

Деметаллизация коньяков и бренди

Большинство вин, коньяков и бренди, производимых в Украине и в странах бывшего СССР не могут конкурировать на европейском и мировом рынке вина по основным физико-химическим и органолептическим показателям.

В соответствии с ГСТУ 202.002-96. Вина тихие, гарантийный срок хранения вин со дня розлива, для украинского потребителя составляет от 3 месяцев для столовых ординарных, и до 5 - для крепленых марочных. Для вин отгружаемых на экспорт – гарантийный срок хранения увеличен до 1 год 6 месяцев ??? [14].

ГОСТом 13741-91 Коньяки гарантийный срок хранения коньяков в бутылках со дня розлива, при соблюдении условий транспортирования и хранения не должен превышать 2 года. Коньяки, в которых по истечении 2-х лет не появлялись помутнения, или видимый осадок, этим стандартом считались пригодными для дальнейшего хранения и реализации [15].

В ГСТУ 4700 : 2006 Коньяки Украины гарантийный срок хранения коньяков не превышает 2 года, а срок хранения продукции для экспорта должен обуславливаться контрактом.

Авторы-разработчики и ГОСТа СССР, и ГСТУ на вина и коньяки, учитывая несовершенство отечественных технологий производства готовой продукции, защищают в первую очередь производителя, а не потребителя ограничением сроков хранения этой продукции, и в особенности для внутреннего потребления.

В бывшем СССР и в Украине качество винодельческой продукции, предназначенной для отечественного потребителя, действующей нормативной документацией заведомо занижено, по сравнению с продукцией поступающей на экспорт. Чего нет ни в одной высокоразвитой стране, где национальный потребитель защищен в первую очередь от низкокачественной продукции и фальсификата, а производитель – от недобросовестной конкуренции извне. При этом законодательством этих стран не запрещена реализация некачественных и фальсифицированных виноматериалов и коньячных спиртов в другие страны, и в особенности в пост-советские.

Гарантийный срок хранения вин, коньяков и бренди во Франции, Испании, США и других развитых странах не лимитируется. Этому предшествует переработка здорового виноградного сырья с необходимой технологической и физиологической зрелостью, а так же использование технологического оборудования и резервуаров не позволяющих обогащать виноградное сусло, виноматериалы и спирты ионами металлов.

Кроме этого, технологическая дисциплина на предприятиях не нарушается по следующим причинам: 1 – производить некачественные вина и коньяки там невыгодно – потребитель, в первую очередь, регулирует спрос на рынке; 2 - качество вин, коньяков и бренди контролируется государственной алкогольной инспекцией, оснащенной современным лабораторным оборудованием; 3 – в этих правовых странах жестко караются нарушители закона.

Государственные стандарты на вина и коньяки, отвечающие высоким требованиям качества как для украинского, так и для зарубежного потребителя были разработаны учеными-виноделами УААН и предоставлены в Госстандарт Украины в 1994 г., однако руководство винодельческой отрасли того периода, понимая невозможность выполнения требований этих стандартов, разработали свои варианты отраслевых стандартов, действующих до настоящего времени.

Ограничение гарантийного срока хранения винопродукции до 3-6 месяцев, для вин и до 2-х лет для коньяков в нашей стране связано с возможностью появления в

готовой продукции помутнений различной природы. Использование несовершенного технологического оборудования выпуска 50-70 гг. прошлого столетия, и технологий позволяет обогащать виноматериалы и коньячные спирты на стадии их производства ионами поливалентных металлов (Fe^{+2} , Ca^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2}), что в последствии приводит к появлению в них пороков и болезней, а это - к порче и помутнению вин и коньяков в торговой сети.

Повышенное содержание соединений поливалентных металлов оказывает негативное действие на организм человека при потреблении этих напитков.

Совершенствование способов деметаллизации вин и коньяков до их оптимального содержания в напитках, не ухудшая свойств и показателей качества готовой продукции обусловлена актуальностью поиска решения перечисленных проблем отечественного виноделия.

Присутствие повышенной концентрации соединений Ca^{+2} в виноматериалах и коньячных спиртах приводит к появлению кристаллических помутнений.

