

## Nátery z umelých hmôt vo vinárskom priemysle

**DARINA MAŇKOVÁ — JOZEF JANIGA,**  
Výskumný ústav potravinárskeho priemyslu v Bratislave

663.2:667.642.94

Dôležitým problémom vo vinárskom priemysle je otázka nádrží na kvasenie a skladovanie vína.

Našim úkolem bolo vyskúsať vhodnosť niektorých novodobých náterov na kvasenie a uskladňovanie vína a po-kladnom vyriešení doporučiť nahradenie nákladnej drevenej sudoviny a železobetónových cisterní v určitom rozsahu oceľovými tankami s nátermi z umelých hmôt.

U nás zatiaľ používané nádrže na kvasenie muštov a skladovanie vína sú drevené sudy a železobetónové cisterny so skleneným obložením. Životnosť železobetónových cistern je závislá od životnosti stavebných objektov, v ktorých sú cisterny postavené, a od prevedenia stavby. Pritom je však potrebné počítať s pravidelnou údržbou a výmenou sklenených obkladačiek každých 10–15 rokov. Životnosť dubových ležiackych sudov predstavuje 50 rokov, je však závislá od kvality materiálu a stave pivnic. Ak je materiál nevhodný a pivničné pomery nepriaznivé, životnosť sa podstatne znižuje. Výstavba a údržba drevenej sudoviny, ktorej je tiež nedostatok, si vyžaduje značné náklady, preto vinársky priemysel hľadá nové, finančne efektívnejšie možnosti skladovacej techniky.

Pritom je potrebné mať na zreteli, aby nádrže, ani náterový a obkladací materiál neovplyvňovali priebeh kvašenia, ani chuťové a aromatické vlastnosti muštu a vína.

Za tým účelom boli vyskúšané nátery z chlorovaného polyvinylchloridu a epoxydovej živice Upon 1200 P (Epoxy 1200), ktoré boli nanesené na ocelové tanky.

## Všeobecné vlastnosti a technika nanášania náterov

a) *Chlorovaný polyvinylchlorid.*

Normálny polyvinylchlorid obsahuje asi 55 % chlóru, chlorovaný PVC až 66 % chlóru. Takto upravený polyvinylchlorid vykazuje väčšiu rozpustnosť oproti normálnemu PVC. Rozpúšta sa v acetóne, v trichloretyléne, toluene, metyletylketone, etylacetáte a pod. Nátery tohto druhu možno previesť na betónové a kovové nádrže. Povrch, ktorý sa má opatríť náterom, musí byť dokonale vyčistený a vyhladený. U kovových nádrží prevedie sa čistenie kovovým kartáčom alebo pieskováním. V niektorých prípadoch je potrebné aj odmastovať, a to benzinom alebo trichloretylénom. Na takto dokonale vyčistený povrch nanášajú sa nátery, a to zpravidla tri druhy:

1. Základný náter označený výrobcom n. p. Fatra, Nápadajela L-56, ktorý má funkciu pojidla ostatných náterov s podkladným materiálom. Skladá sa z nitril-a chlor-kaučuku, fenolformaldehydovej živice, kumaronovej živice, chlorovaného polyvinylchloridu a rozpustidiel. Nanáša sa 1-2krát.

2. Stredný náter L-57. Podstatou tohto náteru je pigment a rozpustidlo. Nanáša sa 1—2krát.

**3. Vrchný krycí náter L-58.** Tento sa skladá z chlorovaného polyvinylchloridu a rozpustidla. Nanáša sa 1 až viackrát.

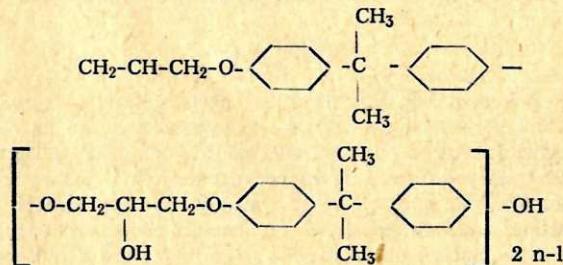
Ako rozpustidlo používa sa toluen, metyletylketon, acetón a etylacetát.

