

V pivovarském průmyslu, tak jako v každém potravinářském odvětví, má velký význam čistota k zachování kvality výrobku.

Mytím se rozumí odstranění anorganických i organických usazenin z provozního zařízení a především z transportních obalů lahví nebo sudů, v nichž se mají současně zničit také živé mikroorganismy.

Mycí prostředek na pивní láhve soustřeďuje chemické a fyzikální účinky ve formě alkálií a tepla. Mycí a dezinfekční účinek je závislý v první řadě na disociačním stupni používaného prostředku [1]. Alkálie, které mají vysoký disociační stupeň, mají i vysoký baktericidní účinek. Na základě disociačního stupně z řady alkalických roztoků: KOH, NaOH, LiOH, NH₄OH, má KOH nejvyšší účinek, vzhledem k svému nejvyššímu disociačnímu stupni.

V zásadě lze základní požadavky na vlastnosti mycích prostředků na láhve definovat takto:

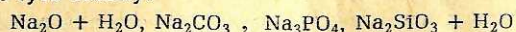
1. dobrá rozpustnost mycího prostředku ve vodě,
2. účinné ničení mikroorganismů,
3. dokonalé odstraňování anorganických i organických nečistot ulpělých v láhvi,

4. dobrá odmočitelnost etiket a hliníkových fólií se současným odstraňováním zbytků lepidel,
5. zajištění lesklého povrchu vymytých lahví,
6. vysoká účinnost prostředku při dlouhodobém používání v mycí lázni,
7. emulgační schopnost na odstraňování zbytků mastných látek a olejů,
8. nepatrná korozivnost vnitřních zařízení myček.

Složení mycích prostředků

Ve snaze zajistit všechny uvedené předpoklady, vyrábějí se mycí prostředky obsahující směsi látek, které se svými vlastnostmi vzájemně doplňují.

Mycí prostředky, používané v pivovarském průmyslu ČSSR pod názvem alkony, obsahující v zásadě tyto složky:



Lou h s o d n ý je nejsilnější alkalickou složkou mycího prostředku a tudíž nositelem nejvyššího mycího a sterilačního účinku. Používá-li se samotně louhových roztoků, nastává koroze myček a na lahvích se tvoří matové filmy.

Uhličitan sodný přidáný k louhu sodnému mírní korozivní účinek a odstraňuje možnost tvorby matových filmů na povrchu lahví.

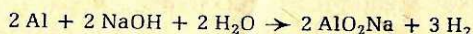
Fosforečnany jsou velmi důležitou součástí mycích roztoků a po metakřemičitanu sodném ve významu druhou složkou, která je nositelem emulgačních vlastností mycích roztoků. Přítomnost fosforečnanu má velký význam při odstraňování etiket a celkovém zvýšení čistícího účinku a zamezuje tvorbě nerozpustných nánosů v nádržích myček. Fosforečnany zmírňují také korozivní účinek louhových podílů mycích prostředků.

Křemičitany mají v první řadě značný anti-korozivní účinek. Vyznačují se silnou emulgační schopností. Zabraňují pění mycích roztoků, které obsahují zbytky lepidel, etiket a piva. Křemičitany brání tvorbě usazenin tím, že vznikají rozpustné křemičité sloučeniny vlivem vzájemných reakcí mezi křemičitany, pocházejícími z mycího prostředku a nerozpustnými hlinitými solemi, vzniklými uvolňováním z etiket s fóliemi nebo samotných fólií.

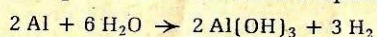
Odstraňování hliníkových fólií u vratných lahví bývá často velmi problematické a stává se, že při nedostatečné funkci a účinku mycích roztoků se musí fólie odstraňovat ručně z lahví až po východu z myčky.

Teorii odstranění hliníkových fólií lze stručně shrnout takto [2]:

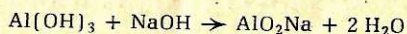
Louh sodný mění hliník v rozpustný aluminát podle reakce:



Tato reakce probíhá v několika etapách



V alkalickém prostředí hydroxyd hlinitý přechází v anion alkalické báze soli.



Z rovnice lze odvodit, že na rozpuštění hliníku je zapotřebí na 27 g Al 40 g NaOH. Hlinitan sodný je rozpustný jen ve vysoce alkalickém prostředí



Jak již bylo uvedeno, křemičité sloučeniny obsažené v mycích lázních, brání vzniku nerozpustných sodnohlinitých sloučenin.

