov „zeolity“ sa v priemysle neuplatnili, pretože je ich možné použiť iba v úzkom rozmedzí pH asi 7, lebo pri nižšom a vyššom pH nie sú stále a rozkladajú sa. Z toho dôvodu robili sa pokusy s úpravou prírodných vymeňovačov, aby sa dali použiť pre kyslé i alkalické prostredie. Najlepšie výsledky sa dosiahli so sulfonovaným uhlím, ktoré sa uplatnilo najmä pri úprave vody pre kotly. Jeho nevýhodou je, že má pomerne nízku mechanickú pevnosť a ľahko sa rozpadáva.

Prírodné i modifikované prírodné vymeňovače strácajú postupne na svojom význame, keď sa vyrobili syntetické vymeňovače iónov, u ktorých je možné vhodnou chemickou skladbou a spôsobom prípravy dosiahnuť vymeňovače s vhodnými mechanickými a chemickými vlastnosťami a s vhodným druhom aktívnych skupín.

Syntetické organické vymeňovače iónov dajú sa v podstate pripraviť najmä dvomi spôsobmi. (Základnou zložkou pre prípravu katexov sú fenoly, aromatické sulfonové alebo karboxylové kyseliny):

1. Polykondenzáciou alebo polymerizáciou monomerov, ktoré už obsahujú aktívne skupiny a

2. dodatočným vnášaním aktívnych skupín do polymérov, alebo dodatočnou úpravou aktívnych skupín na makromolekulárnej štruktúre, čím sa dosiahne výmenná schopnosť vymeňovačov. Táto ich schopnosť vysvetľuje sa tým, že vymeňovač iónov obsahuje určitý druh iónov, ktoré sú viazané elektrovalenciou. Keď sa tento vymeňovač pridá do roztoku elektrolytu, ktorého ióny majú väčšiu afinitu k vymeňovaču, nastane výmena pôvodne viazaných iónov za ióny v roztoku, ktorá trvá, kým sa dosiahne rovnováha.

Vlastnosti vymeňovačov iónov

Najdôležitejšie sú:

1. *dobré mechanické vlastnosti* (pevnosť, bobtnavosť a nerozpustnosť),

2. *výmenné vlastnosti vymeňovača* a to najmä výmenná schopnosť, rýchlosť výmeny a selektivita výmeny.

Z hľadiska priemyselného využitia sú veľmi dôležité, pretože majú bezprostredný vplyv na racionálnosť metódy.

Keď nie sú vymeňovače dostatočne pevné, trpia veľmi oderom, v dôsledku čoho sa rýchle opotrebovávajú. Preto pevnosť a nerozpustnosť vymeňovača musí byť taká, aby strata na vymeňovači pri bežnom upotrebení bola maximálne 1 %. Najlepšie sú vymeňovače vo forme malých guľčiek o priemere 0,3 až 1,5 mm, ktoré sú odolné proti oderu a pri použití kolon ľahšie prepúšťajú tekutinu.

Z toho dôvodu má byť aj bobtnavosť vymeňovača pomerne nízka, aby sa usnadnil prietok tekutiny, pretože čím je bobtnavosť väčšia, tým je väčší aj odpor vymeňovača voči tekutine.

Ďalšou vlastnosťou, ktorú vyžadujeme od dobrého vymeňovača iónov, je vysoká výmenná schopnosť, ktorá je závislá na množstve aktívnych skupín. Čím viac iónov vymeňovač zadrží, tým je pre prax cennejší a tým má vyššiu výmennú schopnosť, čiže kapacitu. Kapacita vymeňovača znamená, koľko zadrží vymeňovač určitých iónov na určitých váhových, alebo objemových jednotkách. Kapacita jednotlivých vymeňovačov iónov dá sa dosť presne vypočítať. Napr. u sulfonovaného katexu podľa obsahu síry. Je to však len kapacita teoretická, pretože kapacita vymeňovača sa môže meniť vplyvom pH, spôsobom regenerácie, stupňom nabobtnania a pod. a môže sa znížiť, ale i zvýšiť. Keď však chceme zistiť kapacitu praktickú, je najvýhodnejšie, overiť si ju pozorovaním a meraním pri určitých predpokladaných podmienkach.

