

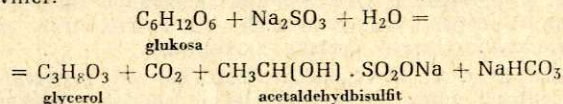
Zvyšování obsahu glycerinu v lihovarských záparách

VRATISLAV GRÉGR, Vysoká škola chemicko-technologická, Praha, ZDENĚK KUTTELVAŠER, Vinařské závody, n. p., výzkum, Praha

663.52:547.426.1

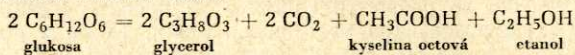
Hlavní podíl produkce glycerinu tvoří glycerin vyrobený zmydlením živočišných nebo rostlinných tuků. Světový nedostatek tuků způsobovaný hlavně oběma světovými válkami si však vyžádal intenzivní výzkum zabývající se možnostmi výroby glycerinu kvasnou cestou. Výsledkem tohoto výzkumu je četná odborná i patentová literatura, založená na klasických studiích W. Connsteina a K. Lüdeckeho o kvašení s přidavkem siřičitanů a J. R. Eoffa, Lindnera a Beyera o kvašení v alkalickém prostředí.

Podstatou tzv. siřičitanového kvašení je, že se acetaldehyd, vznikající při normálním lihovém kvašení, váže siřičitanem sodným. Acetaldehyd je za normálních podmínek v posledních fázích alkoholického kvašení redukován redukovanou formou difosforyridinnukleotidu na etanol. Jestliže se váže acetaldehyd např. siřičitanem sodným, nebo není-li v prostředí dostatečné množství acetaldehydu, redukuje dehydrogenáza molekulu triosofosfátu, vznikající rozkladem fruktoso-1,6-difosfátu (Harden-Youngova esteru), a to nejpravděpodobněji molekulu dihydroxyacetonfosfátu. Tím vzniká kyselina α -glycerinfosforečná a z ní hydrolýzou katalyzovanou fosfatázami glycerol. Průběh takto usměrňovaného kvašení (II. Nebergovo schéma) je možno vyjádřit touto rovnicí:



Tato reakce probíhá v mírně kyselém až neutrálním prostředí.

Zatímco v kyselém prostředí nutno acetaldehyd vázat, aby se zvýšila tvorba glycerolu, vzniká při kvašení v alkalickém prostředí větší množství glycerolu samovolně, neboť zde dochází k dismutaci acetaldehydu na etanol a kyselinu octovou — Cannizarova reakce a akceptorem vodíku je i v tomto případě molekula triosofosfátu. Průběh kvašení za těchto podmínek (III. Nebergovo kvasné schéma) je možno opět vyjádřit sumární rovnicí takto:



Většina prací zabývajících se využitím obou uvedených způsobů kvašení, směřuje k dosažení nejvyššího výtěžku glycerolu bez ohledu na výtěžek a jakost lihu. Podle II. kvasného schématu možno vázat celkově jen 74 % z teoretického množství vzniklého acetaldehydu, neboť část cukru se vždy štěpí podle normálního schématu alkoholického kvašení. Glycerol však vzniká v malém množství i při normálním lihovém kvašení a jeho obsah v melasových výpalkách zahuštěných na 41 °Bé se pohybuje od 2,5 do 6 %. Glycerol se při normálním kvašení tvoří hlavně na počátku kvašení, kdy není ještě vytvořeno dostatečné množství acetaldehydu, takže akceptorem vodíku se stává molekula triosofosfátu a podobně jako při siřičitanovém kvašení vzniká ekvivalentní množství glycerolu. V poněkud zvýšené míře může se glycerol při normálním lihovém kvašení vytvářet vlivem látek přítomných v zápare, které za příznivých okolností mohou ovlivnit schéma alkoholického kvašení ve smyslu II. nebo III. formy.

Surový glycerin se získává ze zahuštěných výpalků. Je proto velmi důležité, aby výpalky z hlediska hospodárné izolace měly pokud možno vysoký obsah glycerolu. Tomuto požadavku vyhovuje způsob siřičitanový i alkalický, neboť lze jimi dosáhnout 15 až 25 % glycerolu v zahuštěných výpalkách. Siřičitanový způsob však poskytuje nehodnotný lih a při alkalickém způsobu je opět vysoká spotřeba alkálií — 20 až 30 % na vnesený cukr — nehledě ke značným potížím při vedení kvašení.

Po prostudování výhod i nevýhod různých způsobů kvašení, u nichž se sledovalo zvýšení obsahu glycerolu ve výpalkách, považovali jsme za nejvhodnější cestu zvyšovat obsah glycerolu v prokvašené zápare ovlivněním normálního lihového kvašení, avšak současně přitom udržovat dobrou jakost vyrobeného lihu. Výtěžek lihu by byl samozřejmě nižší úměrně zvýšenému obsahu glycerolu v zápare. Ke splnění vytyčeného úkolu jsme provedli řadu pokusů v laboratorním, poloprovozním i provozním měřítku s kvašením v neutrálním až mírně alkalickém prostředí s přidavkem rozpustných i nerozpustných alkalických solí, popř. i s malým přidavkem siřičitanu sodného. Hlavní zásadou tohoto ovlivňovaného lihového kvašení oproti čistému glycerinovému prostředí je to, že dávky přísad musí být voleny tak, aby charakter lihového kvašení byl zachován a získaný ethylalkohol byl normální jakosti. Pokusy byly konány v lihovarech Hodolany, Leopoldov a Chrudim.