Появление таких помутнений связано с использованием при производстве вин и коньяков технологических приемов, позволяющих обогащать их ионами кальция (хранение в железобетонных резервуарах, обработка бентонитом, мелование, фильтрование, использование не умягченной воды при купаже коньяков и приготовлении колера). Обработка коньячных спиртов и готовых купажей холодом, применяемая для предотвращения кристаллических и коллоидных помутнений энергозатратна и не всегда дает положительный результат, не обеспечивая напитку гарантированную стабильность от выпадения в осадок кристаллов солей кальция при длительной выдержке и хранении [8].

Применение метавинной кислоты, обладающей защитными свойствами и сдерживающей образование кристаллов, и рацемической винной кислоты, осаждающей кальций в виде рацемата, также не исключает опасности кристаллических помутнений. [9].

Для предупреждения помутнений, вызываемых металлами рекомендовано использование фитина, афферина, фитатов кальция и магния, полифосфатов, гексаметафосфатов натрия, альгината натрия, трилона Б, НТФ (фосфорный эфир нитрилотриметил фосфоновой кислоты), фосфорного эфира целлюлозы, желтой кровяной соли (ЖКС), лимонной кислоты, сетчатого полисахарида, ионообменных смол селективного действия, однако эти методы всего лишь рекомендация, а на практике винодел продолжает испытывать трудности деметаллизации вин и в особенности коньяков и бренди. [7,10].

В Национальном институте винограда и вина „Магарач“ УААН разработан неорганический сорбент нового поколения сферической грануляции на основе фосфата циркония с названием «Термоксид-3А», синтезированного золь-гель-методом. Степень удаления ионов железа из виноматериалов в результате сорбционной обработки Термоксидом-3А составляет 74-86 % его исходного содержания, ионов кальция - 38-82 %, значительно снижается и содержание калия [8].

Использование Термоксида-3А для удаления поливалентных металлов в виноградных винах – особенно кальция, является эффективным и прогрессивным способом.

Использование фосфорного эфира целлюлозы (ФЭЦ) для большинства отечественных технологов было интригующей загадкой, поскольку только в литературе можно найти описание особенностей использования этого препарата. За последние 30 лет для виноделия промышленно этот препарат не выпускался.

ФЭЦ - ионообменник, разработанный в СССР в 50-е годы прошлого столетия для его применения в военно-промышленном комплексе бактерий и вирусов при быстром заживлении ран в условиях боевых действий, и в медицине при очистке

крови (стабилизации плазмы крови) от ионов металлов (Ca^{+2}), однако, из-за невозможности его утилизации после применения, был запрещен [13].

ФЭЦ – представляет собой катионообменный текстильный материал, который дает возможность иммобилизовать различные ферменты без потери биологической активности. Модификация ФЭЦ солями металлов позволяет создать бактерицидные текстильные материалы многократного использования. ФЭЦ - является основой для получения ряда текстильных материалов, необходимых в производстве таких изделий, как: маски – для задержания радиоактивной пыли, содержащей J^{131} , Sr^{90} и др., газообразного аммиака и азотистых, сернистых соединений, а также для получения колостомных прокладок, дезодорирующих подгузников [6,11,13].

Технология его применение в качестве демееталлизатора вин была разработана учеными ВНИИВВ «Магарч» в 60-70-е годы прошлого столетия, однако из-за сложности процесса изготовления ФЭЦ, промышленного освоения данная технология не получила [1-4].

В коньячном производстве были сделаны попытки применения ФЭЦ в небольших объемах на уровне лабораторных исследований [5].

Поэтому, наши исследования были направлены на технологическую оценку возможного использования его при демееталлизации коньяков и бренди, и собенно марочной группы.

Промышленного производства ФЭЦ в Украине отсутствовало. Были проведены работы по совершенствованию технологии получения и использования фосфорного эфира целлюлозы (ФЭЦ) в начале в лабораторных, а затем в производственных условиях, с учетом особенностей коньячного производства.

Одним из этапов работы было идентификация и классификация помутнений вызываемых соединениями поливалентных металлов, создание комплексной технологии повышения конкурентоспособности винопродукции, выпускаемой в странах СНГ (Азербайджан, Армения, Грузия, Молдова, Российская федерация, Украина, и др.) с использованием препаратов фосфорного эфира целлюлозы в виде ткани совместно с технологией использования продуктов переработки древесины дуба для улучшения качества вин и коньяков при их выдержке и созревании, а так же, при исправлении различных пороков.