Spodný náter zaistuje dobrú adhéziu na materiál, stredný náter zaistuje farbu náteru, je pigmentovaný a pôsobí ako pružná medzivrstva proti nárazom. Tieto nátery sa nanášajú striekaním, natieraním alebo špachtlováním. Po prevedení každého jednotlivého náteru je potrebné ho nechať zaschnúť, aby rozpušťadlo vypralo. Po prevedení všetkých operácií, nechá sa náter „zriet“ 1-2 mesiace. Dôležité je, aby sa rozpušťadla odparili.

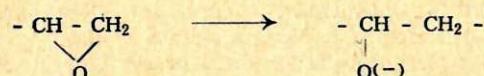
Tým istým spôsobom a tou istou technikou boli prevedené nátryvy na 200 l sudy.

b) Epoxydová živica - Upon 1200 P.

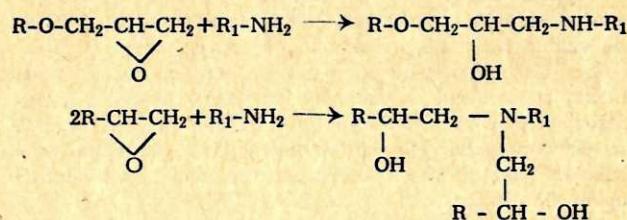
Základný vzorec epoxydovej živice je:



Najreaktívnejšou skupinou v molekule epoxydovej živice je epoxydová skupina. Tvorí silne napnutý trojčlenný kruh, ktorý sa veľmi ľahko otvára:



Polymeruje účinkom alkálií, kyselin, Friede-Kraftsových katalyzátorov, terciárnych aminov a pod. Vytrvdzovanie terciárnymi aminami za studena používa sa aj pri príprave živice Upon 1200 P.



Epoxydové živice po vytvrdení majú veľmi dobré mechanické a elektroizolačné vlastnosti, dobrú chemickú odolnosť a adhéziu. Tieto vlastnosti vyplývajú z chemickej štruktúry epoxydových žívíc. Výhodou epoxydových žívíc je, že vytvrdzovanie prebieha bez odštepovalia tekavých soplín a zmršťovanie je minimálne.

Upon 1200 P je nízko molekulárna živica, ktorá sa vytvrdzuje pomocou dietyléntriámínu a vyšších polyetylén-polyamínov. Ako uvedené reakcie naznačujú, pri vytvrdzovaní sa musí presne dodržiavať pomer tvrdidla a živice, aby zreagovali všetky funkčné skupiny živice a tvrdidla. Pre vytvrdzovanie Uponu 1200 P predpisuje sa obyčajne 6,5 g tvrdidla na 100 g živice. Tento pomer však závisí od tvrdidla a živice a výroba pri odovzdávaní ho musí určiť.

Miesta s menším množstvom tvrdidla účinkom vody bielejú, snadno sa otierajú. V tomto prípade môže dojsť k napúčaniu a odlupovaniu filmu. Taktiež je dôležité dokonalé premiešanie živice s tvrdidlom, preto sa má pre-vádzat v menších dávkach a tesne pred použitím. Nadbytok tvrdidla má slabší nepriaznivý účinok na náter a prebytok do 40 % sa prejaví len menším zhoršením vlastností. Nadbytok živice spôsobí pokles chemickej a tepelnej odolnosti Uponu 1200 P. Tvrdidlo je rozpustné vo vode, takže ná-doby opatrené náterom Upon 1200 P pred použitím treba dokonale vymyť vodou, slabo okyselenou HCl alebo kyse-linou octovou. Optimálna teplota pri vytvrzovaní je 20–25 °C. Upon 1200 P znáša dobre teploty od –30 do +50 °C.

Význačná vlastnosť epoxidových živíc a tým aj Uponu 1200 P je veľká príľavosť k určitým hmotám, ako je drevo, betón, kovy, a so sklom tvorí dokonca pevné chemické väzby. Podklad, na ktorý sa živica nanáša, musí byť dokonale vyčistený a odmästený.