Rýchlosť výmeny iónov je okrem iného závislá tiež na zrnení vymeňovača. Čím má katex väčšiu zrnitosť, tým je rýchlosť menšia a naopak s menším zrnitím stúpa rýchlosť výmeny. Je to zapríčinené pravdepodobne tým, že pri menšom zrnení má vymeňovač väčší povrch a tým aj na povrchu väčšie množstvo iónov. Pri väčšom zrnení má vymeňovač menší povrch a tým aj menšie množstvo iónov na povrchu, takže ióny z roztoku musia difundovať do vnútra vymeňovača a naopak ióny z vnútra vymeňovača do roztoku, čo dlhšie trvá, takže celková rýchlosť výmeny sa spomali.

Úspešné použitie vymeňovačov iónov v praxi predpokladá často použitie selektívnych vymeňovačov, ktoré by vymieňali len určitý druh kationov, napr. draslík, tak aby ostatné zložky vína neboli výmenou ovplyvnené. Preto je aj táto vlastnosť veľmi dôležitá.

Použitie katexu pre stabilizáciu vína

Pri našich pokusoch sa nám najlepšie uplatnil živcový katex S 1 styren-divinylbenzenový dodatočne sulfonovaný. Jeho použitím pre víno dosiahne sa zníženie kationov Fe, Ca, K a stopy iných, čím sa zabráni ich dodatočnému zrážaniu vo fľašom víne a tvorbe zákalov.

Zásadne možno s katexom pracovať v dvoch cykloch a to jednak v H cykle, kedy sa kationy vo víne vymenia za ióny H a to nasledujúcim spôsobom:

synt. živica - $\text{SO}_3\text{H} + \text{kys. K} \rightarrow \text{synt. živica} - \text{SO}_3\text{K} + \text{kys. H}$
pričom soli obsažené vo víne sa zbavujú kationov a menia sa na voľné kyseliny, čím sa zvýši kyslosť vína a jeho charakter sa mení. Z toho dôvodu sa vyžaduje dvojaká výmena a to najprv cez katex, ktorým sa odstránia kationy a potom cez anex, ktorým sa odstránia nadobudnuté H ióny.

Preto je pre víno prijateľnejší a vhodnejší druhý spôsob a to použitie katexu v Na cykle, pri ktorom sa kationy vo víne vymenia za ióny Na takto:

synt. živica - $\text{SO}_3\text{Na} + \text{kys. K} \rightarrow \text{synt. živ. SO}_3\text{K} + \text{kys. Na}$
V tomto prípade stačí jedna výmena cez katex, pričom sa dostatočne odstráni z vína prebytky železa, vápnika, draslíka a v značnej miere aj prebytky bielkovín, pričom sa charakter vína vôbec nemení.

Aktivácia a regenerácia katexu

Katex se pred použitím nechá nabobtnat bežnou vodou z vodovodu. V prípade, že je veľmi tvrdá, musí sa upraviť — zmäknúť. (Tvrdosť vody možno ľahko zistiť podľa metódy Bourtona - Bondeta a to mydlovým roztokom.)

V styku s vodou má sa katex ponechať cez noc, prípadne i dlhšie, za ktorú dobu dostatočne nabobtná. Bobtnaním zväčšuje vymeňovač svoj objem, s čím je treba počítať a najmä pri bobtnaní v sklenených kolonách ponechať dostatočný voľný priestor.

Po nabobtnaní sa katex aktivuje, čiže prevedú sa jeho aktívne skupiny do žiadaného cyklu. Napr. pri aktivácii do Na cyklu použije sa roztok NaCl.