1. Metodika pokusů

a) Laboratorní pokusy

Tyto pokusy byly vedeny přítokově tak, že k 1 objemu předkvasu, připravenému z příživené melasové zápary 12 °Bg při 24 °C a prokvašenému na 5,5 až 7 °Bg, bylo přidáno dvakrát po 1 objemu přítoku nepříživené a neokyselené melasové zápary o koncentraci 25 °Bg. Potřebné chemikálie pro úpravu pH zápary byly přidávány ve formě koncentrovaných roztoků.

b) Poloprovozní pokusy

Poloprovozní pokusy se konaly v otevřených železných a dřevěných kádích s užitečným obsahem 25–30 hl jednorázově bez přítoků. Hlavní záparu tvořila melasová zápara o koncentraci 25 °Bg s přidavkem vypočteného množství základních chemikálií (MgCO₃ nebo Na₂SO₃), důkladně v ní rozmíchaných a rozpustných. K zakvašení byl použit zákvas připravený z 5 hl příživené melasové zápary 12 °Bg a 10–15 kg lisovaného pekařského droždí. Po 1–2 hodinách od přidání zákvasu do hlavní zápary bylo upraveno pH, které bylo dále sledováno a upraveno podle potřeby každou 3. a 4. hodinu dávkami koncentrovaného roztoku louhu, popř. i jiných přísad. Kvasící zápara byla promíchávána stlačeným vzduchem. Melasa pro kvašení nebyla záměrně vařena ani čerena, aby bylo možno ověřit nebezpečí infekce při kvašení neupravené melasové zápary v slabě alkalickém prostředí.

c) Provozní pokusy

Tyto pokusy byly prováděny přítokovým způsobem poněkud upraveným pro naše účely v melasovém lihovaru po skončení běžné kampaně. Zákvasy pro pokusy byly připravovány obvyklým způsobem jen s tím rozdílem, že do velkého válce propagačního přístroje bylo přidáváno méně kyseliny (snížení pH na 6,8 až 7) a více živin, aby se podpořil intenzivnější rozvoj kvasinek. Také zákvas byl připravován s menším množstvím kyselin tak, aby po přečerpání do kvasné kádě a po prvním přítoku nekleslo pH pod 7. Přídavek MgCO₃ nebo Na₂SO₃ bylo nutno rozdělit do několika přítoků a pH kvasící zápary upravovat velmi opatrně za stálého promíchávání. Přitoky byly připouštěny již po prokvašení kvasící zápary na 10,5 až 11 °Bg, neboť přidání soli zvyšovaly zdánlivý prokvas. Koncentrace přítoku byla zvýšena z 27 na 30 °Bg. Požadovaná reakce byla upravována během kvašení koncentrovaným roztokem louhu.

2. Analytická metodika

U všech pokusů byl zjišťován při nasazování pokusů počáteční obsah cukru, sacharizace, teplota a pH. Během kvašení byl sledován průběh sacharizace a změny pH. Dokvašování se posuzovalo jednak podle klesající sacharizace a jednak podle obsahu redukcujících látek

		výtěžnost glycerinu v %									
A	B	I	II	III	IV	V					
1	6,5	48	0,05	5,5	6,8	5,9	6,5	6,5	NaOH		
2	7,0	48	0,11	5,5	6,4	6,0	7,2	7,2	NaOH		
3	7,5	48	0,15	5,5	6,6	6,0	7,5	7,5	NaOH		
4	7,0	48	0,09	5,5	6,1	5,9	7,0	7,0	NaOH		
5	7,0	48	0,10	5,5	6,1	5,9	6,9	7,0	Ca(OH) ₂		
6	7,0	48	0,08	5,5	6,3	6,0	7,0	7,0	NH ₄ OH + NaOH		
7	7,0	54	0,11	5,5	6,4	5,9	7,0	7,2	NH ₄ OH + Ca(OH) ₂		
8	6,5	50	0,14	6,1	6,4	6,2	6,4	6,5	NaOH		
9	7,0	50	0,32	5,8	6,7	6,4	6,9	7,1	NaOH		
11	7,0	50	0,24	5,8	6,7	6,3	6,9	7,2	NH ₄ OH		
12	7,0	50	0,30	6,3	6,7	6,5	7,0	7,2	Ca(OH) ₂		
13	7,0	50	0,29	6,0	6,6	6,4	6,9	7,3	NH ₄ OH + NaOH		
14	7,0	50	0,22	6,1	6,7	6,9	6,9	7,2	NH ₄ OH + Ca(OH) ₂		
10	7,5	95	0,53	5,8	6,9	6,5	7,5	7,5	NaOH		
28	7,5	44	0,31	6,1	7,0	6,6	7,5	8,2	NaOH		
29	7,5	44	0,46	6,1	6,7	6,4	7,5	7,5	Ca(OH) ₂		
30	7,5	44	0,69	6,1	6,7	6,4	7,5	7,5	Na ₂ CO ₃		
32	7,5	44	0,26	6,1	6,7	6,4	7,5	8,2	NH ₄ OH + NaOH		
33	7,5	44	0,25	6,1	6,7	6,4	7,5	7,5	NH ₄ OH + Ca(OH) ₂		
31	7,5	112	0,36	6,4	6,7	6,5	7,5	8,5	NH ₄ OH + Na ₂ CO ₃		
42	7,5	143	1,17	6,1	7,0	6,7	7,2	7,5	NH ₄ OH + Na ₂ CO ₃		
34	7,5	48	0,44	6,3	7,3	6,8	7,5	7,5	MgCO ₃ + NaOH		
35	7,5	96	0,78	6,0	7,5	6,9	7,3	7,7	MgCO ₃ + NaOH		
36	7,5	96	1,00	6,0	7,5	6,8	7,4	7,7	MgCO ₃ + NaOH		
43	7,5	143	0,96	6,1	7,0	6,6	7,2	7,3	MgCO ₃ + NaOH		
46	7,5	143	0,70	6,1	7,0	6,7	7,2	7,3	MgCO ₃ + NaOH		
47	7,5	143	0,89	6,1	7,0	6,8	7,2	7,3	MgCO ₃ + NaOH + NH ₄ OH		
47	7,5	143	1,38	6,1	7,0	6,7	7,2	7,3	MgCO ₃ + NaOH + K ₂ CO ₃		
37	7,5	96	1,09	6,0	7,5	6,8	7,4	7,6	MgCO ₃ + Na ₂ SO ₃ + NaOH		
38	7,5	96	1,37	6,0	7,5	6,8	7,4	7,7	MgCO ₃ + Na ₂ SO ₃ + NaOH		
39	7,5	96	1,23	6,0	7,5	6,8	7,4	7,5	MgCO ₃ + Na ₂ SO ₃ + NaOH		
45	7,5	121	1,00	6,1	7,0	6,6	7,2	7,4	MgCO ₃ + Na ₂ SO ₃ + NaOH		
48	7,5	143	0,95	6,1	6,9	6,6	7,2	7,5	MgCO ₃ + Na ₂ SO ₃ + NaOH		
40	7,5	96	0,73	6,0	7,3	6,6	7,4	7,7	Na ₂ SO ₃ + NaOH		
41	7,5	96	1,05	6,0	7,2	6,6	7,3	7,6	Na ₂ SO ₃ + NaOH		

