

Ioncserelő műgyanták alkalmazása pálinkák kezelésére*

KOLTA REZSŐ és KUTASI LÁSZLÓ
Budapesti Műszaki Egyetem Élelmiszerkémia Tanszék
Érkezett: 1957. augusztus 17.

Az ioncserelő műgyanták az élelmiszeripar számos területén egyes nem kívánatos ionok eltávolítására jó eredménnyel használhatók. Pálinkánál *Rentschler* és *Tanner* (1) szerint, illósav, kénessav, mérgező vagy hibát okozó nehézfémek (Cu, Fe, Zn), aminok és más zavaró, kellemetlen ízt adó vegyületek eltávolítására alkalmas ez a módszer. Arra vonatkozólag, hogy a pálinkák összetétele hogyan változik meg az ioncserelő műgyantákkal történő kezelésre, az e témával foglalkozó szakirodalomban (1), (2), (3) nem találtunk számszerű adatokat.

Kísérleteinkben különböző pálinkákat a szabad és kötött ciántartalom, valamint a kénessav megkötése céljából anioncserelő műgyantákkal kezeltünk. Meghatároztuk emellett a pálinkák sav-, észter- és aldehid-tartalmát. Kationcserelő műgyantákkal pálinkában előforduló réz és vas kivonását vizsgáltuk.

Kísérleteinket áramlásos technikával végeztük. 50 ml-es bürettát képeztünk ki gyantaoszloppá oly módon, hogy beszűkülő alsó részét üvegyapottal zártuk el, majd e fölé helyeztük el a desztillált vízben elkevert műgyantát, ügyelve arra, hogy légbuborékok ne maradjanak a gyantaoszlopban. Az oszlop magassága (100–120 mm) mindenkor tízszerese volt az átmérőnek. A szükséges gyantamennyiség kb. 5 g. A gyanta regenerálását az oszlopban végeztük el, a gyanta fajtájának megfelelően savval vagy lúggal. Utána desztillált vízzel alaposan kimostuk a gyantát, ezután áramoltattuk át a pálinkát megfelelő sebességgel az így előkészített oszlopon. Az először kifolyó, vizes alkoholos oldatot külön fogtuk fel, azonban kis mértékű hígulás így is elkerülhetetlen volt. Ezért adatainkat abszolút alkoholra számítva közöljük.

A felhasznált ioncserelő műgyanták

Amberlite IR 4 B gyengén bázisos anioncserelő

Amberlite IRA 410 erősen bázisos anioncserelő

Amberlite IR 100 szulfosav típusú kationcserelő

Wofatit CN karbonsav típusú kationcserelő

Savtartalom csökkentése.

A pálinkák savtartalmának legnagyobb része a cefréből szár-

*Kutasi László diplomamunkájának részbeni felhasználásával (Szerk.).

mazó ecetsav. Ecetes bor vagy ecetes erjedésen átment gyümölcscefre lepárlásakor tekintélyes mennyiségű illósav lehet a pálinkában.

Először „Amberlite IR 4B” oszlopon különböző sebességgel áramoltattunk át barackpálinkát és meghatároztuk a titrálható savtartalmát. Eredményeinket az 1. táblázat mutatja.

I. táblázat

„Amberlite IR 4 B” gyanta, oszlopátmérő 12 mm, magasság 120 mm

Átáramlási sebesség ml/perc	Titrálható sav g/l abs. alk		
	mennyisége	csökkenés	csökkenés %-a
Eredeti pálinka	3,24	—	—
30	2,96	0,28	8,7
20	2,80	0,44	13,6
10	1,52	1,72	53,2
5	—	3,24	100
3	0	3,24	100

Megállapítható, hogy az adott oszlopon 5 ml/perc átáramlási sebességnél az összes titrálható sav megkötődött. Túl nagy savtartalmú pálinkák savcsökkentése tehát ily módon megoldható és kísérleti úton a kívánt savcsökkentéshez szükséges áramlási sebesség könnyen meghatározható.

Az „Amberlite IRA 410” hasonló mértékben kötötte meg a savtartalmat.

Kénessavtartalom csökkentése.

Főleg borpárlatokban fordul elő nagyobb mennyiségű kénessav, ha erősen kénezett borból párolják és a lepárlásnál nem elég gondosan választják el az előpárlatot. Legnagyobb része aldehidekhez kötve, mint aldehidkénessav fordul elő a párlatban.

Munkánkhoz laboratóriumi méretben állítottunk elő nagy kénessavtartalmú borpárlatot. Szabad kénessavtartalma 21 mg/l abs. alk., összes kénessavtartalma 740 mg/l abs. alk. volt. 10 ml/perc átáramlási sebességnél mind a gyéngén bázisos „Amberlite IR 4 B”, mind az erősen bázisos Amberlite IRA 410” gyanta teljesen megkötötte az összes kénessavat.