Aktivovaný katex použije sa na stabilizáciu vína. Po nasýtení katexu, čiže keď sa vyčerpá kapacita, je potrebné opäť previesť jeho aktívne skupiny do žiadaného cyklu, čo nazývame regeneráciou. Katex regenerujeme tak, že ho nasýtíme roztokom NaCl vo vhodnej koncentrácii. Tabuľka nám ukazuje, aký vplyv na výmennú schopnosť katexu má koncentrácia NaCl pri rôznych množstvách:

Vplyv rôznych spôsobov regenerácie na výmennú schopnosť katexu

| | I. spôsob | II. spôsob | III. spôsob | IV. spôsob |
|----------------------|-----------|------------|-------------|------------|
| Koncentrácia NaCl | 5 ‰ | 10 ‰ | 10 ‰ | 10 ‰ |
| Množstvo NaCl | 20 nás. | 15 nás. | 20 nás. | 10 nás. |
| Doba prietoku | 120 min. | 90 min. | 120 min. | 60 min. |
| Zaťaženie | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Prietok vína | | | | |
| Množstvo vína | 1000 ml | 1000 ml | 1000 ml | 1000 ml |
| Doba prietoku | 214 min. | 213 min. | 199 min. | 203 min. |
| Zaťaženie | 13,3 | 13,4 | 14,3 | 14,0 |
| Obsah Fe v pôv. víne | 9,6 | 9,6 | 9,6 | 9,6 |
| Obsah Fe po katexe | 3,4 | 3,4 | 3,5 | 2,8 |

Tabuľka I.

Množstvo katexu = 15 g, tj. 21 ml v nabobtnanom stave
Množstvo NaCl = K regenerácii katexu sa použilo 20násobné množstvo roztoku NaCl, napr. 21 ml \times 20.

Zaťaženie udáva číslo, aké množstvo vína, alebo regeneračného roztoku spracuje objemová jednotka katexu za hodinu.

Z tab. I. vidno, že najhospodárnejší je IV. spôsob regenerácie s 10násobným množstvom 10 ‰ NaCl za 60 minút.

Statický spôsob pri výmene iónov

Pri statickom spôsobe výmeny iónov, naleje sa víno, ktoré sa má upraviť, do pripravenej káde a pridá sa k nemu vypočítané množstvo vymeňovača, napr. 10 g/hl. Potom sa víno občas premiešava, aby sa vymeňovač dostal do styku so všetkým vínom a aby výmena rýchlejšie prebehla. Po skončení reakcie sa víno stiahne do pripravenej suda a nasýtený vymeňovač sa regeneruje, aby bol pripravený k ďalšiemu použitiu. Pri vlastnej výmene, alebo regenerácii, doporučuje sa vložiť vymeňovač na plachtovinu, alebo jemnú sieťovinu, pretože v opačnom prípade, keď je vymeňovač voľne rozptýlený vo víne, sa časť z neho stráca.

Tento statický spôsob výmeny nie je však najvýhodnejší, lebo kapacita vymeňovača sa dostatočne nevyužije a celý spôsob i keď sa zdá jednoduchý, je dosť zdĺhavý a pracný.

Dynamický spôsob pri výmene iónov

K našim pokusom s katexami používali sme dynamický spôsob výmeny iónov.

Dynamický, čiže kolonový spôsob výmeny iónov sa zdá zložitejší, v prevádzke je však oveľa jednoduchší a praktickejší, ako spôsob statický, pretože víno jednoducho preteká cez kolonu naplnenú katexom, pričom nastáva výmena K, Fe, Ca a iných kationov za Na. Aby sa kapacita vymeňovača dokonale využila, je výhodné, postaviť vedľa seba viac kolón. V tomto prípade môže byť prietok vína rýchlejší, pretože kationy, ktoré sa nezachytia v prvej kolone, zachytia sa postupne v ďalších kolonách. Pri vhodných podmienkach môže sa počítať, že katex sa nasýti, keď cez neho prejde 60 až 100 násobné množstvo vína, čo závisí od kapacity katexu, zloženia vína a od doby prietoku.

Kapacita katexu znamená, koľko miliekvivalentov určitých iónov má schopnosť zadržať gram alebo mililiter určitého katexu. U sulfonovaných katexov je možno kapacitu pomerne ľahko vypočítať podľa obsahu síry, čím dostaneme kapacitu teoretickú. V praxi však býva kapacita obyčajne nižšia, pretože má na ňu vplyv spôsob regenerácie, stupeň nabobtnania apod.