V našej práci sme sledovali vplyv náteru Upon 1200 P na mušty a víno, pretože je to jeden z najvhodnejších náterov dosiaľ u nás vyrábaných pre potravinárske účele.

#### **Postup práce**

K pokusom boli použité 200 l oceľové tanky, ktoré sa opatrili potrebnou armatúrou. Po vypieskovani sa na nich previedol náter z chlórovaného polyvinylchloridu a Uponu 1200 P za podmienok už vopred uvedených. V jednej sérii pokusov bol použitý mušť odrody Dievčie hrozno a v druhej zmes III. triedy. Pri týchto pokusoch sa sledoval:

1. Stav náteru chlórovaného polyvinylchloridu a Uponu 1200 P behom kvasenia muštu a uskladňovania vína. Kontroloval sa náter, či sa pôsobením organických kyselín, alkoholu a ostatných zložiek vína nemení.

2. Stav vína kvaseného a skladovaného v sudech s náterom PVC a Upon 1200 P v porovnaní so stavom vína v sude drenenom a to ako po stránke chutovej, chemického zloženia, priebehu kvasného procesu, oxydoredukčných pochodov a pod.

Nátery pri napĺňaní muštom boli v bezchybnom stave. K sledovaniu stálosti náterov okrem samotného náteru na sudech slúžili platničky z nerezu, opatrené náterom Upon 1200 P a PVC, ktoré sa zavesili do príslušných sudev. Náter na týchto platničkách sa sledoval pomocou mikrofotografie, väzením a smyslove. Náter z chlórovaného PVC sa na vzhľad nezmenil, avšak uponový náter stratil pôvodný lesk a priehľadnosť už po dvojmesačnom uložení vo vine. Určitý rozdiel sme zaznamenali vo váhe platničiek. U rezových plechov s náterom Upon 1200 P sa váha zvýšila, u plechov natrených chlórovaným PVC sa váha zase znížila. Mikrosnímky potvrdzujú zníženie priehľadnosti uponového náteru.

Stav náterov v sudech používaných jeden, jeden a pol a dva roky: z piatich sudev opatrených náterom z umelých hmôt v troch prípadoch je náter neporušený a možno ich ďalej používať, a to jeden sud s náterom Upon 1200 P, v ktorom bolo dvakrát kvasené a 2 roky skladované víno, jeden sud s náterom Upon 1200 P po jeden a pol ročnom skladovaní vína a jeden sud s náterom chl. PVC po kvasení a jednorocnom skladovaní.

Náter z chlórovaného PVC po jednorocnom skladovaní vína v jednom prípade bol poškodený v miestach spojov. Taktiež uponový náter bol v jednom prípade natoľko poškodený, že styk vína s kovovým podkladom po 15 mesačnom skladovaní prejavil sa zvýšením pôvodného obsahu železa zo 7 mg/liter na 35,5 mg/liter vína. Príčinu poškodenia u obidvoch náterov môžeme vysvetliť nepresným dodržaním pokynov pre prácu s nátermi a slabším nánosom náteru na kovový podklad. Preto je potrebné prevádzaniu náterov venovať veľkú pozornosť, dodržiavať všetky technické opatrenia, previesť viac náterov, aby hrúbka bola dostatočná, náter bol kompaktný a bezpôrovity. Okrem vnútorného ochranného náteru je dôležitý vonkajší náter kovového materiálu, lebo pivničné pomery (vysoká vlhkosť, časté sírenie vína) kladú veľké požiadavky na ochranu kovu proti korózii.

K otázke životnosti uvedených náterov nemôžme sa zatiaľ vyjadriť, pretože naše dvojročné skúsenosti na tomto poli so zameraním pre vinársky priemysel nestačia na overenie životnosti náterov z umelých hmôt v kovových tankoch.

Samotné zloženie vína, organické kyseliny, alkohol atď. na uvedené nátery podstatne nepôsobia, avšak nemôžeme

povedať, že by nátery boli bez vplyvu na chuťovú a akostnú stránku vína. Náter z chlórovaného PVC sa vzhľadom na dodatočne sa uvoľňujúce rozpúšťadlá pre vinárske účele nehodi.