Ze stručného přehledu vlastností jednotlivých látek obsažených v alkonech je patrné, že pro celkový efekt účinnosti, zvláště v pivovarech, kde se láhve myjí s etiketami a fóliemi, je lépe používat prostředků více složkových než samotný louh sodný.

Koncentrace mycích prostředků v pivovarských se upravuje podle druhu a výkonnosti myček v rozmezí od 0,5 až 3 %, a to tak, aby po posledním výstřiku lahví čistou vodou nezůstávaly v transportním obalu zbytky louhových roztoků.

Kontrola mycích roztoků se v pivovarském průmyslu často zanedbává a dávky mycích prostředků se určují zkusmo podle vzhledu mycího roztoku a praktické čistoty lahví, vycházejících z myček.

V závodech, kde je snaha o plynulý proces mytí a zachování základní čistoty lahví před stáčením, k zajištění předpokladu odpovídající biologické trvanlivosti pív, se mycí roztoky kontrolují laboratorně.

Analytické metody pro kontrolu mycích prostředků

V roce 1955 byla M. Kahlerem [3] publikována rychlá metoda kontroly na základě barevného pře-

chodu acidobazického indikátoru při přidání zkoušeného roztoku do kalibrované zkumavky. Kalibrace zkumavky je uzpůsobena tak, aby barevná změna u určité rysky přímo odpovídala kilogramům použitého mycího prostředku, které je nutno přidat, aby mycí roztok nabyl původní koncentrace.

Tento způsob se u nás neujal, protože používáme směsi mycích prostředků v lázních a museli bychom objednávat indikátor ve VÚPS v Praze. Tím, že při vyčerpání indikátoru, popř. snížení účinnosti během uskladnění, nebylo možno v období nutné potřeby připravit vlastními silami směsi indikátorů a provést operativní měření, byli jsme odkázáni na dodání nové zásilky indikátorů.

Rychlá orientační metoda založená na titraci mycího roztoku 0,1 N kyselinou solnou na fenoftalein [4] byla publikována v Kvasném průmyslu v roce 1960.

Princip metody

Podle spotřeby kyseliny solné (na ose úseček) se vyčte na sestrojeném grafu odpovídající koncentrace mycího roztoku v procentech (na pořadnici) a současně na základě známého užitečného obsahu nádrže myčky i množství mycího prostředku v kg. Dopotčítáním se určí potřebné množství alkonu v kg, který je nutno dodat, aby lázeň měla předepsanou původní koncentraci mycího roztoku.

Tato metoda je již vlastním principem titrace na fenofateleín zatížena jistou chybou a v případě používání směsi alkonu a louhu sodného, neumožňuje odlišit potřebný podíl alkonu a louhu k zesílení na původní koncentraci.

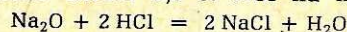
V našem národním podniku se osvědčily mycí lázně na láhve připravené kombinací alkonu A se šupinovým hydroxydem sodným v tomto poměru: 75 % celkové dávky z dané koncentrace alkonu A a 25 % louhu sodného.

Vzhledem k neustálému chodu myček při třísměnném provozu, kontrola koncentrace mycích louhů se stala nevyhnutelnou, zvláště při mytí lahví vrácených od spotřebitelů ve značně znečištěném stavu, kdy se lázně v provozu rychle vyčerpávají.

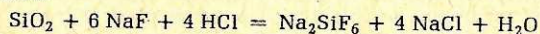
Proto byla v našich laboratořích vypracována jednoduchá metoda pro kontrolní účely.

Princip metody

Metoda spočívá ve stanovení celkového obsahu louhu sodného titrací 1,0 N HCl na metylčerveně:



a po přidání 5 g NaF se stanoví podíl vázaného SiO_2 po odbarvení druhou titrací ve stejné baňce podle reakce:



Za předpokladu, že normy výroby udávají standardní obsah SiO_2 13 až 15 % a 21 % Na_2O v prostředku alkon A, provedli jsme propočty tabulek, obsahující tyto údaje: spotřeba v ml 1,0 N HCl a jim odpovídající obsah SiO_2 v kg/hl mycího roztoku a z toho odvozené množství alkonu A v kg/hl, celkový Na_2O v kg/hl a Na_2O v kg/hl, odpovídající příslušnému množství alkonu A.

Popis metody

100 ml zkoušeného mycího roztoku po vytemperování na 20 °C se titruje 1,0 N roztokem kyseliny solné na metylčerveně do slabě růžového zabarvení a určí se první spotřeba v ml 1,0 N HCl. Do téže baňky se přidá 5 g NaF a dobře promíchá. Po odbarvení roztoku se přidává další 1,0 N HCl až do vzniku trvalého růžového zabarvení. Získá se druhá spotřeba v ml 1,0 N HCl.