Teoretická kapacita sulfonovaných katexov a ich obsah síry podľa Kunina [1]

| Vymeňovač iónov | % S | Výmenná kapacita | |
|-------------------|------|--------------------|------------------------|
| | | vypočítaná, mval/g | experimentálna, mval/g |
| Amberlit IR - 100 | 5,4 | 1,73 | 1,70 |
| Amberlit IR - 105 | 8,1 | 2,60 | 2,55 |
| Amberlit IR - 120 | 14,4 | 4,62 | 4,58 |

Tabuľka II.

Ak chceme zistiť skutočnú kapacitu vymeňovača dosiahneme to viacnásobným experimentálnym stanovením pri určitých podmienkach, čo nazývame kapacitou praktickou.

Výkon a rýchlosť prietoku pri stabilizácii vína katexom ovplyvňuje vo veľkej miere zloženie vína. Pred vlastným procesom doporučuje sa najmä mladé víno prefiltrovať, pretože v opačnom prípade sa katex rýchle zanesie koloidnými časticami, čím sa jeho kapacita značne zníži.

Rozhodujícím činiteľom pri rýchlosti výmeny je obsah katiónov a to najmä K, Ca a Fe. Čím má víno vyšší obsah katiónov, tým nižšie musí byť zataženie a pomalší prietok a naopak pri nižšom obsahu katiónov môže byť vyššie zataženie a rýchlejší prietok. Z toho vyplýva, že u mladých vín s vyšším obsahom draslíka a vápnika vyžaduje sa nižšie zataženie a tým aj väčšie množstvo katexu pre rovnaké množstvo vína, ako u vín starších, kde už je väčšia časť katiónov vyzrážaná.

Zataženie a rýchlosť prietoku určujeme tak, aby sa neodstránili všetky katióny z vína, ale len ich časť, ktorá je v prebytku.

Keď cheme zistiť množstvo katexu pre určité množstvo vína a stanovené zataženie postupujeme nasledovne:

$$Kx = \frac{V}{Z \cdot D}$$

Podľa toho ľahko vypočítame aj zataženie:

$$Z = \frac{V}{Kx \cdot D}$$

a dobu prietoku:

$$D = \frac{V}{Kx \cdot Z}$$

pričom:

$$V = Kx \cdot Z \cdot D$$

Kx = množstvo katexu v l,

V = množstvo vína v l,

Z = zataženie,

D = doba prietoku.

Praktický príklad: Chceme určiť množstvo katexu pre 5000 lt vína pri zatažení 15 a dobe prietoku 5 hodín.

$$Kx = \frac{V}{Z \cdot D} = \frac{5000}{15 \cdot 5} = 5000 : 75 = 66,6 \text{ l na-} \\ \text{bobtnaného katexu.}$$

Laboratorné pokusy

K pokusom použili sme živcové vymeňovače iónov tuzejskej výroby, ktoré vyvinul V. Rádl a kol. vo Výzkum-ném ústave syntetických pryskyříc v Pardubicích. Vzhľadom k tomu, že jednotlivé vymeňovače majú veľmi rozdielne vlastnosti, skúšali sme viac druhov vymeňovačov, ktoré by mohli prísť do úvahy pri ošetrovaní vína. Sledovali sme hlavne schopnosť zadržiavať katióny a to najmä Fe a K, (pretože keď sú v prebytku, spôsobujú nám zákal), maximálnu kapacitu vymeňovača, vplyv na ostatné zložky vína a celkový vplyv na chuť a bukét vína.

Ako vidno z tab. III, uvádzané syntetické vymeňovače katex FN a katex ROA sú najmä v Na cykle málo selektívne na železo. Najlepšie sa uplatňuje katex S 1 styren-divinylbenzenový dodatočne sulfonovaný, ktorý účinne znižuje obsah železa a nemá nepriaznivý vplyv na chuť a charakter vína. Rovnako sa ukázalo, že v H cykle sa

vo víne po ošetrovaní zvýši obsah H iónov, čím sa zvýši kyslosť vína a zmení jeho charakter. Preto je výhodnejšie používať katex v Na cykle.

V ďalších pokusoch pri použití katexu S 1 sledovali sme znižovanie obsahu draslíka vo víne, pričom sme použili mladé vína s nadmerne vysokým obsahom draslíka 2,76 g/l a používali sme kolonu s 15 g = 21 ml katexu.