Obr. 1. Zvyšování obsahu glycerolu v zápare u laboratorních pokusů

A — číslo pokusu, B — úprava pH na hodnotu (pokusy I až 7 pouze po přítoku, ostatní podle potřeby), I — doba kvašení hodin, II — přidávek chemikálií v % na objem zápary, III — hodnota pH před úpravou zápary (minimum, maximum a průměr), IV — hodnota pH po úpravě zápary (minimum, maximum a průměr), V — použité alkalické přísady, — průměr výtěžnosti, výtěžnost glycerinu v % — dílky po 1 %

(„zbytkového cukru“). V odebraném vzorku po vykvašení zápary byly stanoveny redukující látky, alkohol a glycerol. Ze zjištěných hodnot se vypočítala výtěžnost glycerolu na vnesený cukr. Vzorky lihu z poloprovozních i provozních pokusů analyticky zhodnocoval kolektiv inž. Verner. Při laboratorních až čtvrtprovozních pokusech bylo použito běžných lihovarských analytických metod.

3. Pokusná část

a) Laboratorní pokusy

Základem našeho výzkumu byly laboratorní pokusy, jimiž měl být co nejrychleji získán přehled o vlivu různých chemikálií a různého pH na zvýšenou tvorbu glycerolu při lihovém kvašení. V prvních pokusech byl ověřen vliv různého pH zápary, které bylo upravováno jednak po přítoci, jednak podle potřeby během kvašení. Přitom bylo zjištěno, že na zvýšenou tvorbu glycerolu má vliv především hodnota pH prostředí, celkem bez ohledu na druh použité rozpustné alkalické soli. Nejvyšších výtěžků glycerolu bylo dosaženo při průměrném pH zápary 6,8 až 6,9, kterému odpovídá počáteční úprava kvasící zápary na pH 7,5. Při úpravě kvasící zápary na tuto hodnotu klesne pH velmi rychle na 6,8 až 6,9 a není-li přítomna kyselinotvorná infekce, zůstane na této hodnotě 1 až 2 hodiny, načež klesá na 6,5 až 6,4. Kontroluje-li se pravidelně pH kvasící zápary, udrží se snadno přidávkem dalších alkalických přísad na optimální výši pro tvorbu glycerolu, tj. na 6,8 až 6,9.

Aby se zmírnilo rychlé klesnutí pH i u slabě infikovaných zápar, byla zkoušena kombinace rozpustných alkalických přísad s menšími dávkami MgCO₃. Tímto způsobem bylo dosaženo nejen pomalejšího klesání pH, ale i značně vyšších výtěžků proti ostatním pokusům.

Poněkud vyšších výtěžků glycerolu jsme dosáhli i při kombinaci různých rozpustných alkálií s NH₄OH, který podobně jako Na₂SO₃ má vliv na vázání acetaldehydu

a usměrňuje tak kvasný proces příznivě pro tvorbu glycerolu.

Nejvyšších výtěžků glycerolu bylo dosaženo při kombinaci rozpustných alkalických solí, MgCO₃ a malých dávek Na₂SO₃. Potřebné dávky MgCO₃ a Na₂SO₃ byly vnášeny obvykle až po přítoci, zatímco pH kvasící zápary se upravovalo koncentrovanými roztoky alkálií podle potřeby. Zvyšování obsahu glycerolu v zápare u jednotlivých pokusů ukazuje obr. 1.

