Zákaly lihovin způsobené korozí vnitřního povrchu dlouhodobě skladovaných prázdných lahví

683.5

Ing. VLADIMÍR KUŽÍLEK, Výzkumný ústav koncernu Konzervárny a lihovary, Praha

Klíčová slova: zákal lihovin, koroze, skladování, láhev, sklovina

ÚVOD

V průběhu r. 1983 se ve zvýšené míře objevil hlouběji zatím nepopsaný typ zákalu v lihovinách. Zpětným šetřením bylo zjištěno, že sporadicky se tento zákal objevoval již v průběhu minulých let, vždy však byla postižena nepatrná část produkce a nežádoucí jev se dále neopakoval. Nyní byla tomuto problému věnována soustředěná pozornost s cílem zjistit příčiny zákalu a najít způsob, jak tyto příčiny odstranit.

Zákal stejného vzhledu a vlastností, vyskytující se v pivu, popsal Šavel [4]. Tento zákal pocházel z narušené skloviny vnitřního povrchu pивních lahví a vznikal vyuhováním alkalických látek dešťovou vodou a jejich zpětným působením na sklovinu.

Zákal je tvořen drobnými lupínky vzhledem připomínající útržky celofánu, které v naplněné láhvi jen velmi zvolna sedimentují a při nepatrném pohybu se opět dostávají do vznosu. Lupínky se často rolují do trubiček a připomínají tak jehličkovité krystaly. Zákal se většinou objevuje po 3 až 30 dnech od stočení lihoviny do láhve, výjimečně po delší době. Vznik zákalu nebyl spojen s žádnou technologickou změnou ani s typem myčky lahví ani s použitou pitnou vodou. K víceméně stejnému zákalu docházelo u několika závodů v ČSR, což svědčilo o tom, že se nejedná o výpadek v kvalitě výrobků jednoho závodu, nýbrž o záležitost všeobecnějšího rázu. Situace byla o to komplikovanější, že zakalené láhve se objevovaly zcela náhodně mezi lahvemi čirými. Zákal byl pozorován nejčastěji u vódek, méně u ginu a výčepní lihoviny. Nebyl pozorován u likérů a rumu. Srovnávacími pokusy však bylo dokázáno, že zákal se v menší míře tvoří i v likérech a rumu, je však přirozeným charakterem těchto lihovin jednak dostatečně zamaskován a jednak i částečně zpětně rozpouštěn. Vznik zákalu není spojen s určitým druhem lihoviny, pravděpodobnost jeho

vzniku, popřípadě jeho intenzita, je pouze u různých druhů lihovin velice odlišná.

PŘÍČINY VZNIKU ZÁKALU

I. Chemické složení částic zákalu a mechanismus vzniku zákalu

V jednotlivých půllitrových lahvích vodky bylo nalezeno od 0,5 do 5 mg sedimentu sušeného po dobu 60 minut při teplotě 105 °C. Rozbor sedimentu přinesl tyto výsledky: oxid křemičitý 70,5 %, oxid hlinitý 3,1 %, oxid vápenatý 7,9 %, oxid hořečnatý 9,2 %, oxid sodný 1,1 %, oxid draselný 0,1 %. Bylo zjištěno [1], že částice zákalu jsou ryze anorganické gelovité povahy, složené převážně z hydratovaných křemičitanů (především vápenatých a hořečnatých) a hydratované kyseliny křemičité. Jako možné zdroje oxidu křemičitého přicházely v úvahu tři: voda, filtrační materiály a sklo. Voda a filtrační materiály byly na základě série modelových pokusů [1] a hmotové bilance vyloučeny a hlubším průzkumem bylo zjištěno, že lupínkovité částice vznikají loupáním jakési tenké vrstvičky z vnitřního povrchu láhve. Sklo je z hlediska struktury v zásadě tvořeno křemíko-kyslíkovým skeletem, do něhož jsou vmezeřeny ionty ostatních přísad. Jedná se především o oxidy sodíku, draslíku, vápníku, hořčíku a hliníku. Je všeobecně známo, že alkalické prostředí může (zvláště při dlouhodobém působení) narušovat jinak odolnou strukturu tohoto skeletu a vést až k vytvoření gelovité vrstvičky hydratované kyseliny křemičité a křemičitanů na povrchu skla [2, 3]. Má-li k tomu dostatek času, postará se o vytvoření alkalického prostředí pouhá vzdušná vlhkost nebo zbytky dešťové vody difúzní výměnou iontů ze skla, především sodných, za ionty H^+ ze vzdušné vlhkosti. Koncentrace sodných iontů na povrchu skla se značně zvýší a vlivem vlhkosti se zde tvoří roztok hydroxidu sodného. Při kolísání teploty se

