

Oxydačně redukční potenciál a biologická trvanlivost piva

JAROSLAV HUMMEL.

výzkumná laboratoř Prazdroje, Plzeň

663.41:541.134.5

Trvanlivost pív bývá snižována předčasným vznikem kvasničných sedimentů, jejichž původ je ve zvýšeném stupni provzdušnění. Rozmnožování mikroorganismů závisí na redox-potenciálu prostředí. Různý stupeň provzdušnění lze prokázat množstvím rozpustěného kyslíku v pívě a jeho hodnotami rH.

Vliv rH na pivo studovalo mnoho autorů. De Clerck [1] sledoval rH piv za použití redox-indikátorů, které změni barvu při dosažení určitého redox-potenciálu v prostředí. Mendlik [2] zjistil potenciometricky za použití ferrikyanidu, že pivo v rozmezí rH 10 až 18 je velmi citlivé na minimální oxydaci a nemá téměř žádné „tlumení“ proti této citlivosti. Hartong [3] se snažil vyjádřit vztah mezi rychlostí redukce roztoku 2,6-dichlorfenol-indofenolu a rH. Metodiku Hartongovu později modifikoval Gray a Stone [4] a způsob proměření oxydace v pivu se rozšířil jako indikátorová časová zkouška (ITT).

Raible [5, 6] potvrdil, že rH piva zbaveného vzduchu se blíží hraniční hodnotě 9. Tato hodnota závisí na vnějších faktorech (na př. teplotě) a vnitřních faktorech (pH, oxydačním stupni a pravděpodobně i katalytickým vlivu). Rychlost přiblížení se hodnoty rH k číslu 9 závisí na teplotě.

Zatím se nepodařilo vyjádřit proporcionalitu mezi r_H a množstvím kyslíku a při studování vlivu provzdušnění je třeba stanovit každý z faktorů zvlášť. Při průzkumu mladín PRAZDROJE různě provzdušněných se ukázalo, že bude dokonce třeba prověřit i metodu Graye a Stoneho, jelikož výsledky měření neprokázaly, že indikátor není citlivý na přítomný vzdušný kyslík (jak američtí autoři pro zkoušku ITT uvedli), nýbrž jen na stav po reakci. Proto jsem k sledování vlivu redox-potenciálu na biologickou trvanlivost použil měření potenciometrického.

Znak rH zavedl W. M. Clark pro fyzikálně chemické posouzení intenzity redox-soustavy kapalin:

$$rH = \log \frac{1}{p_{H_2}} = -\log p_{H_2}$$

Redukční síly roztoku lze totiž vyjádřit porovnáním s parciálním tlakem vodíku, který je v rovnováze s látkou působící redukčně. Slabý tlak vodíku značí vysoký oxidační potenciál, silný tlak vodíku vysoký redukční potenciál. Výraz rH představuje negativní logaritmus tlaku vodíku. Autor se původně domníval, že jeho číselným výrazem bude dána hodnota charakterisující redox-systém nezávisle na pH . Návrh předpokládá, že redox-potenciál se mění s pH podle stejného zákona jako potenciál vodíkové elektrody. Změny pH působí na

různé redox-systémy různě. Je proto zřejmé, že rH nemá význam všeobecný, nýbrž jen pro tu kterou redox-soustavu. Měření rH se však udrželo v biochemii, chemii kvasné i pivovarské, zejména proto, že pH měřených kapalin leží v poměrně úzkém málo kolísavém rozsahu [7].