Ciántartalom csökkentése.

A ciánhidrogén a csontáros gyümölcsökből készített pálinkákban fordul elő, ahova a magban levő amigdalín bomlása folytán kerül. A pálinkákban szabadon s aldehidekhez kötötten fordul elő. A kötött HCN lúg hatására felszabadul.

„Amberlite IR 4 B” gyanta, átáramlási sebesség: 5 m³/perc.

Pálinka fajta	Alkohol tf %		S a v g/l absz. alk.		Összes észter g/l absz. a.			Aldehid g/l absz. a.			Szabad HCN mg/l absz. a.			Kötött HCN mg/l absz. a.	
	kezelés előtt	kezelés után	kezelés előtt	kezelés után	Eredeti	Kezelt	Elt. %	Eredeti	Kezelt	Elt. %	Eredeti	Kezelt	Elt. %	Eredeti	Kezelt
Barack I. ...	52,0	49,5	2,87	0	4,30	2,89	32,8	0,29	0,28	3,5	23,9	17,5	26,9	78,0	78,0
Barack II. ...	51,5	49,2	3,24	0	4,38	3,07	31,0	0,39	0,25	36,0	37,8	29,0	20,7	73,5	73,5
Barack III. ...	52,2	49,0	2,72	0	5,40	4,10	24,1	0,29	0,22	24,1	48,6	31,3	15,0	104,5	104,5
Szilva I.	51,1	48,6	2,57	0	5,50	4,93	10,4	0,37	0,35	5,4	24,0	7,4	9,2	40,4	40,4
Szilva II.	50,3	49,8	1,71	0	3,68	3,42	7,1	0,30	0,30	0	50,5	38,9	23,5	15,0	15,0
Cseresznye ...	51,1	49,7	2,85	0	5,29	4,77	9,9	0,38	0,30	21,1	50,9	32,5	36,	13,3	13,3
Meggy	49,9	48,9	3,19	0	3,82	2,97	22,3	0,66	0,43	34,8	50,9	37,5	26,4	11,2	11,2

„Amberlite IRA 410” gyanta, átáramlási sebesség 5 ml/perc.

Pálinka fajta	Alkohol tf %		S a v g/l absz. alk.		Összes észter absz. a.			Aldehid g/l absz. a.			Szabad HCN mg/l absz.		Kötött HCN mg/l absz. a.		
	kezelés előtt	kezelés után	Eredeti	kezelt	Eredeti	Kezelt	Elt. %	Eredeti	Kezelt	Elt. %	Eredeti	Kezelt	Eredeti	Kezelt	Elt. %
Barack I. ...	52,0	50,0	2,87	0	4,30	3,10	28,0	0,29	0,11	62,0	23,9	0	78,0	38,0	51,2
Barack II. ...	51,5	48,3	3,24	0	4,38	3,23	26,3	0,39	0,15	61,7	37,8	0	73,5	29,6	60,0
Barack III. ...	52,2	51,1	2,72	0	5,40	3,80	29,7	0,29	0,09	69,0	48,6	0	104,5	22,8	78,0
Szilva I.	51,1	49,7	2,57	0	5,50	4,07	26,0	0,37	0,20	46,2	24,0	0	40,4	32,4	19,8
Szilva II.	50,3	49,2	1,71	0	3,68	2,65	28,0	0,30	0,15	50,0	50,5	0	15,0	8,2	45,2
Cseresznye ...	50,1	48,7	2,85	0	5,29	3,22	39,1	0,38	0,14	63,3	50,9	0	13,3	11,8	11,3
Meggy	49,9	48,2	3,19	0	3,82	2,15	44,0	0,66	0,28	57,8	50,9	0	11,2	5,9	47,2

A HCN gyenge sav lévén ($K = 7,2 \cdot 10^{-10}$) megkötődése csak a pálinkában előforduló erősebb savak (kénessav, ecetsav stb.) megkötődése után várható. Ezért kísérleteinknél 5 ml/perc áramlási sebességet választottunk, melynél az összes titrálható savtartalom megkötődik. Mivel feltételezhető volt, hogy a pálinkák észter- és aldehid-tartalma is változik, a szabad és kötött HCN meghatározása mellett, ezek mennyiségét is meghatároztuk. Kísérleteinket 3 barack-, 2 szilva-, 1 cseresznye- és 1 meggypálinkával végeztük. Vizsgálataink eredményeit a 2. és 3. táblázat tartalmazza.

Az adatokból megállapítható, hogy a gyengén bázisos „Amberlite IR 4 B” anioncserélő részben megkötötte a szabad HCN mennyiségét, de a kötött HCN-t változatlanul hagyta. Az erősen bázisos „Amberlite IR 410” a kötött HCN nagy részét is elbontotta és megkötötte. Eközben a pálinkák titrálható savtartalma megkötődött s lényegesen csökkent az észter és aldehid tartalmuk. Az észter elbontása feltehetőleg a gyanta bázisos kémhatásának tulajdonítható, az aldehid pedig valószínűleg aldollá vagy diszproporcionálódás folytán alkohollá és savvá alakul.