Полученный в промышленных условиях эфир фосфорный целлюлозы (ЭФЦ) - ионообменник предназначен для демееталлизации ординарных и марочных вин, а также коньяков и бренди [12].

ЭФЦ является катионнообменным сорбентом, полученным на основе природной целлюлозы и, при использовании, не вносит примесей, негативно влияющих на организм человека. После регенерации катионнообменный сорбент может быть использован неоднократно.

По внешнему виду модифицированный ЭФЦ представляет собой текстильный материал от белого до светло-коричневого цвета, нейтрального запаха и вкуса (фото).

Исследования по демееталлизации коньячных спиртов проводили на коньяках 3, 4, 5, 7, 10 лет выдержки различных отечественных производителей (рис.1-3). В качестве опыта использовали ЭФЦ [12], в качестве контроля использовали препараты: Термоксид- 3А и ЖКС согласно технологической инструкции их применения.

Установлено, что для обработки коньячных спиртов и коньяков, выпуска-емый такого химического состава Термоксид-3А, а также использование ЖКС не дают положительного результата, и по- этому не могут быть рекомендованы для их обработки.

В процессе исследований для обработки коньячных спиртов и коньяков с целью снижения концентрации солей поливалентных металлов наиболее эффективным был способ использования ЭФЦ.

В процессе исследований установлено, что ЭФЦ обладает комплексной способностью удалять из вина и коньяка ионы металлов: железа, меди, цинка, натрия и кальция, и таким образом предотвращать появление железного касса, а также кристаллических помутнений, вызываемых кальциевыми солями органических кислот.

Помимо металлов, ЭФЦ адсорбирует пестициды и некоторые фосфор- органические соединения, способствуя исправлению таких пороков, как «мышинный» (ацетамидный) привкус, переокисленность вин и др.

Освоено производство двух видов ЭФЦ для высококислотных вин и коньяков, и для – низкокислотных, получено разрешение Минздрава Украины № 05.03.02-07/23481 от 23.05.06. на применение ЭФЦ в виноделии, разработана технологическая инструкция на его применение в виноделии [12].

Производство ЭФЦ энерго- и ресурсозатратно, имеет повышенную сложность и относится к категории повышенной вредности для здоровья человека, по-этому его себестоимость его производства в современных условиях высока.

По нашим данным содержание соединений кальция (рис.2) в коньяках и бренди, выпускаемых сегодня, находится в пределах от 0,1 до 15 мг/дм³, в виноградных же винах – от 20 до 260 мг/дм³, в связи с этим использование ЭФЦ для удаления соединений кальция в винах является дорогостоящим приемом, и в большей мере может быть рекомендован для деметаллизации коньяков и бренди, и в частности для марочных.

Статическая объемная емкость ЭФЦ по кальцию и натрию - не менее 2 мг-экв./г. рН водной вытяжки 5-8. Влажность 6±3. ЭФЦ не растворим в воде, спиртах, эфирах, ацетоне, устойчив к разбавленным кислотам и щелочам, не горит [6].

При обработке вин и коньяков ионитом в Н-форме в вино и коньяк выделяются Н- ионы, вследствие чего рН напитка понижается на 0,1-0,2 единицы, а титруемая кислотность повышается на 0,2-0,3 г/дм³.

Технология применения ЭФЦ

Использование ЭФЦ предполагает только прошедшие обработку бентонитом или другими осветляющими средствами, чистое фильтрованное вино, или коньяк.

Частицы взвеси и мути маскируют активные группы ионита и понижают его ионообменную способность.

Обработку напитков можно проводить статическим и динамическим способами снижения концентрации металлов в винах и коньяках до минимума.

Статический способ.

Обработку рекомендуется проводить в резервуарах, снабженных мешалкой. В подлежащее обработке вино или коньяк вводят расчетную дозу ионита и оставляют в контакте при постоянном перемешивании в течение 12 часов.

Размешивание должно обеспечивать поддержание ионита во взвешенном состоянии. После окончания обработки ионообменник отделяют путем отстаивания, центрифугирования или фильтрования вина.

Осадок ионита отпрессовывают и направляют на регенерацию.

Расчет необходимой дозы ионита. В коньяке (вине) определяют содержание железа по ГОСТ 13195 колориметрический метод, и кальция – атомно - абсорбционным методом определения металлов ГОСТ 30178-96., Затем рассчитывают количество ионита, необходимое для понижения концентрации железа и кальция в винах и коньяках.