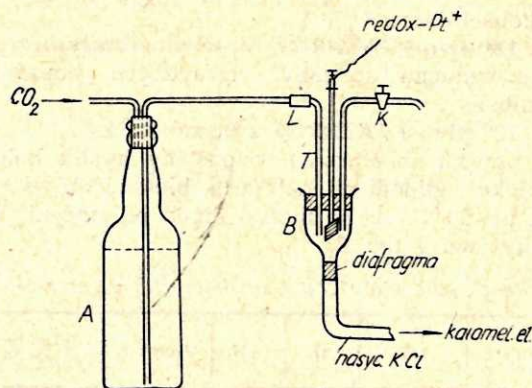
Pokusná část

Proměřovalo se rH našich piv a zjišťovalo, zda potenciometrická metoda je vhodná k hodnocení jakosti piva podle stupně provzdušnění. Sledovalo se:

1. rH vzorků pív bráných bez přístupu vzduchu ze zásobníku, pív z provozních stáček a ze zkoušek trvanlivosti;
2. rH u dvou partií lahvových pív s různým stupněm provzdušnění. Kyslík se stanovil kolorimetricky za použití indigodisulfonátu jako redox-indikátoru [8, 9]. U souběžných vzorků stanovena biologická trvanlivost.

Metodika

Z provozu bylo třeba zkoušet pivo lahvové i pivo ze zásobníků, brané bez přístupu vzduchu do



Přístroj k měření rH

lahví opatřených dvojité vrtanou zátkou s kratší a delší trubičkou (obr.). Láhev A se předplnila vodou a voda vytěsnila pivo při odebírání vzorku v provozu. Stejně se postupovalo v laboratoři, kde láhev A se zapojila na měřicí nádobku B. Chladné pivo (3 až 4°C) se potom přetlačilo kysličníkem uhličitým z láhve A do nádoby B, rovněž vodou naplněné, kohout K byl otevřen. Když se přetlačilo asi desetkrát tolik piva, co obsahuje nádobka B (asi 25 ml), kohout K se uzavřel a trubička T v místě L přerušila.

Během měření rH teplota piva stoupla a uvolněný CO_2 se hromadil pod zátkou, t. j. nad hladinou piva. Uvolněním plynů (CO_2 + vzduch) část piva přešla trubičkou T z nádoby ven. Měřilo se do ustálení potenciálu při 20 °C.

Redox-potenciál měřen na ionoskopu typu FRA-ZA. Na stupnici odčítány milivoly při 20 °C, odpovídající elektromotorické síle systému:

$\text{Hg} \mid \text{Hg}_2 \text{Cl}_2 \mid \text{nasycený KCl} \mid \text{nasycený KCl} \mid \text{redox Pt}^+$

Výpočet redox-potenciálu [6]:

$$E_{\text{redox}} = \text{EMS} - E_{\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2 \text{ nasycený}}$$

$$E_{\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2 20^\circ\text{C}} = -248 \text{ mV}$$

$$E_{\text{redox}} = \frac{0,0581}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{\text{pH}_2}$$

$$E_{\text{redox}} = 0,0581 \log [\text{H}^+] - \frac{0,0581}{2} \log \text{pH}_2$$

$$-\log \text{pH}_2 = \frac{E_{\text{redox}} + 0,0581 \text{ pH}}{0,0295} = \text{rH}$$

Vliv stáří piva a stáčení na redox-potenciál. rH měřeno u 12° a 7° plzeňských piv s těmito výsledky:

Redox-potenciál piv z běžné výroby a ze zkoušek trvanlivosti vzorkovaných bez přístupu vzduchu									
Vzorky	I.			II.			III.		
	mV	rH	pH	mV	rH	pH	mV	rH	pH
a)	— 111	13,6	4,45	— 132	12,8	4,43	— 114	13,4	4,45
b)	+ 48	19,6	4,52	+ 50	19,8	4,54	+ 47	19,4	4,56
c)	+ 76	20,1	4,42	+ 54	19,4	4,40	+ 51	19,4	4,41
d)	— 81	14,8	4,42	— 100	13,1	4,42	— 109	13,4	4,40
e)	— 114	13,2	4,40	— 109	13,4	4,40	— 109	13,4	4,40

a) Vzorky 12° piva brané bez přístupu vzduchu do lahví upravených zátkou a trubičkami — b) Vzorky 7° piva od automatického plniče lahvovery G — c) Vzorky 12° piva od automatického plniče lahvovery P — d) Vzorky 7° piva od automatického plniče G; 5 až 8 denní z trvanlivostní zkoušky — e) Vzorky 12° piva od automatického plniče P; 11 až 14 denní z trvanlivostní zkoušky.