Cez kolonku pretieklo 1000 ml vína behom 193 minút pri zatažení 14,7.

Každých 100 ml vína sme zachytili zvlášť a stanovili sme obsah draslíka, ktorý je viditeľný z tab. IV.

| Číslo frakcie | K v mg/l | Číslo frakcie | K v mg/l |
|---------------|----------|---------------|----------|
| 1 | 17,0 | 6 | 1 037,0 |
| 2 | 18,0 | 7 | 1 059,0 |
| 3 | 19,4 | 8 | 1 685,0 |
| 4 | 51,4 | 9 | 1 740,0 |
| 5 | 270,0 | 10 | 1 614,0 |

Tabuľka IV.

Kvantitatívny rozbor draslíka sa previedol na VÚS v Bratislave, a to plamenofotometrom.

Ako vidno z tab. IV. je priemerný obsah draslíka v ošetrovanom víne 0,751 g/l, čiže jeho obsah sa znížil oproti pôvodnému vínu o 2,009 g/l, t. j. o 72,7 %.

Okrem znižovania obsahu katiónov v ošetrovanom víne sledovali sme tiež úbytok celkového dusíka a to najmä srovnávaním obsahu celkového dusíka v pôvodnom a ošetrovanom víne. Napr. obsah celkového dusíka v pôvodnom víne bol 327,8 mg/l, a vo víne, ktoré pretieklo cez katex 266 mg/l, takže obsah celkového dusíka sa znížil o 18,85 %. Úbytok dusíka v jednotlivých vínach značne kolíše a záleží od typu použitého vymeňovača, na obsahu celkového dusíka vo víne a pod.

Aby sme zistili aké dusíkaté látky a do akej miery sa nám vo víne znížila, robili sme porovnávajúce pokusy s bentonitom a chromatografický rozbor pôvodného vína a ošetrovaného katexom.

Víno s obsahom celkového dusíka 327,8 mg/l sme stabilizovali so 100 g/hl bentonitom, bežným spôsobom, pričom sa obsah celkového dusíka znížil na 240,36 mg/l, t. j. o 25,68 %, čo je o 6,83 % viac, ako pri použití katexu.

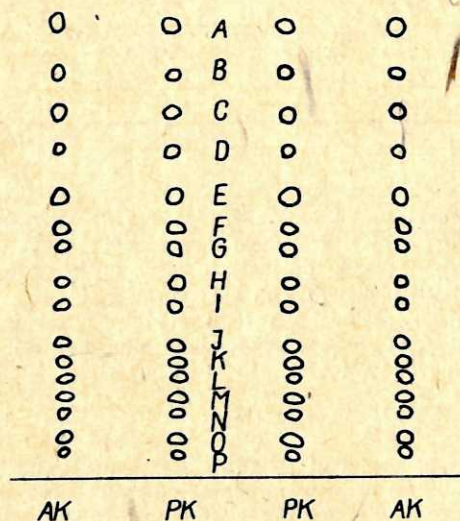
Dodatočné bielkovinové zákalý vo fľašových vínach, vznikajú najmä vyzrážaním tak zv. termolabilných bielkovín, preto sme v oboch prípadoch urobili vo vínach tepelné testy, t. j. zohrievali sme ich po dobu 3 hodín na 35 až 40°C, pričom obe vzorky vykázali dostatočnú trvanlivosť a stabilitu oproti bielkovinovým zákalom. V kontrolných vzorkách sa vytvoril slabý bielkovinový zákal. Musím však pripomenúť, že skúmané vína pochádzali väčšinou z ročníka 1957, kedy bolo pomerne chladné vegetačné obdobie, takže vína sú značne odolnejšie oproti bielkovinovým zákalom, ako vína z ročníkov s horúcim letom.

Znižovanie železa a titračných kyselín vo víne

| Názov | cykle | železo v mg/l | | titr. kys. v ‰ | | chutové hodnotenie |
|----------------|-------|---------------|----------|----------------|----------|--------------------|
| | | pôvodné víno | ošetrené | pôv. | ošetrené | |
| Katex FN | H | 8,8 | 1,8 | 6,79 | 8,86 | zmenené |
| Katex FN | Na | 8,8 | 8,0 | 6,79 | 6,79 | čistočne zmenené |
| Katex ROA | Na | 7,8 | 7,3 | 7,5 | 7,5 | nezmenené |
| Katex Staionit | Na | 6,0 | 4,0 | 8,2 | 8,2 | nezmenené |
| Katex S- 1 | Na | 9,0 | 3,2 | 8,4 | 8,4 | nezmenené |

Tabuľka III.