zkondenzovaná vzdušná vlhkost nebo zbytky dešťové vody odpařují a roztok hydroxidu sodného se koncentruje. Ionty H^+ , které si se sodíkovými vyměnily místo, zase přispívají k hydrataci základního křemíko-kyslíkového skeletu skla. Hydroxid sodný reaguje jednak se vzdušným oxidem uhličitým za vzniku uhličitů a jednak proniká zpět do již hydratovaného skla za vzniku křemičitanu sodného. Vedle přeměny na křemičitan sodný uvádí hydroxid sodný do pohybu i zatím vázané oxidy vápenaté a hořečnaté a částečně je převádí na vápenaté a hořečnaté hydroxidy. Oxidy a hydroxidy vápníku a hořčíku se pak ochotně absorbují do gelu hydratované kyseliny křemičité, kde se přeměňují na vápenaté a hořečnaté křemičitan. Tím je celý děj, který je možno jednoduše nazvat korozí skla, ukončen a je tak vysvětlen vznik i složení gelovité vrstvičky na vnitřním povrchu láhve. Po naplnění láhve se soudržnost této zkorodované vrstvy s neporušeným skelným podložím snižuje, až se začne loupát a pozvolna přechází do tekutého obsahu láhve. Aby mechanismus koroze skla proběhl tak, jak je popsáno, musí být splněny čtyři podmínky:

1. Sklo musí mít určité chemické složení, především dostatečně vysoký obsah sodných iontů.
2. Sklo musí být vystaveno působení zvýšené vzdušné vlhkosti nebo zbytků dešťové vody.
3. Hydroxid sodný, tvořící se na povrchu skla, nesmí být smýván.
4. Celý děj musí trvat dostatečně dlouhou dobu, neboť všechny jeho dílčí pochody jsou značně pozvolné.

Lze jen konstatovat, že vzhledem ke složení československých skel a při dlouhodobém skladování prázdných lahví na nechráněných dvorech výroben lihovin jsou tyto podmínky beze zbytku splněny. Láhve se skladují běžně 1–2 roky, což je pro vznik koroze dostatečně dlouhá doba a navíc, např. v letních měsících, kdy se vysoké teploty a sucho střídají s dešťovými srážkami, tvoří prázdná láhev dokonalé reakční prostředí pro všechny zmíněné pochody.

II. Úloha myčky lahví při vzniku zákalu

Bylo ověřeno, že při správném chodu louhové myčky lahví (typ Nagema) není působení roztoku hydroxidu sodného vlastní příčinou koroze vnitřního povrchu lahví, že však působením hydroxidu sodného za tepla se značně snižuje soudržnost mezi již zkorodovanou vrstvičkou a neporušeným podložím skla. Loupání této vrstvičky do stočené lihoviny je tím značně usnadněno a tedy i urychleno [1]. Myčka lahví ovšem může být hlavním viníkem vzniku koroze vnitřního povrchu lahví a následného zákalu v těchto případech:

- a) Je-li vlivem technické závady přerušen plynulý průchod lahví myčkou a na určitou partii lahví působí hydroxid sodný podstatně déle, než je předepsaných 10–15 minut.
- b) Není-li v pořádku odstranění zbytků hydroxidu sodného vodou z vnitřního povrchu lahví.

