

Chemické odsírovanie zahustených hroznových muštov

Ing. VLADIMÍR ŠVEC, Ing. GABRIELA JANEKOVÁ

Vinárske závody, o. p., Bratislava, závod Nitra, prevádzka Zobor

663.236 663.252.33

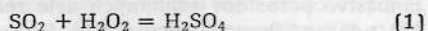
1. Úvod

Okrem tradičného spôsobu spracovania hrozna na víno sa časť spracováva na výrobu zahustených hroznových muštov, ktoré slúžia k výrobe nealkoholického nápoju Vinea. Zahustený hroznový mušt pre potreby dlhodobého skladovania je nutné chrániť pred činnosťou mikroorganizmov, pretože samotná koncentrácia cukru (52 % hm.) nie je dostatočným stabilizačným prostriedkom. K stabilizácii sa používa oxid siričitý, ktorý sa tesne pred spracovaním musí z muštu odstrániť. V prvom rade sa používa tepelné odsírovanie na vakuových odsírovačoch, pri ktorom sa odstráni väčšina SO_2 . Zbytky SO_2 sa odstraňujú peroxidom vodíka.

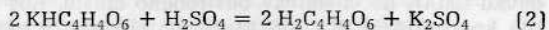
SO_2 sa v mušte nachádza v dvoch formách: vo voľnej a viazanej. Voľný SO_2 sa v mušte zlučuje s vodou a tvorí kyselinu siričitú, ktorá môže byť vo forme nedisociovannej, vo forme hydrogensiričitanov a siričitanov. Tieto tri formy sa spolu s plynným SO_2 stanovujú ako voľný SO_2 [3].

Viazaný SO_2 sa v muštoch vyskytuje ako nestále zlúčeniny SO_2 s cukrami, aldehydmi, ketokyselinami, fenolovými, pektínovými a inými látkami.

Pridaním H_2O_2 do zasíreného muštu sa SO_2 mení na kyselinu sírovú:



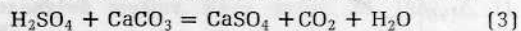
Vzniknutá kyselina sírová nezostáva v mušte voľná, ale reaguje so solami slabších organických kyselín. Príkladom takej reakcie môže byť reakcia s hydrogenvinonom draselným [4]:



hydrogenvinán	kyselina
draselný	vinna

Na chemickú desulfitáciu sa u nás používa podľa ČSN 56 8210 [6] 2,5% vodný roztok H_2O_2 , hoci niektorí autori uvádzajú 5% roztok.

Po skončení odsírovania sa odporúča vzniknutá kyselina sírová neutralizovať uhličitanom vápenatým [4]:



Podľa Farkaša [1] sa potrebné množstvo peroxidu vodíka k odsíreniu vína vypočíta z obsahu voľného SO_2 . Vzhľadom k tomu, že po odčerpaní voľného SO_2 sa rozpadajú labilné väzby viazaného SO_2 a tento prechádza na voľný SO_2 , je nutné vypočítavať množstvo peroxidu vodíka pri odsírovaní zahustených muštov z obsahu celkového SO_2 [2].

Podľa stechiometrického výpočtu z rovnice (1) pri použití 30% peroxidu vodíka sa množstvo H_2O_2 na 1 liter zahusteného muštu zistí zo vzťahu [2]:

$$P = A \cdot 1,32 \cdot 10^{-3} \quad (4)$$

P je množstvo 30% H_2O_2 v l,

A — obsah celkového SO_2 v g/l.

Vzhľadom k tomu, že reakcia prebieha v prostredí zložitého organického materiálu (mušt), v praxi je nutné používať 50–100% prebytok vypočítaného množstva.

Niektorí autori odporúčajú chemické odsírovanie kombinovať s ohrievaním, no optimálna teplota tohto procesu nie je uvádzaná.

Táto práca mala za úlohu určiť optimálnu teplotu chemickej desulfitácie zahusteného hroznového muštu.

2. Materiály a metódy

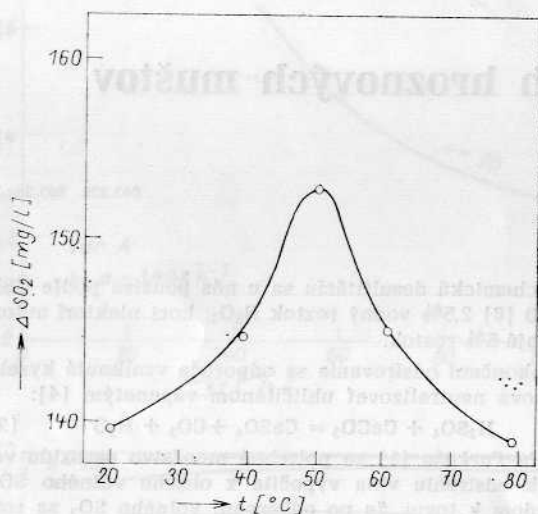
K sledovaniu procesu chemického odsírovania sa použili hroznové mušty zahustené sacharózou na 52 % hm. z rôznych lokalít (tab. 1).