Динамический способ обработки заключается в фильтровании обрабатываемого вина или коньяка через неподвижный слой ионообменника в ионообменной колонне. При пропускании вина (коньяка) через ионообменные колонны происходит непрерывный его контакт с ионитом, чем достигается наиболее полное использование обменной емкости ЭФЦ.

Ионообменные колонны просты по конструкции и могут быть изготовлены из нержавеющей стали, пластмасс, дерева и другого допускаемого в виноделии материала.

Целесообразно применение цилиндрических колонн небольшого диаметра, чем обеспечивается более длительный контакт данного объема напитка с ионитом.

Вино, или коньяк поступают в колонну через нижнее отверстие самотеком или нагнетается с помощью центробежного насоса. Скорость прохождения напитка через колонну не должна превышать 25 дм³/час/10 кг ионита.

Обработанный напиток выходит через верхний патрубок колонны. Процесс обработки вин и коньяков на колонне ведется непрерывно до тех пор, пока разница между концентрациями металлов в коньяке у входа и выхода из колонны стане незначительной (3 - 5 мг/дм³ в начале, и 1,0 - 0,1 мг/дм³ в конце). Отработанную колонну отключают и регенерируют.

Регенерация ионита

Отпрессованный или отцентрифугированный ионит промывают в теплой (60°С) дистиллированной !!! (без ионов железа и кальция) воде 2-3 раза (после каждой промывки центрифугируют), заливают 0,5 %-ным раствором соляной кислоты из расчета 10 дм³ раствора на 1 кг ионита и оставляют в контакте 5-6 часов при постоянном медленном перемешивании. Кислоту отделяют центрифугированием или прессованием и промывают теплой (60°С) дистиллированной водой до нейтральной реакции. Промытый регенерированный ионит можно сразу использовать для обработки вина, или сушить и хранить до повторного использования.

Для непрерывного процесса обработки вин можно смонтировать батарею из нескольких колонн, с коммуникациями, обеспечивающими возможность их последовательного включения и отключения головных колонн для регенерации.

Технологическая схема обработке вин и коньяков ЭФЦ

Технология обработки виноматериалов и вин назначается главным виноделом совместно с заведующим лабораторией на основании результатов предварительного исследования на содержание кальция (железа).

Обработку проводят с применением технологических операций, указанных в технологической инструкции по применению ЭФЦ по следующей схеме:

Обработка ЭФЦ – 1 день

Фильтрование – 1 день

Итого – 2 дня.

После обработки вина или коньяка направляют на розлив не ранее 10-дневного отдыха.

Перед розливом вино или коньяк подвергаются контрольному фильтрованию. Характеристика ЭФЦ 1 кг ЭФЦ удаляет из винопродукции до 40 г кальция, или до 56 г железа, или меди.

ЭФЦ можно регенерировать множество раз, до разрушения текстуры ткани. Перед началом работы с ЭФЦ необходимо перевести его в Н- форму:

Перевод сорбента в Н+ форму.

Для перевода фосфат-целлюлозного сорбента в Н+ форму используют 1-2% водный раствор (0,1N) соляной кислоты. В ванну помещают 10 кг сорбента. Заливают на 10 часов 50 л раствором соляной кислоты для регенерации, затем сорбент промывают свежей дистиллированной водой.

Отжим. Промытый сорбент отжимают. Сушат. Отжатый сорбент можно поместить в предварительно разогретую до Т - 80-90. С термокамеру. Остаточная влажность материала после сушки должна быть не более 5%.

Для правильного проведения процесса деме­тал­ли­за­ции вин и коньяков ЭФЦ подвергают испытанию сорбционной емкости

Статическую обменную емкость рассчитывают по формуле:

$$\text{СОЕ} = \frac{(a-b) \times H}{M \times (100 - B)}, \text{ мг-экв/г; где:}$$

А – объем кислоты, пошедшей на титрование исходной щелочи, мл;

Б – объем кислоты, пошедший на титрование в опыте с навеской, мл;

М – масса навески сорбента, г;

В – влажность, %;

Н – нормальность раствора гидроксида натрия.