III. Vliv oběhu lahví na vznik zákalu

Bylo konstatováno, že drtivá většina zákalů vzniká v lahvích, které byly naplněny poprvé, což jsou u lihovin všechny láhve nevrátě a část čerstvě vyrobených lahví vratných, kterými sklárny průběžně doplňují ztráty v oběhu. Vše nasvědčuje tomu, že několikanásobným plněním a vyprázdněním láhve se dealkalizuje vnitřní povrch láhve a díky nedostatku sodných iontů nevzniká ani hydroxid sodný při venkovním skladování a následují tedy kroky vedoucí ke korozi skla. Nepřímé důkazy této teorie jsou popsány v literatuře [1]. Další výzkum se proto soustředil na láhve, které ještě nebyly v oběhu s cílem zodpovědět tyto dvě otázky:

— jaká je kritická doba skladování těchto lahví při dosavadním složení skloviny a podmínkách venkovního nekrytého skladování,

— jaký je vliv složení skloviny na korozi skla a jak se liší protikorozi odolnost různých typů lahví.

IV. Kritická doba skladování prázdných lahví

Kritická doba skladování prázdných, nově vyrobených lahví v nekrytých venkovních podmínkách byla navržena 6 měsíců pro láhve z bezbarvé skloviny. Tato hodnota vychází ze statistického vyhodnocení pokusu, při němž bylo 156 různě dlouho skladovaných lahví naplněno po dobu 2 měsíců destilovanou vodou nebo lihovinou a sledováno, zda zákal vznikl či nevznikl. Všechny vzorky jsou z bezbarvé skloviny; z hlediska výrobce, ale i tvarově a objemově se však jedná o různé typy lahví a také odběr vzorků byl proveden na různých místech ČSR. Výsledky přináší tabulka 1.

Tabulka 1. Vliv doby skladování na pravděpodobnost vzniku zákalu

Doba skladování [měsíce]	Počet sledovaných vzorků	Počet zakalených vzorků	Pravděpodobnost vzniku zákalu [%]
2	36	0	0
6	20	1	5
12	34	12	35
18	38	23	61
24	28	27	96

Z tabulky 1 je patrné, že po 6 měsících skladování ve venkovních podmínkách se pravděpodobnost vzniku zákalu prudce zvyšuje. Naplní-li se lihovina do láhve skladované déle než 2 roky, mění se pravděpodobnost vzniku zákalu téměř v jistotu.

V. Vliv složení skloviny na pravděpodobnost vzniku zákalu

Ověřování vlivu složení skloviny na pravděpodobnost vzniku zákalu bylo v podmínkách našeho výzkumu komplikované, neboť výsledky pokusů mohly sloužit pouze jako nepřímý důkazový materiál [1] a složení skloviny nebylo možno měnit. Přesto jsme dospěli k těmto závěrům:

1. Zvýšení obsahu oxidu hlinitého ve sklárně Rudolfova hut z hodnoty 0,4–0,5 % na hodnotu 1,4–1,5 % nepřineslo očekávané zlepšení odolnosti skla vůči korozi. V literatuře [1] je nastíněno možné vysvětlení tohoto neúspěchu opírající se o nesprávnou záměnu odolnosti skla proti vodě za protikorozi odolnost vůči venkovnímu prostředí. Je zde také diskutováno, zda zvýšení obsahu oxidu hlinitého, ač trojnásobné, je dostatečné, neboť některá barevná skla s jeho obsahem 1,9–2,1 % (což odpovídá světovému průměru) jeví protikorozi odolnost částečně lepší.