Už po pomerne krátkej dobe skladovania vína v týchto sudech (3–4 týždne) intenzívne vystupujú vo víne cudzie látky v chuti a vo vôni, čím sa víno znehodnocuje. Táto cudzia vôňa a príchuť jasne poukazuje na organické rozpúšťadlá používané pri príprave náteru. To bolo potvrdené u všetkých pokusov.

Náter z epoxydovej živice na chuťovú a aromatickú stránku vína nemá veľký vplyv. Víno prekvášané a skladované v uponových sudech kratší čas (5–6 mesiacov) nestráca svoj charakter a je konzumu schopné. Určité odchýlky v chuti boli pozorované po dlhšom skladovaní. Dlhší čas skladované víno v uponových sudech dostáva nepatrné fažko definovateľnú natrpkú príchuť. Toto ovplyvnenie kvality nemení charakter vína natoľko, aby víno muselo byť vyradené z konzumu.

Po stránke chemického zloženia badať určitý rozdiel v obsahu titrovateľných kyselín medzi vínami zo sudev oceľových s náterom z umelých hmôt a vínom kvaseným a skladovaným v drevených sudech. V oceľových sudech s nátermi Upon 1200 P a chlórovaného PVC je obsah titrovateľných kyselín oproti kontrolnému pokusu po 10 mesačnom uskladnení o 1–1,3 g/liter vína nižší. Rozdiely v hodnotách pH sú okolo 3–3,5. Príčinu môžeme hľadať jednak vo zvýšenej činnosti mliečnych bakterií v sudech s nátermi z umelých hmôt, ktoré sa podielajú na tzv. biologickom odbúrávaní kyselín vo víne. Môžeme však predpokladať, že zníženie celkovej acidity vína skladovaného v sude s uponovým náterom spôsobilo i dostatočne sa uvoľňujúce nezreagované tvrdidlo epoxydovej živice, ktoré má alkalickú reakciu. U iných sledovaných chemických komponentov vína nezaznamenali sme medzi jednotlivými pokusmi podstatné rozdiely.

Zamerali sme sa tiež na analytickú identifikáciu látok spôsobujúcich cudzu príchuť a arómu vo víne zo sude s náterom chlórovaného PVC a Uponu 1200 P. Vychádzali sme z toho, že tieto cudzie látky vo víne zo suda z polyvinylchloridovým náterom sú rozpúšťadla toluen, metyletylketon a pod. A vo víne zo suda s náterom Upon 1200 P nezreagované tvrdidlo dietylentriamín a vyššie polyetylenpolyamíny. Keďže tieto látky sú vo víne len v nepatrnom množstve, v stopách, bežnými kvalitatívnymi skúškami sa nám ich nepodarilo zachytiť a identifikovať. Preto sa prikročilo k mikroanalýze, t. j. k chromatografii a elektroforéze týchto vín, živice a tvrdidla. Určité výsledky v tomto smere už sú, ale tie treba ďalšími početnými pokusmi overiť a metodiku prepracovať.

#### **Výsledok pokusov s náterom chlórovaného PVC pre vinárske účele**

Polyvinylchloridové nátery nie sú vhodné ako ochranný materiál na kovové nádrže používané na kvasenie a skladovanie tak chutove a aromaticky citlivého nápoja ako je víno. Víno takto skladované dostáva príchuť po rozpúšťadlach PVC, stráca svoj charakter a nie je konzumu schopné.

#### **Výsledok pokusov s náterom Upon 1200 P**

Podľa doterajších pozorovaní môžeme tvrdiť, že vo víne kvasenom a uskladňovanom v oceľových tankoch s náterom Upon 1200 v prvých mesiacoch uskladnenia nebadat rozdiel medzi týmto vínom a kontrolným pokusom v drevenom sude, takže môžeme hovoriť o víne skoro rovnocennej kvality. Optimálna doba skladovania v týchto sudech je 5–6 mesiacov. Po tejto dobe začína znatelný pokles

kyselin a vystupuje natrpklá príchut. Celkove nie je víno tak živé a harmonické ako z dreveného suda. Víno môžeme však označiť za konzumu schopné i po dlhšom skladovaní.