Bakteriální infekce vyskytující se při ovlivňovaném kvašení odpovídala přibližně stupni infekce při běžném lihovarském kvašení. Jako infekční mikroorganismy byly zjištěny hlavně bakterie typu mléčných bakterií, streptokoky a ojedinelé diplokoky. Při silnějším výskytu infekce prodlužovala se kvasná doba, avšak nebyla pozorována snížená tvorba glycerolu. Stupeň pomnožení infekce úzce souvisel s fyziologickým stavem kvasinek v zákvasu a s jejich zeslabením při přealkalizování zápary.

b) Poloprovozní pokusy s jednorázovým kvašením

Jednorázové kvašení, které se provádělo v otevřených dřevěných a železných kádích na obsah 25–30 hl, mělo proti přítokovému způsobu výhodu v tom, že při použití droždí jako zákvasu bylo možno přidat do zápary více kvasinek a zkvašovat koncentrovanější zápary (přes 20 % cukru). Tím se za současného uplatňování vlivů různé zápary dosáhlo i vyššího obsahu glycerolu ve vykvašené zápare. Výtěžek glycerolu přepočítaný na vnesený cukr se stoupající koncentrací zápary poněkud klesal. Přesný poměr výtěžku alkoholu a glycerolu jsme nemohli zjistit, neboť při kvašení zápar v otevřených kádích a promícháváním kvasících zápar stlačeným vzduchem nastávaly určité ztráty na ethylalkoholu, které výtěžky zkrášlovaly.

Doba kvašení, která se prodlužovala při zvyšování koncentrací zápary, závisela hlavně na fyziologickém stavu kvasinek a hustotě zásevu. Neopatrnou úpravou zápary na příliš vysoké pH nebo při výskytu silnější infekce se kvasná doba prodlužovala.

Přídavek NH₄OH se v poloprovozních pokusech neosvědčil, neboť nejen se jím nezvyšoval obsah glycerolu, ale naopak způsoboval potíže při destilaci zápary tím, že při ní uvolňoval čpavek, který přecházel do destilátu. Také dávky Na₂SO₃ vyšší než 2,5 % na vnesený cukr se neosvědčily. Porovnáním výsledků pokusů s přidávkem 2–2,5 % a 5 % Na₂SO₃ na vnesený cukr nebyl totiž zjištěn žádný rozdíl ve výtěžku glycerolu, avšak jakost lihu se podstatně zhoršila. Již pouhým organoleptickým posouzením bylo možno zjistit, že lih z pokusů s 5 % Na₂SO₃ byl mnohem horší jakosti než lih z pokusů s přidávkem pouze 2,5 % Na₂SO₃. Vzhledem ke stejnému obsahu glycerolu u obou pokusů lze předpokládat, že malý přídavek Na₂SO₃ působí spíše jako stimulant usměrňující enzymový systém kvasinek ve směru vyšší tvorby glycerolu, než jako prostředek k vázání vznikajícího acetaldehydu.

Potřebné hodnoty pro posouzení jednotlivých pokusů jsou uvedeny v tab. 1.

Některé případy infekce při těchto pokusech znovu potvrdily, že nebezpečí infekce u ovlivňovaného kvašení je sice větší než u normálního lihového kvašení, ale při dodržování čistoty a opatrné úpravě pH lze ji udržet v normálních mezích, takže nemá vliv na průběh kvašení.

Podle zkušeností z poloprovozních pokusů se při používání zákvasu s droždím nejlépe osvědčil přídavek 3 % MgCO₃ na vnesený cukr s dalším alkalizováním zápary rozpustnými alkalickými solemi. Jako druhá možnost přichází v úvahu přídavek 2,5 % Na₂SO₃ na vnesený cukr, a to buď ve spojení s MgCO₃ a NaOH, nebo pouze s NaOH. Přídavek Na₂SO₃ působí sice příznivě na další zvýšení obsahu glycerolu v zápare, ale zhoršuje jakost vyrobeného lihu.

c) Provozní pokusy s modifikovaným klasickým způsobem kvašení

V provozním měřítku jsme provedli 19 pokusů po 260 hl s kvašením podle modifikovaného klasického způsobu. Po zkušenostech z předcházejících etap a

Tabulka 1

Přehled hodnot některých poloprovozních pokusů

číslo pokusu	použité alkalické přísady v % na cukr				použité alkalické přísady v % na objem záparů	pH upraveno na hodnotu	dobu kvašení hodin	obsah celkového cukru v zápare %	zbytkové redukující látky v %	obsah glycerolu v zápare v % na objem záparů	výťažnost glycerolu v %	obj. % alkoholu na objem záparů	g alkoholu v % na objem záparů	výťažnost alkoholu		výťažnost glycerolu a alkoholu na cukr
	MgCO ₃	Na ₂ SO ₃	NaOH	NH ₄ OH										ve váho- vých %	v l a. a. na cukr	
1	3,64	2,67	4,37	0,50	3,64	8,0	52	17,17	0,36	2,55	14,85	5,31	4,19	24,40	30,93	39,25
2	4,70	6,10	1,60	—	2,04	8,0	29	16,00	0,52	2,10	13,13	6,53	5,15	32,18	40,81	45,31
3	4,20	5,20	3,75	—	2,52	7,5	66	18,96	0,49	2,82	14,87	6,74	5,32	28,08	35,55	42,95
4	3,30	2,03	4,48	—	1,64	7,5	66	16,76	1,04	2,40	14,32	—	—	—	—	—
5	—	5,60	2,10	—	1,34	7,5	26	17,20	0,32	2,89	16,80	6,99	5,52	32,11	40,64	48,91
6	—	3,95	2,20	—	1,43	7,5	91	22,50	1,47	3,25	14,45	7,12	5,61	24,94	31,64	39,39
7	4,40	—	neměřeno	0,50	2,00	7,5	62	16,60	0,16	1,94	11,68	7,38	5,83	35,12	44,46	46,81
8	7,00	—	neměřeno	0,50	2,00	7,5	45	16,50	0,20	1,64	9,94	7,54	5,95	36,10	45,70	46,04
9	3,75	—	3,80	—	1,60	8,0	38	20,80	0,37	2,94	14,13	7,90	6,24	30,01	37,90	44,13
10	3,20	—	7,54	—	1,68	7,5	50	16,80	0,39	2,12	12,60	—	—	—	—	—
11	4,32	—	8,95	—	1,72	7,5	58	12,96	1,15	2,07	15,97	—	—	—	—	—
12	3,45	—	7,90	7,90	3,68	7,5	41	24,32	0,44	2,76	11,35	8,55	6,75	27,77	35,16	39,12