2. Experimentálně bylo zjištěno [1], že jednotlivé partie vyráběných lahví se značně liší v obsahu alkálií na vnitřním povrchu lahví. To ovšem značně přispívá k vysvětlení nahodilosti výskytu zákalu v lihovinách. Z tohoto hlediska totiž situace vypadá takto: láhve jsou sice vyráběny vcelku na standardní úrovni, kdy obsah alkálií na čerstvém lomu vnitřní hmoty skloviny odpovídá ČSN 70 0531, problém je však v tom, že výrobce lihovin, který je nucen po mnoho měsíců skladovat prázdné láhve pod

širým nebem, nezajímá ani tak stav vnitřní hmoty skloviny jako stav vnitřního povrchu láhve, který se ukázal být již od výroby nestandardní.

VI. Další faktory, ovlivňující pravděpodobnost vzniku zákalu

Dalšími faktory, které ovlivňují pravděpodobnost vzniku zákalu jsou:

- způsob balení prázdných lahví,
- poměr mezi rozsahem koroze a rychlostí odloupání zkorodované vrstvičky.

Především pro nedostatek času na dlouhodobé mnohaměsíční pokusy nebylo možno vliv těchto faktorů zhodnotit přesně. Určité výsledky pozorování jsou blíže popsány v literatuře [1].

NÁVRHY OPATŘENÍ K OMEZENÍ VÝSKYTU ZÁKALU V LIHOVINÁCH

Návrhy opatření k omezení výskytu zákalů v lihovinách lze rozdělit na opatření *preventivní* a *dodatečná*. Opatření preventivní mají zabránit samotné příčině zákalu, tj. korozi vnitřního povrchu lahví, opatření dodečná vycházejí z toho, že část skladovaných lahví může již být korozi postižena a cílem je tedy zjistit, které partie a do jaké míry jsou korozi postiženy. Vhodnou kombinací partie lahví a druhu stáčené lihoviny je tak možno značně snížit počet lahví reklamovaných pro vznik zákalu. K preventivním opatřením patří zlepšení plynulosti dodávek prázdných lahví, zlepšení skladového hospodářství prázdných lahví a hlavně návrh nových zkušebních metod při přejímání prázdných lahví ze skláren. K dodečným opatřením patří návrh provozní metody stanovení stupně koroze vnitřního povrchu lahví.

I. Návrh provozní metody stanovení stupně koroze vnitřního povrchu lahví

Metoda je založena na zjištění, že různě zkorodované povrchy skla adsorbují barvivo metylénovou modř v míře úměrné své korozi. Provedení metody:

Z vnitřního povrchu láhve se odstraní veškeré nečistoty důkladným vymytím. Poté se celý vnitřní povrch láhve důkladně omývá 0,05% vodným roztokem metylénové modře $C_{16}H_{18}N_2SCl$ po dobu 2–3 minut, např. intenzivním protřepáváním s 50 ml tohoto roztoku. Potom se láhev důkladně vyplachuje studenou vodou až do dosažení zcela bezbarvého výplachu. V případě, že vnitřní povrch láhve je postižen korozi, zůstává barvivo adsorbováno na skle a láhev se zbarví modře. Míru zbarvení a tedy i míru koroze lze kvantitativně vyhodnotit takto: již zbarvená láhev se celá naplní 1% vodným roztokem kyseliny chlorovodíkové a nechá se stát 24 hodin. Za tuto dobu nastane dokonalá eluce barviva do roztoku kyseliny chlorovodíkové, roztok se zbarví modře a je ho možno vyhodnotit při vlnové délce 665 nm. Kalibrační graf se sestojí z absorbancí roztoků metylénové modře v prostředí 1% kyseliny chlorovodíkové tak, aby obsahoval rozmezí od 0,05 do 1,50 mg metylénové modře v 1 litru roztoku. Výsledky se udávají v mg metylénové modře v 1 litru roztoku a přímo vyjadřují stupeň koroze vnitřního povrchu lahví. Jak bylo zjištěno pokusně [1], chceme-li se co nejvíce vyhnout nebezpečí vzniku zákalu, musíme ke stáčení lihovin použít ty láhve, u nichž bude za podmínek metody koncentrace metylénové modře nižší než 0,2 mg. l⁻¹, jak ukazuje tabulka 2.