A ciántartalom megkötésére tehát alkalmasabbnak látszik az erősen bázisos anioncserélő, mint a gyengén bázisos, mert a szabad HCN-t teljesen megköti és a kötött HCN mennyiségét is lényegesen csökkenti, az észtertartalom elbontása pedig nem nagyobb mértékű, mint a gyenge bázis típusú anioncserélőn. Nehézfémek megkötése.

A nehézfémek közül a pálinkában leggyakrabban a réz és a vas fordul elő. Kellemetlen fémyzt okoz és a réz az egész-ségre is ártalmas.

Vizsgálatainkhoz modelloldatot használtunk, mely 50% alkoholon kívül ecetsavat, ecetaldehidet és etilacetátot tartalmazott a pálinkákban előforduló mennyiségben. E pálinkamodellhez annyi rézszulfátot, illetve vas II szulfátot tettünk, hogy mind a réz, mind a vas töménysége 100 mg/l legyen. Gyakorlatban ilyen nagy töménység csak igen ritkán fordul elő. Az így előkészített modelloldatot 15 ml/perc sebességgel mind „Amberlite IR 100”, mind „Wofatit CN” gyantaoszlopon áramoltattuk át, utána ismét meghatároztuk a folyadék nehézfém-tartalmát. Eredményeink szerint a réz és a vas mennyisége egyaránt 3 mg/l alatt volt, vagyis gyakorlatilag az összes nehézfém megkötődött. Arra vonatkozóan, hogy a kationcserélő műgyanták nem okoznak-e változást a pálinkák összetételében, mindkét kationcserélő oszlopon 5 ml/perc sebességgel kétféle barackpálinkát áramoltattunk

át, de a sav, észter, aldehid szabad és kötött HCN tartalomban nem tapasztaltunk a meghatározások pontosságánál nagyobb eltérést. Vizsgálataink szerint tehát pálinkák réz- és vastartal-
mának kivonására mindkét vizsgált kationcserélő műgyanta alkalmas.

Ezúton is köszönetünket fejezzük ki dr. Telegdy Kovács László egyetemi tanár urnak értékes tanácsaiért, mellyel munkánkat támogatta.

IRODALOM

- (1) *Rentschler H.,—Tanner H.*: Mitt Lebensmitteluntersuch. Hyg. 44, 507. 1953.
- (2) *Garino—Canina E.*: Annuar, staz. enolsper. Asti 3, 55, 65, 1937—52.
Chem. Abstr. 48, 9013, 1954.
- (3) *Biedermann W.*: Schweiz. Z. Obst- u. Weinbau 60, 26, 44, 1951. Z. 94, 146, 1952.

ПРИМЕНЕНИЕ ИОНООБМЕННЫХ ИСККУСТВЕННЫХ СМОЛ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ФРУКТОВЫХ ВИН

Р. Кольта и Л. Кутаси

На основе данных, сообщенных авторами, при помощи анионо-
обменных искусственных смол успешно уменьшается большое содержа-
ние летучих кислот, свободной и связанной сернистой кислоты, свобод-
ной и связанной HCN фруктовых вин, но одновременно уменьшается
также содержание эфиров и альдегидов. Ионы тяжелых металлов,
случайно находящихся в фруктовых винах полностью можно удалить
при помощи катионообменных искусственных смол.

ANWENDUNG VON IONEN AUSTAUSCHENDEN KUNSTHARZEN ZUR BEHANDLUNG VON BRANNTWEINEN

R. Kolta und L. Kutasi

Laut von Verfassern mitgeteilten Angaben kann durch Anvedung
von Anionen austauschenden Kunstharzen der zu hohe Gehalt der Brannt-
weine an flüchtigen Säuren, an freier und gebundener schwefeligen Säure,
wie auch an freiem und gebundenem HCN erfolgreich verringert werden,
doch sinkt zugleich auch der Ester- und Aldehydgehalt. Die in Brannt-
weinen eventuell enthaltenen Schwermetallionen können mit Kationen-
austauschern vollständig entfernt werden.

USE OF SYNTHETIC ION EXHANGERS FOR THE TREATMENT OF BRANDIES

R. Kolta and L. Kutasi

According to the experimental data published bi the authors, treat-
ment by synthetic anion exchangers successsfully reduces the undesirably
high content of volatile acids, free and bound sulphureous acid, freee and
bound HCN in brandies. At the same time the content of esters and alde-
hydes decreases as well. Evtual heavy metal ions can completely be
removed by treating brandies with synthetic cation exchangers.