s ohledem na rozsáhlou provozních pokusů byly tyto pokusy rozděleny do dvou skupin, a to na pokusy s přídavkem MgCO₃ a Na₂SO₃ (řada I.) a na pokusy s přídavkem pouze MgCO₃ (řada II.). Prostředí kvasnic zápar jsme u obou skupin pokusů upravovali na odpovídající pH koncentrovaným roztokem louhu.

Úpravu pH kvasnic záparů nutno provádět mnohem opatrněji než u poloprovozních pokusů, kde bylo používáno pro zakvašení pekařského droždí, neboť kvasinky dodané zákvasem se dále nerozmnožovaly a náhlým zvýšením pH záparů se velmi snadno zeslabovaly. Tím se prodlužovala doba kvašení a zvyšovalo nebezpečí

a přispěl k řádnému prokvašení zbývajících cukru v zápare. Tímto způsobem však docházelo k nežádoucímu snižování průměrné cukernatosti záparů. Proto jsme po získání prvních zkušeností používali menšího množství zákvasu a zbývajících část jsme přidávali postupně jako „injekce“ během kvašení.

Výsledky obou řad pokusů byly vcelku vyrovnané a příznivé přesto, že pokusy byly prováděny na improvizovaném uzpůsobeném zařízení normálního průmyslového lihovaru. Výťažky alkoholu by se při běžné výrobě s uzpůsobeným zařízením poněkud zvýšily, neboť by nenastávaly ztráty, které vznikají při promíchávání vzduchem.

Průměrné nejdůležitější hodnoty a výsledky obou řad pokusů jsou uvedeny v tab. 2.

Hodnoty potřebné pro posouzení jednotlivých pokusů jsou uvedeny v tab. 3.

Tabulka 2

Průměrné hodnoty a výsledky provozních pokusů

	Řada I. přídavek MgCO ₃ + Na ₂ SO ₃	Řada II. přídavek MgCO ₃
Průměrný obsah celkového cukru v zápare %	14,50	15,80
Obsah glycerolu v zápare %	1,60	1,72
Obsah ethylalkoholu v zápare obj. %	6,66	8,19
Výťažnost ethylalkoholu váh. %	38,20	39,80
Výťažnost glycerolu váh. %	11,03	10,84

rozvoje infekce. Nutno zvláště upozornit na to, že pH záparů se musí upravovat opatrně zejména při dosažení pH 7—7,5. Jak jsme se přesvědčili, je útlumová schopnost melasové zápary při pH asi 7,5 vyčerpána a po dosažení této hodnoty lze záparu velmi snadno a rychle přealkalizovat. Při zvýšení pH záparů docházelo téměř vždy ke zvýšenému rozvoji infekce. V takovém případě bylo nutno přidat podle stupně zeslabení kvasinek různě velký podíl nového zákvasu, který stačil téměř vždy zabránit rozvíjející se infekci

Diskuse

Ověřováním laboratorních pokusů poloprovozními a provozními pokusy byly získány cenné zkušenosti hlavně při různých způsobech vedení kvašení, při ovlivňování pH záparů, z hlediska infekce kvasnic záparů i o jakosti lihu získaného z jednotlivých pokusů.

1. Výsledky různých způsobů kvašení

Srovnáním různých způsobů kvašení bylo prokázáno, že ovlivňované kvašení lze vést modifikovanými klasickým způsobem upraveným s ohledem na zvyšování sacharizace záparů přidávanými přísadami i jednorázovým způsobem, při kterém bylo používáno jako zákvasu pekařského droždí. Jako výhodnější se projevil jednorázový způsob s přídavkem 2,5 % pekařského droždí na vnesený cukr, a to z těchto důvodů:

a) Zákvasem z pekařského droždí vnášíme do zápary mnohem více kvasinek než zákvasem u modifikovaného klasického způsobu a proto také kvasinky překonávají snáze nepříznivé podmínky.

Tabulka 3

Přehled hodnot některých provozních pokusů

číslo pokusu	použité alkalické přísady v % na cukr				použité alkalické přísady v % na objem záparů	pH upraveno na hodnotu	dobu kvašení hodin	obsah celkového cukru v zápare %	zbytkové redukující látky v %	obsah glycerolu v zápare v % na objem záparů	výťažnost glycerolu v %	obj. % alkoholu na objem záparů	g alkoholu v % na objem záparů	výťažnost alkoholu		výťažnost glycerolu a alkoholu na cukr
	MgCO ₃	Na ₂ SO ₃	NaOH	NH ₄ OH										ve váho- vých %	v l a. a. na cukr	
1	3,6	2,4	1,3	—	0,99	7,5	96	12,2	0,23	1,74	14,26	6,47	5,11	41,90	33,04	56,10
2	3,3	1,6	0,4	—	0,82	7,5	61	14,5	1,32	1,73	11,93	5,85	4,62	31,87	40,34	43,80
3	3,0	1,5	1,7	—	1,00	7,5	95	15,6	0,33	1,83	11,73	6,78	5,35	34,33	43,46	46,06
4	2,5	1,5	0,6	—	0,77	7,5	53	15,6	0,57	1,88	12,05	7,71	6,09	39,04	49,42	51,09
5	2,4	1,0	1,3	—	0,77	7,5	66	15,5	0,32	1,83	11,81	8,14	6,43	41,49	52,51	53,30
6	2,4	1,0	0,7	—	0,57	7,5	52	16,2	0,18	1,83	11,29	8,97	7,08	43,75	55,37	55,04
7	2,4	—	3,4	—	0,98	7,5	47	15,80	0,90	1,76	11,14	7,49	5,91	37,45	47,41	48,59
8	2,3	—	2,7	—	0,87	7,5	43	16,04	0,42	1,65	10,28	7,58	5,98	37,33	47,26	47,61
9	2,3	—	3,0	—	0,91	7,5	66	16,32	0,33	1,88	11,52	8,14	6,43	50,92	49,88	50,92
10	3,1	—	1,0	—	0,66	7,5	67	15,04	2,40	2,19	14,55	7,82	6,18	51,99	41,07	55,62
11	2,9	—	1,5	—	0,76	7,5	55	15,68	0,52	1,73	11,03	8,64	6,82	55,10	45,52	54,56