II. Návrh nových zkušebních metod při přejímání prázdných lahví ze skláren

Metoda č. 1

Tabulka 2. Závislost pravděpodobnosti vzniku zákalu na koncentraci metylénové modře

Koncentrace metylénové modře [mg. l ⁻¹]	Vizuální posouzení vnitřního povrchu láhve	Pravděpodobnost vzniku zákalu [%]
0–0,2	bezbarvý	0
0,2–0,4 0,4–0,6	slabé zmodrání a mapy na stěnách a dnu láhve	14,3 23,1
0,6–0,8 0,8–1,0 1,0–1,2 1,2–1,4	výrazné modré zmapování stěn a dna láhve	55,6 90,0 100,0 100,0

Odebrané vzorky lahví se naplní minimálně z 90 % výšky čerstvě připraveným 1% roztokem hydroxidu sodného a ihned se vloží do vodní lázně o teplotě 98 °C. Přesně po 30 minutách se láhve vyjmou z vodní lázně, hydroxid sodný se ihned vyleje a vnitřek láhve se důkladně vyplachuje teplou vodou až do odstranění zbytků hydroxidu sodného. Teprve potom se láhev nechá vychladnout. Poté se do láhve naleje asi 50 ml 0,05 % vodného roztoku metylénové modře a po dobu 2 až 3 minut se vnitřní povrch láhve důkladně omývá. Roztok metylénové modře se vyleje a vnitřek láhve se důkladně vyplachuje studenou vodou tak dlouho, až je výplach zcela bezbarvý. Proti dobře osvětlené bílé ploše se vizuálně hodnotí vnitřní povrch láhve. Je-li jakkoliv viditelně zbarven do modra, svědčí to o známkách koroze a současně o tom, že partie lahví, z níž byla zkoušená láhev odebrána, není vyhovující z hlediska protikorozi odolnosti a možnosti skladování ve venkovních podmínkách.

Metoda č. 2

Odebraný vzorek láhve se důkladně vypláchne teplou vodou k odstranění nečistot. Poté se láhev naplní minimálně z 90 % výšky čerstvě připravenou destilovanou vodou o pH = 5,5 ± 0,1 a vloží se na 180 minut do vodní lázně o teplotě 98 °C. Poté se láhev během 15–20 minut opatrně zchladí na teplotu 20 °C ± 2 °C. Odebere se 250 ml výluhu a titruje se 0,01 N HCl na metylčerveně nebo za použití pH-metru na pH 5,2. Z hlediska protikorozi odolnosti a tedy možnosti skladování ve venkovních podmínkách jsou vyhovující ty láhve, pro něž je spotřeba 0,01 N HCl menší než:

- 1,8 ml pro láhve o objemu větším než 700 ml,
- 2,0 ml pro láhve o objemu 250–700 ml,
- 2,2 ml pro láhve o objemu menším než 250 ml.

V tomto případě se odebere více lahví ležících v zásilce vedle sebe tak, aby jejich celkový objem byl větší než 250 ml. Výluh z těchto lahví se provede destilovanou vodou téže šarže, výluhy se spojí v nádobě ze skla I. třídy odolnosti proti vodě, promíchají se a odebere se 250 ml směsi těchto výluhů k titraci.