Как видно из вышеописанного, процесс использования ЭФЦ требует внимания, аккуратности и навыков в работе, при этом обработанные коньяки и бренди улучшаются во вкусе и приобретают стабильную прозрачность превышающую гарантийные сроки хранения, обусловленные в отечественных стандартах.

Дополнительная информация: E-meil: lukanin@public.icyb.kiev.ua

Список использованной литературы:

1. Нилов В.И., Огородник С.Т., Цибулькова Л.П. /Способ устранения мышинного тона в винах с помощью ионообменника нового типа. – Садоводство виноградарство и виноделие Молдовы.- 1971. - №10.- с 22 -23.
2. Нилов В.И., Огородник С.Т./Новое средство для предохранения вин от помутнений. - Садоводство виноградарство и виноделие Молдовы. - 1972.- №1. с 26 -28.
3. Огородник С.Т., Балкули Б.Б. Опыт деме­тал­ли­за­ции вин фосфорным эфиром целлюлозы. – Виноделие и виноградарство СССР. Ялта – 1974. - № 2 с. -17 -20
4. Бяшим Балкули. Автореферат дис. канд. техн. наук «Разработка рациональных способов деме­тал­ли­за­ции крепких и десертных вин Туркменской ССР. – Ялта ВНИИВВ «Магарач» . – 1977. – 20 С.
5. Ефимов Б.Н., Сдобна А.В. – Стабилизация коньяка против кальциевых помутнений/ Виноградарство и виноделие СССР. – Ялта. - 1982. №3. с 21-23.
6. Кричевский Г.Е./Химическая технология текстильных металлов. Том 1. – М.. 2000.– с. 171 – 182.
7. Валушко Г.Г., Зинченко В.И., Мехузла Н.А. Стабилизация виноградных вин. Симферополь, Таврида, 1999. – 207с.
8. Зинченко В.И., Таран М.Г. Дорофтей В.И./ Поточкова технологія стабілізації вин до кальцієвих кристалічних помутнень.- Київ.- Виноград – вино.- №5. – 2002. с 23 – 26.
9. Энциклопедия виноградарства. – Кишинёв. - в трёх томах, 1986 г.
10. Методы технологического контроля в виноделии под редакцией проф. Гержиковой В.Г. - Симферополь, Таврида. - 2002. - 259 С.

11. Александрова Г.П., Антипова И.А., Медведева С.А./Катионообменный сорбент на основе фосфорилированной целлюлозы// Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, (РФ). - 2005. – с. 36 - 38
12. Эфир фосфорный целлюлозы (ЭФЦ) для деме­таллизации вин и коньяков. Технические условия ТУУ 24.1-19412998-003:2006
13. Филатов В.Н., А.А.Белов /Фосфат-цел­люлозный сорбент. - НИИТМ.М.– 2006.-19С.
14. Вина тихі. Загальні технічні умови ГСТУ 202.002-96. Київ. – Держспожив стандарт.1996.
15. Коньяки. Общие технические условия ГОСТ 13741-91. Госком СССР по качеству и стандартам. М. – 1991

Микроскопирование осадков коньяков (увеличение x 600 раз)



Рис. 1 Одиночный комплекс соединений меди (сульфид меди)