b) Ze stejných důvodů možno také při jednorázovém kvašení zvyšovat koncentraci zápary až na 20 % cukru, přičemž vzniká v zápaře také větší množství glycerolu. Obsah glycerolu v zápaře může být zvýšen až na 3 % proti 1,5 až 2 % při modifikovaném způsobu kvašení. Tím se dosáhne stejného obsahu glycerolu v zápaře jako u siřičitanového způsobu, avšak při zachování jakosti ethylalkoholu. Zvýšení obsahu glycerolu v zahuštěných výpalkách je výhodou zvláště pro izolaci glycerinu.

Kvašení podle modifikovaného způsobu bylo, jak jsme již naznačili, citlivější na vnější zásahy než kvašení jednorázové. To je způsobeno hlavně menším množstvím kvasinek, neboť kvasinky přidané zákvasem se v hlavní zápaře na rozdíl od normálního kvasného procesu za daných nepříznivých podmínek dále nemnoží.

Příznivý vliv na výtěžky alkoholu při provozních pokusech měly uzavřené kvasné kádě, které zamezovaly poněkud ztrátám alkoholu vznikajícím při občasném promíchávání kvasicích zápar stlačeným vzduchem. Specifický vliv druhu kvasinek nebyl pozorován, ale lze předpokládat, že výběrem vhodných ras a jejich adaptací na neutrální nebo slabě alkalické prostředí, by se tvorba glycerolu za jinak stejných podmínek zvýšila.

2. Vliv způsobu ovlivňování kvasící zápary

Jako nejvhodnější se nám ze všech etap pokusů ukázaly kombinace $MgCO_3$ s rozpustnými alkalickými přísadami, kombinace $MgCO_3 + Na_2SO_3$ a NaOH nebo pouze Na_2SO_3 a NaOH. Samotné rozpustné alkálie i směsi rozpustných alkálií dávaly vesměs nižší výtěžnost glycerolu. Zásadně nebyl zjištěn podstatný rozdíl mezi působením různých rozpustných alkálií na tvorbu glycerolu. Přidavek NH_4OH sice při laboratorních pokusech poněkud výtěžky glycerolu zvyšoval, ale působil nepříznivě při destilaci vykvašené zápary.

Přidavek $MgCO_3$ zpomalující klesání pH kvasící zápary se pohyboval kolem 2,5–3,5 % na vnesený cukr. Vyšší dávky neměly vliv na zvýšení obsahu glycerolu v zápaře. Stejně působil přídavek Na_2SO_3 , jehož optimální dávka s ohledem na jakost lihu byla 2,5 % na vnesený cukr. Spotřeba rozpustných alkalických přísad, použitých k úpravě pH kvasící zápary, kolísala od 1–5 % na vnesený cukr a dosahovala i vyšších hodnot při silnější kyselinotvorné infekci.

Celková spotřeba všech přísad, počítaná na objem zápary, byla u poloprovozních pokusů 1,0–3,6 %, u provozních pokusů byla snížena na 0,7–1,0 %.

Rozdíly ve výtěžku glycerolu, které se projevovaly i u pokusů se stejnými dávkami chemikálií, byly způsobovány hlavně různým fyziologickým stavem, popř. různým stupněm zeslabení kvasinek. Z tohoto důvodu je nutno upravovat pH zápary velmi opatrně, za stálého míchání, aby se kvasinky přidávanými chemikáliemi příliš nepoškodily. Také základní chemikálie $MgCO_3$ nebo Na_2SO_3 se musí přidávat u přítokového způsobu v několika dávkách, neboť jejich koncentrace vypočtená pro celý obsah doplněné kádě se v malém počátečním množství nadměrně zvyšuje a nastává možnost poškození kvasinek.

Zvlášť opatrně a malými dávkami se musí upravovat pH v rozmezí 7 až 7,5, neboť jak bylo již uvedeno, je útlumová schopnost melasové zápary v rozmezí této hodnoty pH vyčerpána a zápara se snadno přealkalizuje již malými dávkami chemikálií.

3. Nebezpečí infekce

Velmi důležitou otázkou ovlivňovaného kvašení je infekce, která se ve slabě alkalickém prostředí snadno rozmáhá. Téměř ve všech pokusech jsme našli slabou až střední infekci popisovanou v pokusné části, bez prokazatelného vlivu na výtěžky glycerolu. Ztráty alkoholu způsobené infekcí nebylo možno sledovat, neboť výtěžky alkoholu byly částečně zkráceny ztrátami při promíchávání kvasicích zápar vzduchem. V několika případech se vytvářelo činnosti kyselinotvorné infekce při kvašení větší množství kyselin, což se odráželo na množství spotřebovaného louhu při úpravě pH. Silnější infekce se projevovala především zpomalením kvašení až nadměrným prodlužováním kvasné doby.

