

## Vplyv siričitanov pri skvasovaní Na-bisulfitových výluhov

MARIA KRÍŽANOVÁ, Výskumný ústav papieru a celulózy, Bratislava

546.224

So zavádzaním Na-bisulfitového varného postupu pri výrobe buničiny sa vyskytla otázka, či výluhy z takýchto várok budú rovnako dobre skvasiteľné na lieh ako Ca-bisulfitové. Cukorným obsahom sa v podstate nelíšia od seba, avšak predpokladalo sa, že prítomný sodík, resp. siričitan sodný môže vyvolať určité rozdielnosti pri liehovom kvasení a môže do istej miery ovplyvniť aj výťažky alkoholu.

Pred skvasovaním Ca-bisulfitových výluhov sa prevádza neutralizácia s vápenným mliekom, pri ktorej prevážna časť  $\text{SO}_2$  sa viaže vo forme málo rozpustného siričitanu vápenatého, ktorý sa z výluhov odstráni sedimentáciou. U Na-bisulfitových výluhov je situácia iná práve v dôsledku dobrej rozpustnosti siričitanu sodného, ktorý sa po neutralizácii nedá odstrániť sedimentáciou. Z toho dôvodu je nutné Na-bisulfitové výluhy ešte pred neutralizáciou riadne odplyniť a až po odstránení väčšej časti  $\text{SO}_2$  výluhy neutralizovať na optimálne pH liehového kvasenia.

Aj po odplynení Na-bisulfitových výluhov zostáva ešte značné množstvo voľnej kyseliny siričitej. Neutralizáciou prechádza táto podľa stupňa pH buď na bisulfit a v alkalickerejšej oblasti pH čiastočne aj na monosulfit. Všetky formy siričitanov ako organicky, tak aj anorganicky viazaných pôsobia škodlivo na metabolizmus kvasničnej bunky. Najviac je však škodlivá voľná kyselina siričitá a anorganické siričitany.

Predložená práca je zameraná na zisťovanie vplyvu anorganických foriem siričitanov, ktoré predstavujú hlavný škodlivý faktor ovplyvňujúci liehové kvasenie pri skvasovaní Na-bisulfitových výluhov.

### Experimentálna časť

Účinnosť voľnej  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NaHSO}_3$  a  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  sa zisťovala jednak vo Warburgovom prístroji, jednak kvasnými pokusmi v bankách na glukózových živných pôdach s prídáním lisovaných kvasníc (1 g na 1 l substrátu) a príslušného siričitanu.

Aby sa vylúčil vplyv síranov, pripravovali sa tesne pred pokusom potrebné siričitaný z roztokov  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sytených s  $\text{SO}_2$ .

Takto pripravené roztoky sa dávkovali vo forme 1% roztokov aj do kvasných baniek aj do Warburgových nádobiek. Po zmiešaní živný roztok pozostával z 0,3 % glukózy, 0,3 %  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  a príslušného siričitanu. Meranie bolo prevedené súčasne v dvoch manometroch. V prvom sa meralo dýchanie so zachytávaním  $\text{CO}_2$  s 20 % KOH a v druhom manometri sa sledovalo súčasne kvasenie aj dýchanie kvasníc pod vplyvom siričitanov.

Glycerín sa stanovoval chromatografickou metódou vyvíjaním v sústave etylacetát, kys. octová, voda v pomere 3 : 1 : 3 a detekciou s  $\text{AgNO}_3$  [1].

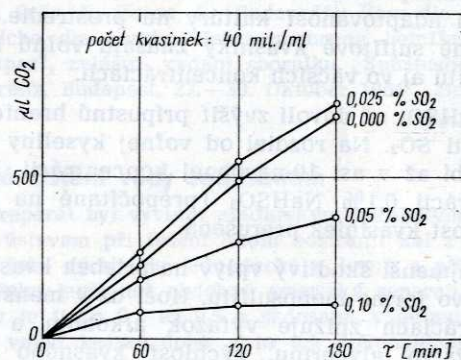
Redukujúce látky sa stanovili Bertrandovou metódou.