Tabulka 1

U vzorků (tab. 1) se stanovil rozpuštěný kyslík kolorimetricky indigodisulfonátem a biologická trvanlivost při 20 °C. rH se měřilo ihned po stočení. Výsledky jsou v tab. 2.

Zkoušelo se:

a) 12° pivo PRAZDROJ. Vzorky se braly bez přístupu vzduchu do lahví upravených popsáním způsobem.

b) 12° pivo PRAZDROJ z běžné stáčky.

U vzorků se stanovil rozpuštěný kyslík kolorimetricky indigodisulfonátem a biologická trvanlivost při 20 °C. rH se měřilo ihned po stočení. Výsledky jsou v tab. 2.

Redox-potenciál 12° piv a biologická trvanlivost

Vzorek č.	mV	rH	pH	Vzorek č.	Trvanlivost dnů při 20 °C
a) 1	— 93	14,3	4,45	6	20
2	— 95	14,1	4,45	7	19
3	— 98	15,2	4,48	8	19
4	— 110	13,7	4,45	9	20
5	— 91	14,5	4,43	10	20
b) 11	+ 51	19,8	4,44	16	11
12	+ 85	20,5	4,44	17	10
13	+ 90	20,8	4,42	18	9
14	+ 59	19,4	4,42	19	10
15	+ 85	20,5	4,43	20	11

Rozpuštěný kyslík kolorimetricky:
a) $\text{O}_2 = 0,1 - 0,4 \text{ mg/l}$
b) $\text{O}_2 = 3,8 - 5,4 \text{ mg/l}$

Tabulka 2

Z výsledků měření je patrné, že rozdíly v rH způsobuje vzdušný kyslík (tab. 1 a 2). 12° pivo stáčené laboratorně bez přístupu vzduchu ze zásobníku plniče sudů se vyznačovalo nízkými hodnotami rH = 12,8 až 13,6. Mnohem vyšší bylo rH piv plněných automatickými plniči (tab. 1, vzorky b, c; tab. 2, vzorky b, č. 11—15). Zde bylo rH = 19 až 20. Vzorky piv s biologickým sedimentem (tab. 1, vzorky d, e) měly po zkoušce trvanlivosti rH jen nízké, v oblasti 13 až 14.

Je zřejmé, že mezi redox-potenciály — s trvanlivostí na jedné straně a způsobem stáčení piva na druhé straně — jsou rozdíly velmi výrazné a dokazují, že stáčení piva bez přístupu vzduchu zvýšilo biologickou trvanlivost průměrně z 10 dnů na 20 dnů při 20 °C u 12° PRAZDROJE. Na tyto rozdíly neměla vliv biologická čistota vzduchu použitého při běžném stáčení, protože, jak kontrolní zkoušky ukázaly, byl prakticky sterilní.

Posouzení metodiky potenciometrického měření redox-potenciálu

Potenciometrickému měření redox-potenciálu v pivu vytýkají někteří autoři [4] tyto nedostatky:

1. Reakce v pivu nejsou reversibilní a pivo se mění vznikem oxidačních sedimentů.

2. Látky působící v pivě oxidačně nebo redukčně jsou neznámé a jejich koncentrace je nízká, takže systém je málo „tlumen“.

3. Reakce součástí piva s kyslíkem jsou pomalé.

4. Měření rH piva je pro praxi zdlouhavé.

Z mých zkoušek je však patrné, že pokud pivo

obsahovalo málo kyslíku (na př. tab. 2., vzorky a, č. 1 až 5), stačil CO_2 z piva kyslík v měřicí nádobce vytěsnit na nízké hodnoty $\text{rH} = 13,7$ až $15,2$. Jestliže pivo obsahovalo více kyslíku (na př. tab. 2, vzorky b, č. 11 až 15), zůstal zbytek kyslíku v pivu a potenciál se ustavil na vyšších hodnotách $\text{rH} = 19,4$ až $20,8$. Byly tedy stanoveny relativní hodnoty rH odpovídající rovnovážnému stavu plynů a piva při 20°C a normálnímu tlaku. Jelikož se potenciály ustavily spolehlivě vždy za 10 až 20 minut, jakmile pivo dosáhlo teploty 20°C , pokládám metodiku potenciometrickou za velmi spolehlivou a v každém případě přesnější než měření rH redox-indikátory.