Podle zkušenosti z poloprovozních a provozních pokusů je možno udržet infekci v patřičných mezích zachováním pečlivé čistoty, opatrnou úpravou pH zápary a používáním dostatečně silného zákvasu obsahujícího kvasinky v dobrém fyziologickém stavu. O tom nás přesvědčily hlavně provozní pokusy prováděné v normálním melasovém lihovaru, kde jsme celkem úspěšně bojovali proti infekci přesto, že bylo pracováno s nevhodnou říční vodou při přípravě zápar.

Informativními pokusy bylo rovněž prokázáno, že je možno provést lihové kvašení při pH 6,8–7,0 a udržet infekci v normálních mezích přidávkem vhodných antibiotik, např. přidávkem technického aureomycinu. Lihové kvašení při neutrální reakci zápary za současného přidání baktericidních přísad je předmětem dalšího výzkumu.

4. Vliv ovlivňovaného lihového kvašení na jakost lihu

Při rozborech surových lihů z provozních i některých poloprovozních pokusů bylo zjištěno, že se svým složením značně odlišují od složení ostatních surových lihů obsahem acetaldehydu, vyšším alkoholem, těkavými kyselinami, amoniakem, barvou, vůní apod. Surový lih pocházející z pokusů s přidávkem siřičitanů měl 6–8krát více acetaldehydu i větší obsah přiboudliny než lih z pokusů bez přidavku siřičitanů.

Rafinaci surového lihu pocházejícího z provozních pokusů, ve kterých byly ze dvou třetin zastoupeny pokusy s přidávkem siřičitanů, byl získán lih odpovídající jakosti normě v celém rozsahu. Běžným způsobem odebraný průměrný vzorek měl složení uvedené v tab. 4.

Srovnáním záznamu o rafinaci lihu z běžné dvouměsíční výroby předcházející našim provozním pokusům

Tabulka 4

Průměrné složení rafinovaného lihu

	složení průměrného vzorku z provozních pokusů	čs. norma na jemný lih
Ethylalkohol obj. %	96,69	min. 96,00
Acetaldehyd mg/l a. a.	45	max. 60
Přiboudliny mg/l a. a.	15	max. 70
Kyselina octová mg/l a. a.	15	max. 30
Octan ethylať mg/l a. a.	35	max. 60

Vůně charakteristická, chuť lepší než u běžného melasového lihu, vzhled čirý bezbarvý

a o rafinaci lihu z našich pokusů můžeme posoudit rozdíl v jednotlivých rafinačních podílech vyjádřených v % surového lihu (tab. 5).

Vzhledem k tomu, že uvedené hodnoty pocházejí z pokusů s přidávkem siřičitanů, bylo by možno jakost lihu zlepšit úpravou vykvašené zápary před destilací.

Závěr

Vyřešením problému zvyšování obsahu glycerolu v lihovarských melasových záparách je dána vedle siřičitanového způsobu nová možnost výroby kvasného glycerinu. Ovlivňovat lze normální lihové kvašení přidávkem malých množství alkalických přísad, například NaOH,

Tabulka 5

Srovnání rafinačních podílů z výroby lihu normální a pokusné (ovlivňovaným kvašením v lihovaru)

Rafinační podíl		Měsíc A	Měsíc B	Pokusná výroba
		normální výroba		
Jemný lih	%	70,01	70,60	65,15
Technický lih	%	15,00	14,15	13,78
Úkap	%	10,89	10,96	16,79
Dokap	%	3,84	4,18	4,26
Ztráta	%	0,26	0,11	0,02
		100,00	100,00	100,00

$\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NH_4OH , popř. vhodně kombinovaných s uhličitany žrávých zemin (Ca, Mg) nebo s Na_2SO_3 tak, aby lihové kvašení probíhalo při pH 6,8 až 7,0. Tímto způsobem bylo dosaženo u poloprodučních pokusů obsahu až 3,25 % glycerolu v zápaře a maximální výtěžnosti 17,12 % glycerolu na vnesený cukr při použití 6 až 7 % alkalických přísad. V provozních pokusech bylo při sníženém množství alkalických přísad (4–5 % na vnesený cukr) dosaženo nejvýše 2,19 % glycerolu v zápaře a průměrné výtěžnosti 11 % glycerolu na vnesený cukr. Nejlepších výsledků bylo dosaženo ovlivněním lihového kvašení přidávkou $\text{MgCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3$ s úpravou pH kvasící zápaře roztokem louhu na neutrální reakci. Hlavní výhodou vyzkoušeného postupu je jednak možnost výroby kvasného glycerinu v širokém měřítku, poněvadž lze použít bez velkých úprav běžného zařízení melasových lihovarů, a jednak skutečnost, že se uvedeným postupem získává alkohol

stejně jakosti jako z normálního lihového kvašení. Výtěžnost ethylalkoholu + glycerolu, dosažená u provozních pokusů činila v průměru 51,63 % váh. na vnesený cukr, přičemž výtěžnost glycerolu byla 11,74 % a ethylalkoholu 39,89 %.

Doba kvašení je u optimálních pokusů asi o 3 až 12 h delší než u normálního způsobu kvašení.

Pro kvašení za neutrální reakce je důležitá otázka infekce. Bylo dokázáno, že při dodržování uvedených podmínek lze infekci udržovat v normálních mezích.