Chromatografický rozbor aminokyselín vína bol prevedený na Vysokej škole technickej v Bratislave v spolupráci s Ing. Zajacom a to porovnávaním pôvodného vína a vína ošetrovaného katexom. Zistilo sa, že vo vínach, ktoré pretiekli cez katex, možno pozorovať malý úbytok kyseliny glutamovej, leucínu, arginínu, histidínu, alanínu, cystínu, f-alanínu a glycinu, čo vidno na chromatograme.



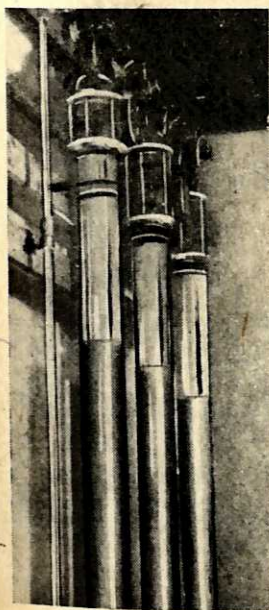
Obr. 1

| | |
|---------------------------|-------------------------|
| PK . . . pôvodné víno, | AK . . . pokusné víno |
| A . . . leucín a i-leucín | I . . . treonín |
| B . . . fanalín | J . . . glycín |
| C . . . valín | K . . . kys. asparágová |
| D . . . metionín | L . . . serín |
| E . . . tyrozín | M . . . arginín |
| F . . . prolín | N . . . cystín |
| G . . . alanín | O . . . histidín |
| H . . . kys. glutamová | P . . . ornitín |

Po stránke chuťovej, prakticky niet rozdielu medzi pôvodným vínom a ošetrovaným katexom S 1.

Poloprevádzkové a prevádzkové pokusy

K týmto pokusom máme zhotovené sklenené kolony 1800 mm vysoké a 250 mm široké s obsahom 86 litrov (obr. 2). Sú to kolony vyhovujúce bežnej prevádzke. Manipuláciu na týchto kolonách máme celkom zmechanizovanú, takže je jednoduchá a rýchla.

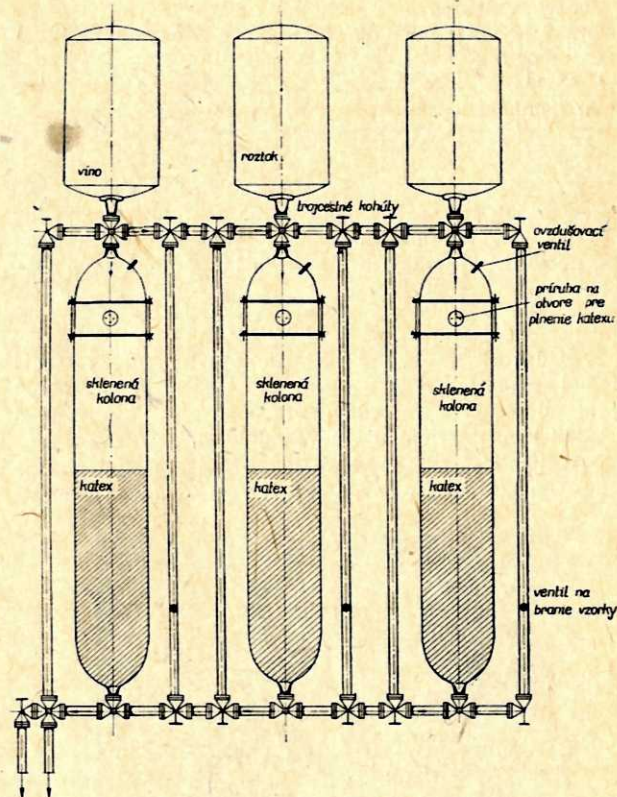


Príprava kolon. Sklenené kolony sú spojené potrubím a kohútmi, ktorými sa podľa potreby reguluje prívod a odtok tekutín. Každá kolona sa naplní asi do 60 % nabotnaným katexom. Nad vlastnými kolonami sú 3 nádrže, z ktorých jedna je určená pre vodu, druhá pre regeneračný roztok (solanku) a tretia pre víno.