Obsah etylalkoholu sa zisťoval pyknometricky, a to tak, že z 500 ml vykvasenej záparty sa oddestilovalo 250 ml. Po neutralizácii destilátu sa alkohol skoncentroval predestilovaním do 100 ml odmerky. Z takejto vzorky sa stanovila merná hmotnosť pyknometrom.

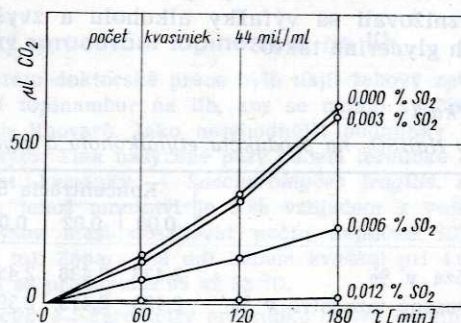
Celkový  $\text{SO}_2$  sa stanovil titráciou vzorky s n/10 J. Pred titráciou sa vytesnil viazaný  $\text{SO}_2$  s 10 % NaOH. Po 1hodinovom pôsobení sa roztok zneutralizoval s 1 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na metylčerveň a titroval sa.

### Výsledky a diskusia

Podľa Neubergovej kvasnej schémy [2] pri alkoholovom kvasení je acetaldehyd v poslednom štádiu tohto procesu redukovaný na etanol. Keď je v prostredí prítomný siričitan, viaže vznikajúci acetaldehyd na aldehydbisulfit, čím sa znižuje výťažok alkoholu. Toto potvrdzuje aj prax, pretože pri kvasení sulfitových výluhov z tvrdých várok, ktoré sú bohaté na siričitaný, získava sa lieh hodne

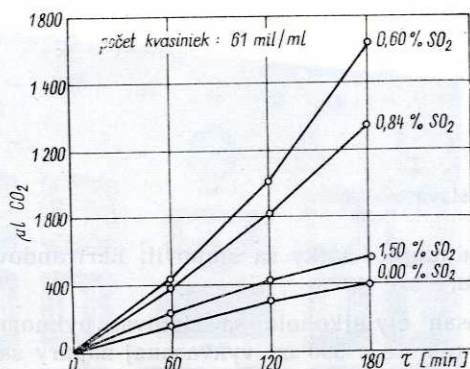


Obr. 1. Vplyv  $\text{H}_2\text{SO}_3$  na produkciu  $\text{CO}_2$  pri liehovom kvasení



Obr. 2. Vplyv  $\text{NaHSO}_3$  na produkciu  $\text{CO}_2$  pri liehovom kvasení





Obr. 3. Vplyv Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> na produkciu CO<sub>2</sub> pri liehovom kvasení

znečistený acetaldehydom [3]. S viazaním acetaldehydu posunie sa rovnováha od tvorby etanolu smerom k tvorbe glycerínu a úmerne s množstvom aldehydbisulfitu vzniká aj glycerín.

Pokiaľ sú siričitany prítomné v nižších koncentráciách, ich škodlivý vplyv sa prejaví hlavne tvorbou glycerínu na účet výťažkov alkoholu, avšak priebeh kvasného procesu v podstate neovplyvňujú. Pri vyšších koncentráciách siričitanov však už môže nastať úplná inhibícia celkového metabolizmu.

Ako je vidno z obr. 1, 2, 3, nie je ľahostajné, o akú formu SO<sub>2</sub> ide. Kyselina siričitá v malých množstvách, do 0,002 % činnosť kvasiniek dokonca stimuluje. Vyššie dávky, od 0,005 % už spôsobujú zníženie produkcie CO<sub>2</sub>. Samozrejme, aj tu má význam adaptovanosť kultúry na prostredie. Prispôbené sulfitové kvasinky znášajú voľnú kyselinu siričitú aj vo väčších koncentráciách.