Tab. 1

Prevádzka	Refrakto- metrická sušina	Oxid siřičitý voľný cel- kový		Titrova- telné kyseliny	Sířany
	% hm	mg/l	mg/l	g/l	g/l
Topoľčianky	52,1	85	403	8,0	0,41
Vráble	51,2	142	641	7,7	0,48
Hurbanovo	51,6	82	410	11,2	0,45
Želiezovce	52,8	115	550	10,4	0,36

Tab. 2. Chemické hodnoty zahusteného muštu po 1hodinovom odsírovaní H_2O_2 pri 50 °C rôznymi metódami

Prevádzka	Topoľčianky			Vráble			Hurbanovo			Želiezovce		
Metóda	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Celkový SO_2 mg/l	83	103	96	53	98	63	30	49	29	40	89	57
SO_2^{2-} g/l	0,88	0,88	0,92	1,14	2,04	1,84	0,86	1,06	1,02	0,58	0,78	1,77
Peroxidy H_2O_2 g/l	0,30	0	0	0,39	0,07	0	0,41	0,25	0,16	0,39	0,06	0



Obr. 1.

Vplyv teploty na chemické odsírovanie sa sledoval tromi metódami:

1. 20 min sa temperoval 3% roztok H_2O_2 vo vodnom kúpeli v rozmedzí teplôt 20–80 °C. 3 ml tohto vytemperovaného peroxidu sa pridalo do 500 ml zahusteného muštu. Reakcia prebiehala 1 h za stáleho miešania. Potom sa stanovil obsah celkového SO_2 .

2. Do 500 ml zahusteného muštu sa pridali 3 ml 3% roztoku peroxidu vodíka, zmes sa zahriala a udržiavala na danej teplote. Reakcia prebiehala 1 h za stáleho miešania.

3. 500 ml zahusteného muštu sa zohrialo na požadovanú teplotu, pridal sa 3% roztok peroxidu vodíka a za stáleho premiešania pri danej teplote reakcia prebiehala 1 h.

Celkový a voľný SO_2 sa zisťoval priamou titráciou vzorky jodometricky.

Sířany sa vyzrážali $BaCl_2$ a stanovili fotometricky.

Peroxidy sa stanovovali modifikovanou jodometrickou metódou [2].

Tab. 3. Hĺbka odsírenia v závislosti od koncentrácie H_2O_2

Koncentrácia H_2O_2 % hm	1	3	5	10	20	30
Celkový SO_2 po odsírení mg/l	215	209	221	232	231	217
Peroxidy H_2O_2 g/l	0,09	0,14	0,09	0,03	0,09	0,07

Tab. 4. Sledovanie vzniku sedimentu v závislosti od počiatočnej koncentrácie H_2SO_4

Množstvo pri- danej konc. H_2SO_4 g/l	Odpovedajúce množstvo celkového SO_2 mg/l	Obsah SO_4^{2-} po neutra- lizácii $CaCO_3$ vo filtráte g/l	Typ se- dimentu
0,5	327	0,72	—
1,0	654	1,38	—
1,5	980	0,92	—
2,5	1634	2,15	vínan
5,0	3268	4,80	vínan
6,5	4248	7,80	vínan
7,5	4902	8,90	vínan
9,0	5882	9,00	vínan
10,0	6536	8,30	+ $CaSO_4$ $CaSO_4$ + vínan

3. Výsledky a ich vyhodnotenie

Prvou metódou sa vlastne zisťuje závislosť účinku peroxidu od iniciačnej teploty (graf 1). Najlepšie odsírenie sa dosiahlo pri teplotách 50–60 °C.

Tieto teploty sa ukázali optimálnymi i pri druhej metóde, no odsírenie prebehlo hlbšie (graf 2).

Pri tretej metóde (graf 3) od 75 °C hĺbka odsírenia výrazne stúpa, no zohrievať mušt nad 75 °C sa nedoporučuje, pretože môžu vzniknúť látky zdraviu škodlivé [5].

Optimálna teplota odsírovania sa teda pohybuje tiež medzi teplotami 50–60 °C.