Obr. 2 — Kolony s katexami v prevádzke.

Voda pre nabobtnanie a vymývanie katexu. V našom pracovisku je voda veľmi tvrdá až 22 nem. stupňov, z ktorého dôvodu ju zmäčkujeme pomocou katexu Staionit a to tak, že vodu z vodovodu tlačíme vlastným tlakom do nádoby, v ktorej je Staionit, odkiaľ priamo tečie do zbernej nádrže určenej pre vodu.

Regeneračný roztok. Ako regeneračný roztok na katex používame 10 % roztok NaCl. Väčšie množstvo tohoto



Obr. 2a — Schema sklenených kolon s vymeňovačmi iónov v Modre.

roztoku máme pripravené v zásobnej 50 hl nádrži, aby sme nemuseli tento denne pripravovať. Odtiaľto tlačí sa roztok čerpadlom do zbernej nádrže nad kolonami, kde zapínanie a vypínanie je automatické pomocou plaváku.

Prevádzacia technika

1. Katex v kolonách sa nechá nabobtnať cca 12 hodín. Prebytočná voda sa vypustí.
 2. Katex použitý prvý krát sa aktivuje 10 % roztokom NaCl do Na cyklu z hora dolu.
 3. Po aktivácii premýva sa katex vodou a to zo spodu hore, aby sa katex nakypiril, až do zmiznutia Cl reakcie, čo sa kontroluje normálnym roztokom dusičnanu strieborného.
 4. Cez kolony z hora dolu tečie víno zo zásobnej nádrže (ktorá sa aj počas chodu automaticky dopĺňa).
 5. Katex sa prepláchne vodou (z dola hore), aby sa odstránila kyslosť, čo sa kontroluje lakmusovým papierom.
 6. Regenerácia sa robí 10 % roztokom Na Cl a na konci operácie sa zisťuje, či tekutina dáva s feroxyanidom draselným iba nepatrne modrú farbu a či sa nezakalí pôsobením normálneho roztoku šťavelanu amonného. Keď sú obe reakcie negatívne, je regenerácia správne prevedená.
 7. Katex sa vymýva vodou až do zmiznutia Cl reakcie, čo sa pravidelne kontroluje ako v bode 3.
- Operácie pod bodom 4 až 7 sa neustále opakujú, pričom sa používa stále ten istý katex. Straty na katex pri jeho

| | Vino č. 1 | | Vino č. 2 | |
|-----------------------|-----------|----------|-----------|----------|
| | původné | ošetrené | původné | ošetrené |
| špecifická váha | 0,99498 | 0,99482 | 0,99511 | 0,99495 |
| alkohol v obj. % | 12,02 | 12,01 | 12,20 | 12,03 |
| extrakt celkový g/l | 27,4 | 27,1 | 27,4 | 27,4 |
| titrovateľné kys. g/l | 8,55 | 8,48 | 8,48 | 8,36 |
| tekavé kyseliny g/l | 0,43 | 0,44 | 0,43 | 0,46 |
| pH | 3,04 | 3,02 | 3,10 | 3,01 |
| Fe mg/l | 7,80 | 3,20 | 8,40 | 3,50 |
| K mg/l | 764,0 | 483,0 | 800,0 | 400,0 |

Tabuľka V.

používaní, ak je správna manipulácia, sú malé, maximálne 1 % pri každom použití. Keď sa katex nepoužíva dlhší čas, napr. po 48 hodinách alebo dlhšie, ponechá sa v roztoku NaCl.

Výsledky pokusov

Prevádzkové pokusy ukázali, že táto metóda ošetrovania vína katexom je ľahko uskutočniteľná v praxi, ba je oproti doterajším metódam predchádzania kovovým a kryštalickým zákalom oveľa výhodnejšia.