Literatura

- [1] Prescott, Dunn: Industrial microbiology, II. vyd. 1949
- [2] Šapošnikov: Technická mikrobiologie, Moskva 1948
- [3] J. Dyr a kolektiv: Lihovarství, I. díl, Praha 1955

Došlo do redakce 19. 2. 1960.

ПОВЫШЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГЛИЦЕРИНА В СПИРТОВЫХ ЗАТОРАХ

Исходя из известного факта, что при нормальном спиртовом брожении образуется глицерин, авторы статьи разработали технологию бродильного производства глицерина при помощи ферментации мелассы в щелочной среде с добавкой карбонатов щелочных земель или сульфата натрия. Предложенную технологию можно без затруднений внедрить на всех мелассовых спиртовых заводах без существенных изменений их оборудования. Общий выход этилового спирта и глицерина достигал при экспериментах в эксплуатационном масштабе 51,63 % (весовых) от веса сахара подвергаемого процессу, при чем количество глицерина составило 11,74 %, а количество этилового спирта 39,89 %. По качеству спирт не отличается от продукта полученного при обычном методе брожения, продолжительность брожения однако увеличивается на 3–12 часов.

ERHÖHUNG DES GLYCERINGEHALTES IN BRENNEREIMASCHEN

Aufgrund der Tatsache, dass bei der normalen Spiritusgärung Glycerin entsteht, haben die Autoren ein Verfahren zur fermentativen Glycerinherstellung durch Melassevergärung in alkalischem Milieu mit Zusatz von Erdalkali-Karbonaten oder Na_2SO_3 ausgearbeitet. Das erprobte Verfahren kann auf den üblichen Einrichtungen der Melassebrennereien ohne spezielle Adaptationen realisiert werden. Die gesamte Äthylalkohol- und Glycerinausbeute betrug bei den Betriebsversuchen 51,63 Gew. % auf den verarbeiteten Zucker, dabei wurde an Glycerin 11,74 % an Äthylalkohol 39,89 % gewonnen. Der Alkohol ist von der gleichen Qualität wie bei der normalen Spiritusgärung, die Gärungszeit ist um 3 bis 12 Stunden länger.

INCREASING GLYCERINE CONTENT IN MASH

Since normal alcoholic fermentation is always accompanied by emergence of glycerine, the authors have elaborated and verified new technology for manufacturing glycerine, based on fermenting molasses in alkaline medium with addition of alkali earth carbonates or Na_2SO_3 . The suggested method can be easily introduced on any molasses distillery without complicated adjustments of existing equipment. The total yield of ethyl alcohol and glycerine, at experiments carried out on a semi-production scale, was as high as 51,63 % calculated from the weight of sugar introduced into the process, the proportion of glycerine being 11,74 % (by weight) and of ethyl alcohol 39,89 %. The spirit manufactured by means of new technology is of the same quality as that fermented in conventional way, but the time required for fermentation is by 3–12 hours longer.

Konkurs na místa vědeckých a technických pracovníků

Ředitel Ústředního výzkumného ústavu potravinářského průmyslu vyhlašuje konkurs na tato místa vědeckých a technických pracovníků:

2 vědeckých pracovníků z oboru fyzikální chemie,

1 vědeckého pracovníka z oboru obecného strojírenství a teorie strojů, se specializací „automatizace a regulace“,

1 inženýra I. stupně z oboru sdělovací elektrotechniky, se specializací „měřicí a řídicí technika“,

1 inženýra II. stupně z oboru obecného strojírenství a teorie strojů, se specializací „strojní zařízení potravinářských závodů“.

Požadovaná kvalifikace

U vědeckých pracovníků vědecká hodnota kandidáta věd v příslušném oboru, 5 roků praxe v oboru,

u inženýra I. stupně vysokoškolské vzdělání příslušného směru, 10 let praxe v oboru, z toho 5 let ve výzkumu nebo ve vývoji,

u inženýra II. stupně vysokoškolské vzdělání příslušného směru, 5 let praxe v oboru, z toho 3 roky ve výzkumu nebo ve vývoji.

Obecné podmínky jsou uvedeny ve směrnících ministerstva potravinářského průmyslu ze dne 19. června 1956, Sz. 813/6/56-411. Platby budou stanoveny podle sazby funkčních platů zaměstnanců výzkumných ústavů ústředních úřadů.

Řádně doložené žádosti přijímá do 30. června 1960 sekretariát Ústředního výzkumného ústavu potravinářského průmyslu, Praha 16 - Smíchov, Na Bělidle 21.

Ředitel:

Inž. František Voneš v. r.

Spolupráce vědců a techniků z celého světa přispěje k dorozumění a zachování míru

II. mezinárodní veletrh v Brně nebude jen významným obchodním střediskem obchodníků a výrobců, ale i místem, kde si naši i zahraniční vynikající konstruktéři, vysokoškolští učitelé, představitelé vědeckých a technických akademií a pracovníci výzkumných ústavů budou moci vyměnit a zpřesnit své technické názory a urychlit tak technický rozvoj ve svém oboru.

Symposia budou zaměřena na pět vybraných témat:

1. úrava velkých strojních součástí,
2. elektrické regulační pohony,
3. nejnovější technologické směry ve strojírenství,
4. objemové příze,
5. zdravotnická technika.

Mezi padesáti až šedesáti předpokládanými účastníky bude asi polovina zahraničních hostů. Po skončení sympozií, která budou konána na různých místech v ČSR, navštíví účastníci některé výzkumné ústavy a tovární provozy a veletrh v Brně.