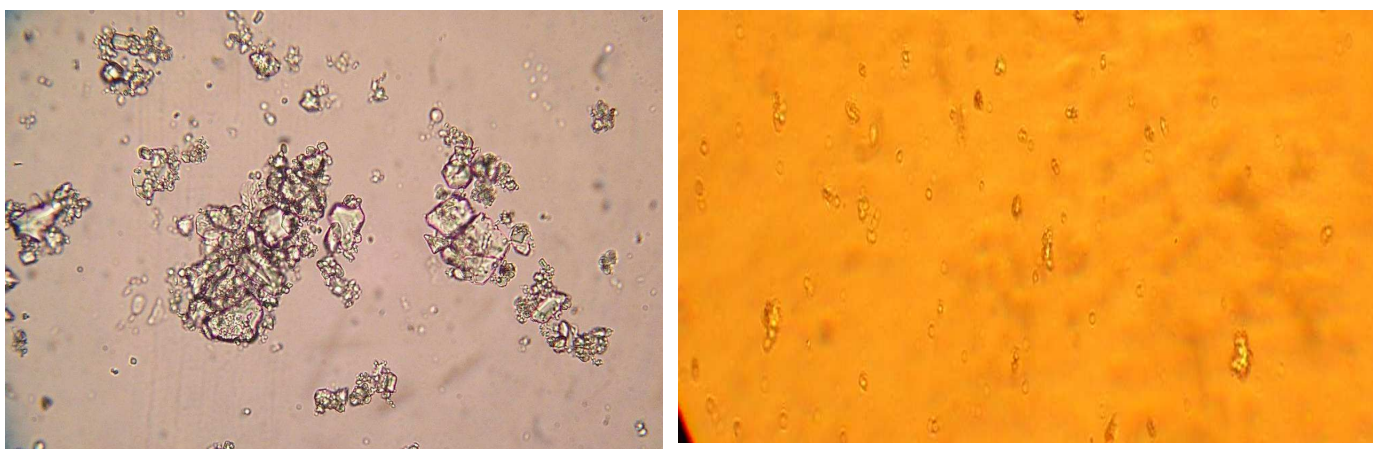


Рис. 2. Комплекс соединений кальция

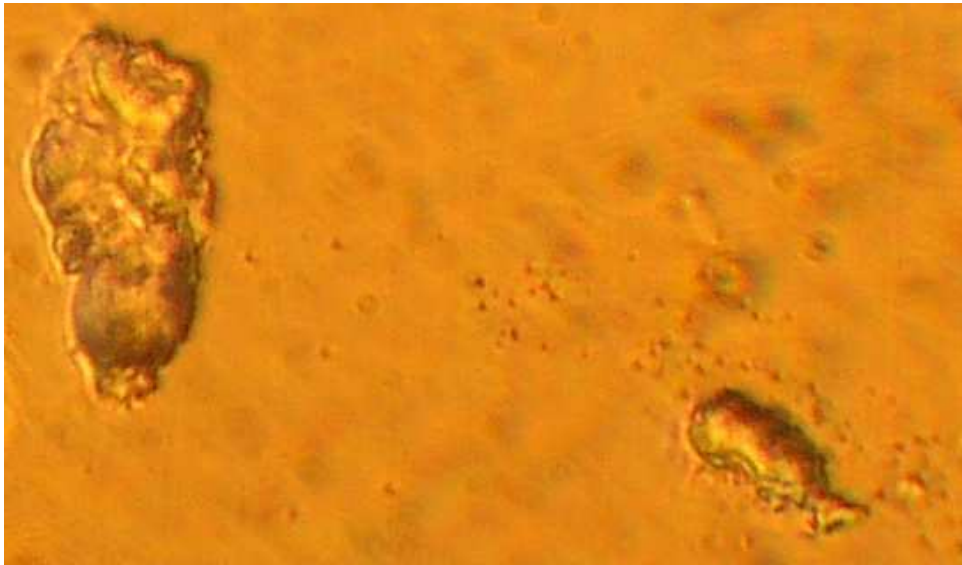


Рис. 3. Комплекс соединений железа



Рис. 4 . Эфир фосфорный целлюлозы

Реферат

В промышленных условиях получен эфир фосфорный целлюлозы (ЭФЦ) - ионообменник предназначен для деме­таллизации ординарных и марочных вин, а также коньяков и бренди.

ЭФЦ обладает комплексной способностью удалять из вина и коньяка ионы металлов: железа, меди, цинка, натрия и кальция, и таким образом предотвращать появление железного касса, а также кристаллических помутнений, вызываемых кальциевыми солями органических кислот.

Помимо металлов, ЭФЦ адсорбирует пестициды и некоторые фосфор-органические соединения, способствуя исправлению таких пороков, как «мышинный» (ацетамидный) привкус, переокисленность вин и др.

Статическая объемная емкость по кальцию и натрию - не менее 2 мг-экв./г. рН водной вытяжки 5-8. Влажность 6 ± 3 . ЭФЦ не растворим в воде, спиртах, эфирах, ацетоне, устойчив к разбавленным кислотам и щелочам, не горит.

При обработке вин и коньяков ионитом в Н-форме в вино выделяются Н-ионы, вследствие чего рН вина или коньяка понижается на 0,1-0,2 единицы, а титруемая кислотность повышается на 0,2-0,3 г/дм³.

1 кг ЭФЦ удаляет из винопродукции до 40 г кальция, или до 56 г железа, или меди.

ЭФЦ можно регенерировать множество раз.