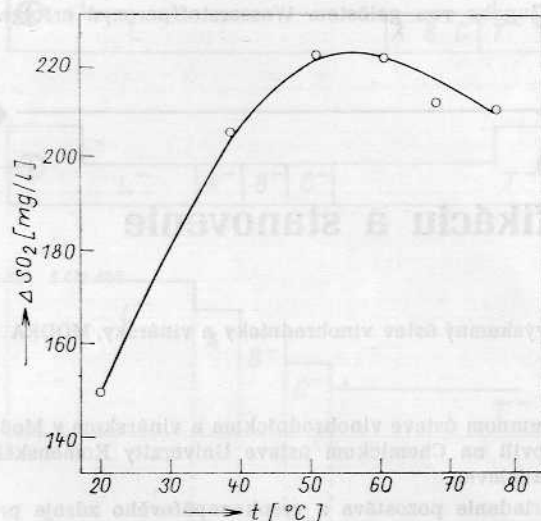
Ak porovnáme výsledky odsírovania získané odsírovaním muštov rôznych lokalít všetkými tromi metódami pri teplote 50 °C (tab. 2), vidno, že pri prvej metóde zostáva v mušte najväčšie množstvo peroxozlúčenín a vzniká najmenšie množstvo síranov. Pri druhej a tretej metóde vzniká porovnateľné množstvo síranov, no pri tretej metóde je úbytok celkového SO_2 vyšší a zbytkové množstvá peroxozlúčenín zanedbateľné. Z uvedených výsledkov možno tretiu metódu považovať za optimálnu. Z tabuľky 2 tiež vidno, že chemické zloženie muštu ovplyvňuje hĺbku odsírenia.

V ďalších pokusoch sa sledoval vplyv koncentrácie peroxidu na odsírenie. Vypočítané množstvo H_2O_2 sa zriedilo na koncentráciu 1–30 % a odsírovalo sa 1 h (tab. 3).

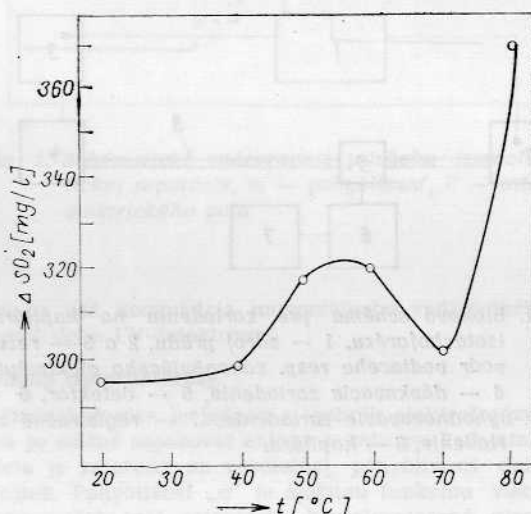
Z tabuľky 3 vidno, že najhlbšie odsírenie prebehlo pri koncentrácii 3%, pričom v prostredí zostáva najväčšie množstvo peroxidov schopných ešte reagovať, tj. normou [6] udávanú koncentráciu 2,5 % H_2O_2 možno považovať za optimálnu.

Počas laboratórnych a prevádzkových pokusov nebol pozorovaný vznik žiadneho sedimentu ani zákalu po prídavku $CaCO_3$ do chemicky odsíreného muštu. Aby sa zistila koncentrácia SO_2 , pri ktorej po odsírení a následnej neutralizácii $CaCO_3$ vznikne sediment, pridal sa do muštu množstvo konc. H_2SO_4 , ktoré teoreticky vznikne pri

odsírovaní zahusteného muštu stabilizovaného rôznymi dávkami SO_2 a ihneď sa neutralizovalo odpovedajúcim množstvom CaCO_3 . Pôvodný obsah síranov v mušte bol 0,4 g/l (tab. 4).



Obr. 2.



Obr. 3.

Typ vzniknutého sedimentu bol vyhodnocovaný mikroskopicky.

Z tab. 4 vidno, že sediment po pridaní CaCO_3 do chemicky odsíreného muštu začne vznikať až pri zasírení nad 1000 mg/l celkového SO_2 , pričom vypadávajú vínany (vínan vápenatý). Podľa mikroskopického vyhodnotenia a chemických výsledkov sa síran vápenatý začne vylučovať až pri mušte zasírenom nad 5 000 mg/l celkového SO_2 . Tak vysoké koncentrácie sa v praxi nepoužívajú k stabilizácii muštov (tab. 1).