NaHSO<sub>3</sub> už dovolí zvýšiť prípustnú hranicu škodlivosti SO<sub>2</sub>. Na rozdiel od voľnej kyseliny siričitej pôsobí až v asi 10-násobnej koncentrácii. Pri koncentrácii 0,1% NaHSO<sub>3</sub> (prepočítané na SO<sub>2</sub>) je činnosť kvasiniek prerušená.

Najmenší škodlivý vplyv na priebeh kvasenia má SO<sub>2</sub> vo forme monosulfitu. Hoci už v menších koncentráciách znižuje výťažok alkoholu a zvyšuje množstvo glycerínu, rýchlosť kvasného procesu v podstate neovplyvňuje ani nad 1% koncentráciou SO<sub>2</sub>, ktorý je prítomný vo forme Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>.

Vplyv monosulfitu a bisulfitu sódného sa zisťoval aj kvasnými pokusmi v bankách na glukózových roztokoch. So zvyšujúcou sa koncentráciou SO<sub>2</sub> znižovali sa výťažky alkoholu a zvyšoval sa obsah glycerínu takto:

Tabuľka 1

Vplyv NaHSO<sub>3</sub> na produkciu etylalkoholu a glycerínu

	Koncentrácia SO <sub>2</sub> v %			
	0,00	0,02	0,06	0,1
Glukóza v %	2,436	2,436	2,436	2,436
Prekvasené množstvo v %	2,406	2,413	2,396	1,183
Výťažok alkoholu v %	47,85	49,16	47,99	38,46
Výťažok glycerínu v %	5,4	9,1	9,2	17,75

Tabuľka 2

Vplyv Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> na produkciu etylalkoholu a glycerínu

	Koncentrácia SO <sub>2</sub> v %			
	0,00	0,04	0,12	0,20
Glukóza v %	2,44	2,44	2,44	2,44
Prekvasené množstvo v %	2,26	2,33	2,38	2,39
Výťažok alkoholu v %	47,3	45,9	43,9	39,8
Výťažok glycerínu v %	5,3	7,3	10,1	15,96

Uvedené výsledky ukazujú, že hraničná koncentrácia, kedy sa začne uplatňovať brzdiaci vplyv, je pre každú formu siričitanu iná. Voľná kyselina siričitá pri liehovom kvasení zníži o 50 % produkciu SO<sub>2</sub> meranú vo Warburgovom prístroji v koncentrácii asi 0,01%, NaHSO<sub>3</sub> v koncentrácii asi 0,1 % t. j. 10-násobne vyššej a Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ani nad 1,5% (prepočítané na SO<sub>2</sub>) neznižuje tvorbu kyslíčnika uhlíčitého. Monosulfit v množstvách, v akých sa normálne vyskytuje v sulfitových výluhoch, nemôže podstatne ovplyvniť rýchlosť kvasného procesu. Zvýši sa len produkcia glycerínu na účet výťažkov alkoholu, avšak tento glycerín sa utilizuje v ďalšom procese pri výrobe kŕmnych bielkovín.

Aby sa zistil celkový vplyv siričitanov pri kvasení Na-bisulfitových výluhov, previedlo sa porovnávacie kvasenie s Ca-bisulfitovými výluhmi. Pred pokusom sa Na-bisulfitové výluhy odplyňovali prevzdušňovaním pri 90 °C a doneutralizovali s Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> na pH 5,2. Ca-bisulfitové výluhy už odplynené a neutralizované s vápenným mliekom boli dodané zo závodu Ružomberok.