To sú zatiaľ výsledky kvasenia a skladovania vína v nádržiach malých rozmerov (200 l). Množstvo vína pripadajúce na jednotku povrchu náteru je príliš malé, je tu značný styk vína s náterom, podmienky sú predimenzované, čo je v neprospechu náteru. V našich pokusoch na 1 m<sup>2</sup> plochy náteru pripadol 1 hl vína. Nátery vo väčších nádržiach snáď ani natolko nebudú ovplyvňovať skladované víno ako to bolo v našom prípade. S touto otázkou sa budeme ďalej zaoberať, pretože Malokarpátske vinárske závody v Bratislave na podklade zlepšovacieho návrhu Pokusného pracoviska Malokarpátskych vinárskych závodov v Modre a vyriešeného výskumného úkolu vo Výskumnom ústavе potravinárskeho priemyslu v Bratislave prikročili k prevádzaniu náterov Uponom 1200 P na väčší počet oceľových 180 hl tankov.)

1. Pozn. red.: Srovnávaní pokusov by mělo být na betonové cisterně vyložené sklem. Srovnávaní porésním sudem nemůže dát správný obrázek.

### Záver

Polyvinylchloridové nátery nie sú vhodné pre nádrže na kvasenie a skladovanie tak chutove a aromaticky citlivého nápoja ako je víno.

Nátery z epoxydovej živicé Upon 1200 P možno vo vinárstve používať len vtedy, ak nátery na kovové tanky budú prevedené odborne a s použitím kvalitného materiálu. Tieto tanky budú slúžiť len na krátkodobé skladovanie konzumného vína bežnej akosti. Vino v týchto tankoch je treba sledovať po chutovej a analytickej stránke, zvlášť obsah železa, či nenastalo behom skladovania poškodenie a odlupovanie náteru.

### Literatura

- [1] I. FRANTA a F. GRUNDEL: Polyvinylchlorid, Praha 1953
- [2] V. SUPLER, M. LIDARIK: Chemie a vlastnosti epoxidových pryskyřic. Synthetické pryskyřice 4, (1954) 1-33.
- [3] M. LIDARIK: Aplikace epoxidových pryskyřic. Synthetické pryskyřice 3 (1953) 1-21.
- [4] Epoxidové pryskyřice v potravinářském průmyslu. Rešerš 95, březen 1955, Výzkumný ústav potravinářské technologie, Praha.

### Выводы

Поливинилхлоридные покрытия не являются по своему качеству соответствующим материалом для чанов предназначенных для брожения или хранения вина, тонкий аромат и вкус которого могут легко пострадать.

Покрытия из эпоксидного битума УПОН 1200 можно считать с точки зрения требований виноделия удовлетворительными, однако лишь под условием применения весьма качественного материала и надлежащей технологии. Чаны и сосуды с такими покрытиями следует применять исключительно для кратковременного хранения вин средних сортов. Рекомендуется при этом наблюдать за состоянием вина, контролировать его вкус и анализировать пробы, обращая особое внимание на содержание железа, как индикатора возможного повреждения покрытия и обнажения металла.

### Zusammenfassung

Anstriche mit Polyvinylchlorid eignen sich nicht für Gefässer zur Gärung und Lagerung eines aromatisch empfindlichen Getränkes wie es der Wein ist.

Anstriche mit dem Epoxyd-Erdharz Upon 1200 P können im Weinbau nur dann verwendet werden, wenn die Anstriche der Metalltanks fachmännisch mit Benutzung von Qualitätsmaterial durchgeführt werden. Diese Tanks werden nur zur kurzfristigen Lagerung der Konsumweine geläufiger Qualität verwendet. Der Wein in diesen Tanks muss was den Geschmack anbelangt sowie auch analytisch verfolgt werden; besonders soll sein Eisengehalt geprüft werden, und weiter, ob während der Lagerung der Anstrich nicht beschädigt oder abgeschält worden ist.