4. Diskusia

Následovne možno vysvetliť, že po prídavku CaCO_3 do chemicky odsíreného muštu nevzniká sediment:

H_2SO_4 vzniknutá reakciou 1 ako silná kyselina zostáva v roztoku disociovaná, až pri jej vyššej koncentrácii

v mušte prebieha reakcia 2, čím sa vytláča kyselina vínna. Po prídavku CaCO_3 potom vzniká vínan vápenatý. Až po vyčerpaní solí slabších organických kyselín bude reakcia prebiehať podľa rovnice 3.

Ak by sme pripustili, že reakcia 3 prebieha i pri nižších koncentráciách, reálne vzniknuté množstvo CaSO_4 je menšie ako 2 g/l, tj. koncentrácia, pri ktorej sa CaSO_4 nachádza v roztoku v disociovanom stave.

Prídavok CaCO_3 do zahusteného hroznového muštu po chemickej desulfitácii je teda zbytočný, dokonca nežiadúci, pretože s CaCO_3 sa do zahusteného muštu vnášajú v ňom obsiahnuté nečistoty, ktoré negatívne ovplyvňujú senzorické vlastnosti výrobku.

5. Záver

Práca sa zaoberala optimalizáciou chemickej desulfitácie zahustených hroznových muštov.

Zistila sa optimálna teplota reakcie 50–60 °C. Najvhodnejší sa ukázal technologický postup, pri ktorom sa zahustený mušt najprv zahreje na uvedenú teplotu a potom sa pridá roztok peroxidu vodíka.

Koncentrácia okolo 3 % H_2O_2 bola potvrdená ako optimálna. Dokázalo sa, že pridávanie CaCO_3 do chemicky odsíreného zahusteného hroznového muštu je zbytočné až nežiadúce.

Literatúra

- [1] FARKAŠ, J.: Technologie a biochemie vína. SNTL Praha 1980, s. 421–443.
- [2] JANEKOVÁ, G.: Optimalizácia procesov chemickej desulfitácie zahustených hroznových muštov. ČHTF SVŠT Bratislava 1982 (diplomová práca).
- [3] KIŠKOVSKIJ, L. N., SKURICHIN L. M.: Chimija vína. Piščevaja promyšennost Moskva 1970, s. 199–203, 275.
- [4] KOROTKOVIČ, A. V., RYKOVA L. I.: Rukovodstvo po chimii vína. Kartja Moldavenjaske Kišinev 1980, s. 187–192.
- [5] RUDICKÁ, L.: 5-hydroxymetylfurfural v produktoch vinárstva, ČHTF SVŠT Bratislava 1981 (diplomová práca).
- [6] ČSN 56 821G Ovocné šťavy — polotovary. Vydavatelství ÚNM Praha 1978.

Švec, V. - Janeková, G.: Chemické odsírovanie zahustených hroznových muštov. Kvas. prům. 28, 1982, č. 11, s. 253–256.

Práca sa zaobera optimalizáciou chemickej desulfitácie zahustených hroznových muštov. Zistila sa optimálna teplota reakcie 50 až 60 °C. Najvhodnejší sa ukázal technologický postup, pri ktorom sa zahustený mušt najprv zahreje na uvedenú teplotu a potom sa pridá roztok peroxidu vodíka.

Швец, В., Янекова, Г.: Химическое обессеривание сгущенных виноградных соков. Квас. прум., 28, 1982, № 11, стр. 253–256.

Работа занимается оптимизацией химической десульфуризации сгущенных виноградных соков. Была определена оптимальная температура реакции 50–60 °C. Самым выгодным оказался технологический метод, при котором сгущенный сок сначала нагревается до приведенной температуры и после этого прибавляется раствор перекиси водорода.

Švec, V. — Janeková, G.: Chemical Desulphurization of Concentrated Grape Musts. Kvas. prům. 28, 1982, No. 11, p. 253–256.

The study was devoted to an optimization of the chemical desulphurization of concentrated grape musts. The optimum temperature of the reaction was found to be

between 50 and 60 °C. As the most suitable technological procedure was found that one by which at first a concentrated grape must was heated up to the definite temperature and then hydrogen peroxide was added.

Švec, V. — Janeková, G.: Die chemische Entschwefelung konzentrierter Traubenmoste. Kvas. prům. 28, 1982, Nr. 11, S. 253—256.

Die Arbeit befaßt sich mit der Optimalisierung der chemischen Desulfitation konzentrierter Traubenmoste. Als optimal wurde die Reaktionstemperatur von 50—60 °C festgestellt. Am besten geeignet zeigte sich das technologische Verfahren, bei dem der konzentrierte Most zuerst auf die erwähnte Temperatur erwärmt wird und dann die Zugabe von gelöstem Wasserstoffperoxyd erfolgt.