Výsledky prevádzkových pokusov sú v celku zhodné s výsledkami laboratorných pokusov, čo vidno z tab. V:



Obr. 3 — Porovnávajúce vzorky mladého vína, ktoré bolo 50 dní v ľadničke pri -40°C .

Ľavá fľaša: Stabilizované víno oproti kryštalickým zákalom katexom S1. Víno je číre.
Pravá fľaša: Originál víno ako kontrolná vzorka. Vo víne je vidieť vyzrážaný vinny kameň.

Z rozborov je vidieť, že sa podstatne znížil iba obsah draslíka a železa a ostatné zložky vína sa prakticky nezmenili. Obsah popola sa vôbec alebo len nepatrne mení, pretože namiesto odstránených kationtov sa dostáva do vína Na. Diferencie u ostatných zložiek vína sú v rámci analytických chýb.

Stabilita vína aj oproti kryštalickému zákalu bola dostatočná, čo sme zistili pri uložení vína v ľadničke pri -40°C . V kontrolnej vzorke sa už za dva dni vinný kameň vyzrážal, kým vo víne ošetrovanom katexom sa nevyzrážal ani po dobu 50 dní, čo je vidno na obr. 3. Ako sme zistili,

znižovanie obsahu kationtov nie je vždy rovnomerné, je však vo všetkých prípadoch dostatočné.

Znížením obsahu dusíkatých látok, dosiahla sa stabilita vína oproti bielkovinovému zákalom.

Víno po ošetrovaní katexom si udržalo svoju chuť a charakter a vôbec niet rozdielu po chuťovej stránke medzi pôvodnými vínami a stabilizovanými katexom.

Záver

Doteraz, aby boli vína vo fľašiach stabilné, čerá sa ferokyanidom draselným, čím sa odstráni prebytky železa a ostatných kationtov. Oproti kryštalickým zákalom používa sa v cudzine vymrazovanie vína, čím sa kyselý viňan draselný vyzráža už pred plnením do fliaš. K tomuto je potrebné nákladné zariadenie a okrem toho vína ošetrované v chladom rýchle stárnu a strácajú na akosti.

Tieto metódy dajú sa pomocou katexu nahradit' jednou operáciou, pričom sa súčasne odstráni časť dusíkatých látok a tým sa zabráni aj tvorbe bielkovinových zákalov.

Taktiež bolo pozorované, že u vín ošetrovaných katexom zvyší sa aj stabilita z hľadiska biologického, pretože odstránením kationtov Ca, Mg sú kvasinky brzdené vo svojom vývoji.

Je proto nesporné, že použitie katexu pre stabilizáciu vín znamená pokrok vo vinárskej technológii, pretože doterajšie metódy sú jednak dlhotrvajúce a prípadne vyžadujú si komplikované a drahé zariadenia.

LITERATÚRA

- [1] Šmíd a kol.: Meniče iontu, jejich vlastnosti a použití. Praha 1954.
- [2] Kolektiv autorů: Meniče iontu v potravinářství.
- [3] Ribéreau-Gayon J. a kol.: Industries alimentaires et agricoles, 73 (1956).
- [4] Farkaš J.: Vinárstvo I. Bratislava 1957.
- [5] Farkaš J.: Zpráva pokusného pracoviska MVZ za r. 1957.
- [6] Troost G.: Die Technologie des Weines, 2. vydanie. Stuttgart 1955.

Summary

Up to now wine in bottles is stabilized by adding some potassium ferrocyanide which removes any surplus of iron and other cations. To prevent crystalline turbidity freezing is sometimes used abroad, which results in precipitation of potassium tartarate before filling the bottles. The procedure requires a rather complicated installation and has yet another disadvantage in deteriorating the quality of product. The wine thus processed tends to lose its good properties even after short storing.

Both methods can be substituted by using cation exchangers removing a certain part of nitrocompounds as well and preventing albuminous cloudiness.

It has been found out, that wine treated by cation exchangers has better biological stability as by removing the Ca and Mg cations the yeasts are inhibited in their development.

The use of cation exchangers as stabilizing agents in wine industry is a definite achievement of wine treating technology, the more so as the methods now in use require much time as well as expensive and complicated equipment.