Kvasničné zákaly

Z měření rH piv ze zkoušek trvanlivosti (tab. 1, vzorky d, e) je patrné, že během doby, po kterou jsou vzorky v klidu uloženy při zkoušce na biologickou trvanlivost, pivo a kvasinky, pokud jsou ve filtrovaném pivu přítomny, kyslík spotřebují, takže rH starších vzorků piv s kvasničnými sedimenty je vždy nízké. Pozoroval jsem, že kvasnice se rozmnožily i v pivu prokvašeném na dosažitelný stupeň prokvašení, jestliže bylo rH piva vysoké.

Při rH 15 až 20 rozmnožují se kvasničné buňky velmi dobře, avšak je-li rH piva kolem 13, pak se jejich růst podstatně zmírní. V pivu braném asepticky a bez přístupu vzduchu ze sudu ve sklepě, t. j. v dokvašujícím pivu nefiltrovaném, nalezneme jen nízké rH a kvasinky se v něm rozmnožují jen velmi zvolna. Tyto zkoušky potvrzují i význam kroužkování piva. Přísadou mladých buněk kvasničných a regulací teploty se snižuje obsah kyslíku v pivu.

Využití poznatků v praxi

Byly provedeny zkoušky na improvizovaných zařízeních úpravných, při nichž se pivo filtrovalo Seitzovým filtrem do sudů sterilovaných podle Seitze, z nichž se zbytkový SO_2 co nejdokonaleji vytěsnil kysličníkem uhličitým. Pivo se stáčelo pod ochranou kysličníku uhličitého do sudů a zkoušelo na biologickou trvanlivost. Piva kombinovaně stabilisovaná sterilační filtrací a plněním bez přístupu vzduchu se vyznačovala neomezenou biologickou trvanlivostí.

Závěr

Elektrometricky se měřil redox-potenciál piv převedených bez přístupu vzduchu ze vzorkovacích lahví do upravené měřicí nádoby s platínovou elektrodou. Potenciál rovnovážného stavu plynů a piva se určoval při 20°C za normálního tlaku.

rH stanovené za podmínek pokusů bylo v relativním vztahu ke kyslíku v pivě původním, jelikož u piv s nízkým obsahem rozpuštěného kyslíku se redox-potenciál ustavil vždy na nízkém rH a naopak. Piva s nízkým rH se po stočení vyznačovala podstatně zvýšenou biologickou trvanlivostí.

V praxi se osvědčil postup, při němž se pivo filtrované metodou podle Seitze stáčelo do sudů bez přístupu vzduchu. Touto úpravou byla získána piva s neomezenou biologickou trvanlivostí.

Literatura:

- [1] DE CLERCK J.: Wo. f. Br. 51 (1934) 213 a 378.
- [2] MENDELIK F.: Wo. f. Br. 51 (1934) 305.
- [3] HARTONG B. D.: Wo. f. Br. 51 (1934) 409.
- [4] GRAY Ph., STONE I.: Wallerstein Lab. Comm. (1939) 5.
- [5] RAIBLE K.: Brauwiss. 8 (1955) 122.
- [6] RAIBLE K.: Brauwiss. 9 (1956) 8.
- [7] ČÚTA F.: Příručka pro cvičení ve spec. metodách analytických. SPICH (1947).
- [8] ROTSCCHILD H., STONE I.: Journ. Inst. Brewing, 44 (1938) 425.
- [9] HUMMEL J.: Průmysl potravin 5 (1954) 268.