Tabuľka 3

Skvasovanie Na-bisulfitových a Ca-bisulfitových výluhov

	Ca-bisulfit	Na-bisulfit
Pôv. reduk. látky v %	3,38	3,91
Celkové SO <sub>2</sub> po neutralizácii	0,32	0,31
Prekvasené red. látky v %	1,91	1,98
Výťažok glycerínu	3,0	8,0

Uvedené výsledky ukazujú, že Na-bisulfitové výluhy sú rovnako dobre skvasiteľné na lieh ako Ca-bisulfitové. Celkový vplyv siričitanov sa prejavil tak, že Na-bisulfitové výluhy mali vždy vyššie výťažky glycerínu. Príčiny vzniku väčšieho množstva glycerínu u týchto výluhov netreba hľadať len vo viazaní acetaldehydu ale aj v porušení enzymovej rovnováhy pod vplyvom iných látok, než sú siričitany [2, 4].

### Súhrn

Bol zisťovaný vplyv anorganických foriem siričitanov, ktoré predstavujú hlavný škodlivý faktor ovplyvňujúci liehové kvasenie pri skvasovaní Na-bisulfitových výluhov. Výsledky ukazujú, že škodlivosť SO<sub>2</sub> je možné znížiť neutralizáciou výluhov. Hraničná koncentrácia, kedy bolo možné pozorovať inhibičný účinok siričitanov, bola pre voľnú H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 0,005 %, pre NaHSO<sub>3</sub> 0,05 % a pre Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> nad 1 %.



## Literatúra

- [1] Hais, I. — Macek, K.: Papirová chromatografie. NČSAV, Praha 1959, str. 738.  
 [2] Stein, I.: Chémia a technológia enzýmov II, SVTL, Bratislava 1959, str. 160.

- [3] Dillen, S.: Sulfitový problém pri zkvasovaní so sodnou zásadou. = „Svensk Papp. Tidn.“, 22, 1961: 819.  
 [4] Grégr, V. — Kuttelvašer, Z.: Zvyšování obsahu glycerínu v lihovarských záparách. = „Kvasný průmysl“, 4, 1960: 85

Došlo do redakcie 30. 11. 1965

### ВЛИЯНИЕ СУЛЬФИТОВ НА СБРАЖИВАНИЕ Na-БИСУЛЬФИТНОЙ БАРДЫ

В статье приводятся результаты изучения влияния аноорганических форм сульфитов, являющихся одним из важнейших вредных факторов, на спиртовое брожение при сбраживании Na-бисульфитной барды. Показана возможность регулирования степени дегазирования и нейтрализации барды. Предельная концентрация, при которой обнаруживается задерживающее влияние сульфитов, была для свободной  $H_2SO_3$  — 0,005 %, для  $NaHSO_3$  — 0,05 %, а для  $Na_2SO_3$  свыше 1 %.

### EINFLUSS DER SULFITE BEI DER VERGÄRUNG DER Na-BISULFITBLAUGEN

Es wurde die Wirkung der anorganischen Sulfitformen festgestellt, die bei der Spiritusgärung in Na-Bisulfitlaugen einen sehr schädlichen Einfluss ausüben. Die erzielten Ergebnisse zeigten, dass die Regulierung des Abgasungsgrades und der Ablaugenneutralisierung möglich ist. Die Grenzkonzentration, bei welcher der Inhibitionseffekt der Sulfite beobachtet wurde, betrug für freie  $H_2SO_3$  0,005 %, für  $NaHSO_3$  0,05 % und für  $Na_2SO_3$  über 1 %.

### EFFECT OF SULPHITES UPON THE FERMENTATION OF Na-BISULPHITE WASTE LIQUOR

The article deals with the effect of anorganic forms of sulphites — which belong to harmful factors interfering with alcoholic fermentation — upon the fermentation of Na-bisulphite waste liquors. Recommendations are given for degassing and neutralizing liquors. The maximum concentrations at which the inhibiting effect of sulphites is apparent are as follows: for free  $H_2SO_3$  — 0,005 %, for  $NaHSO_3$  — 0,05 % and for  $Na_2SO_3$  — over 1 %.