ZÁVĚR

Bylo zjištěno, že příčinou zkoumaného zákalu je koroze vnitřního povrchu prázdných dlouhodobě skladovaných lahví, které doposud nebyly v oběhu. Jedná se o korozi způsobenou vzdušnou vlhkostí a zbytky dešťové vody, která běžně dosahuje takového rozsahu, že vnitřní po-

vrch láhve je pokryt tenkou gelovitou vrstvičkou hydratovaných křemičitanů a kyseliny křemičité, která se po naplnění láhve loupe do lihoviny a tvoří tak jednotlivé částice zákalu. Dále bylo zjištěno, že jednotlivé typy lahví se liší ve své protikoroziční odolnosti, patrně díky různému obsahu alkálií na vnitřním povrchu lahví, a že i každý typ láhve je protikoroziční odolností nestandardní. Koroze vzniká tehdy, dojde-li k současné kulminaci více negativních faktorů, tj. především tehdy, je-li partie prázdných lahví o nízké protikoroziční odolnosti skladována příliš dlouho v nekrytých venkovních podmínkách. Jsou navržena preventivní i dodatečná opatření k omezení výskytu tohoto typu zákalu v lihovinách.

Literatura

- [1] KUŽILEK V.: Původ tvorby a odstranění zákalů v lihovinách. VZ 532, VÜKL Praha 1985
- [2] HLAVÁČ J., MATĚJ J.: Silikáty, VII, 1963, č. 4, s. 261
- [3] KOČETKOVÁ G. V.: Stěklo i keramika. 1972, č. 3, s. 30
- [4] ŠAVEL J.: Kvas. prům., příloha KVAS, 29, 1983, č. 11, s. 1

Kužilek, V.: Zákaly lihovin způsobené korozí vnitřního povrchu dlouhodobě skladovaných prázdných lahví. Kvas. prům., 31, 1985, č. 4, s. 80—83.

Článek vysvětluje mechanismus vzniku zákalu v lihovinách a za příčinu tohoto nežádoucího jevu označuje korozi vnitřního povrchu dlouhodobě skladovaných prázdných lahví. Jsou popsány faktory, které ovlivňují rozsah této koroze (doba skladování, složení skloviny aj.). Závěrem jsou navržena opatření k omezení výskytu zákalu tohoto typu v lihovinách.

Кужилек, В.: Мутность спиртных напитков, вызванная коррозией внутренней поверхности долговременно хранящихся пустых бутылок. Квас. прум. 31, 1985, № 4, стр. 80—83.

Статья объясняет механизм возникновения мутности в спиртовых напитках, и как причину этого нежелательного явления обозначает коррозию внутренней поверхности долговременно хранящихся пустых бутылок. Описаны факторы, влияющие на величину этой коррозии (время хранения, состав стекломассы и др.). В заключение предлагаются мероприятия для ограничения возможности образования мутности этого типа в спиртных напитках.

Kužilek, V.: Turbidity of Spirits Caused by the Corrosion of the Inner Surface of Long-Term Stored of Empty Bottles. Kvas. prům. 31, 1985, No. 4, pp. 80—83.

The article elucidates the origin of a turbidity in spirits which is caused by the corrosion of the inner surface of longterm stored of empty bottles. The factor influencing an extent of this corrosion (such as time of storage, composition of glass used etc.) are described. In order to reduce the quantity of spirits that are deteriorated in this way some provisions are proposed.

Kužilek, V.: Spirituosenstrübungen, verursacht durch Korrosion der Innenoberfläche langfristig gelagerter Leerflaschen. Kvas. prům. 31, 1985, Nr. 4, S. 80—83.

In dem Artikel wird der Mechanismus der Bildung von Trübungen in Spirituosen aufgeklärt und als Ursache dieser unerwünschter Erscheinung die Korrosion der Innenoberfläche der langfristig gelagerten Leerflaschen bezeichnet. Es werden die Faktoren erörtert, die den Umfang dieser Korrosion beeinflussen (Lagerdauer, Zusammensetzung der Glasmasse u. a.). Zum Schluß werden Maßnahmen zur Minimalisierung des Auftretens dieses Trübungstyps in Spirituosen vorgeschlagen.