Před vlastním stanovením je nutné zjistit alkalitu používaného NaF a odečíst ji od druhé spotřeby. Alkalita NaF se stanoví v 5 g NaF, rozpuštěného v destilované vodě titrací 1,0 N roztokem kyseliny solné na metylčerveně.

K urychlení výpočtu potřebného dodávkování mycího prostředku byly sestaveny tabulky, jak již bylo uvedeno.

Příklad výpočtu stanovení

Předepsaná koncentrace mycího roztoku 1 % [75 % alkonu A a 25 % NaOH] 1 % ve složení 0,75 kg/hl alkonu A a 0,25 kg/hl NaOH.

Spotřeba 1,0 N HCl při první titraci 9,0 ml

Spotřeba 1,0 N HCl po přidání NaF 6,0 ml

(Tabulky byly propočítány pro spotřebu 1,0 N HCl od 1 ml do 35 ml po 2 desetinných. V tabulce 1 je uveden jen výtah pro zařazení našeho příkladu.)

Tabulka 1

ml 1,0 N HCl	SiO ₂ kg/hl	Alkon A kg/hl	Na OH kg/hl*	Celkový NaOH/hl
1	0,01526	0,1024	0,04	0,0204
2	0,03053	0,20353	0,080	0,0407
3	0,04579	0,3050	0,120	0,0610
4	0,0610	0,4106	0,160	0,0821
5	0,0832	0,5420	0,200	0,1084
6	0,0915	0,6106	0,240	0,1221
7	0,10685	0,7123	0,280	0,1424
8	0,1221	0,8141	0,320	0,1628
9	0,1373	0,9159	0,360	0,1831
10	0,1526	0,0176	0,400	0,2035
11	0,1679	1,119	0,440	0,223
12	0,1830	1,221	0,480	0,244
13	0,190	1,320	0,52	0,260
14	0,213	1,424	0,560	0,284
15	0,228	1,526	0,600	0,305

*] Rezultující jako součást alkonu A

V tabulce 1 se odečtou příslušné hodnoty obsahu jednotlivých látek v mycím roztoku.

Spotřeba první titrace 9 ml 1,0 N HCl odpovídá celkovému obsahu NaOH 0,36 kg/hl. Spotřeba druhé

titrace 6,0 ml odpovídá celkovému alkonu A 0,61 kg/hl a 0,12 kg/hl NaOH.

K zajištění 1 % koncentrace roztoku o složení 0,75 kg/hl alkonu A a 0,25 kg NaOH šupinového je nutné dodat na 1 hl mycího roztoku 0,75—0,61 = 0,14 kg alkonu A a 0,25—0,24 = 0,01 kg/hl šupinového NaOH.

(Celkový obsah v zkoušeném roztoku 0,36 kg NaOH/hl, z toho 0,12 kg/hl je podíl NaOH připadající na přítomný alkon A a zbytek na šupinový louh, tj. 0,24 kg/hl.)

Těto metody se používá v laboratořích našich závodů již 6 let a výsledky, dosažené při doplňování mycích van na základě určených dávek, jsou velmi dobré. Místo tabulek bylo by možné použít i grafického znázornění.

Závěr

Ve stručnosti byly definovány vlastnosti jednotlivých složek alkalických mycích prostředků. Byly uvedeny analytické metody pro kontrolu mycích roztoků, publikované v časopisu Kvasný průmysl. Byla popsána jednoduchá titrační metoda na stanovení procentického podílu složek mycího roztoku (kombinace alkonu A + NaOH) vypracovaná a používaná v laboratořích Plzeňských pivovarů, n. p., Plzeň. Princip metody spočívá v dvoustupňové titraci zkoušeného mycího roztoku 1,0 N HCl na metylčerveně před přidáním a po přidání fluoridu sodného za použití tabulek, vycházejících ze základního složení alkalického prostředku alkonu A.

Literatura

- [1] Stadler-Zeller: Die Flaschen- und Dosenfüllerei K. G. Lohse, Frankfurt am Main, 1958, str. 41.
- [2] Siernicki A., Desbruxelles J., Herman F., Lefebvre J. Brauwelt 103, 233 (1963).
- [3] Kahler M.: Kvasný průmysl 1, 18 (1955).
- [4] Dočekalová M., Kadečka L.: Kvasný průmysl 6, 139 (1960).

Došlo do redakce 6. 11. 1963.

АНАЛИЗ МОЮЩИХ РАСТВОРОВ

В статье рассматривается титрационный метод определения содержания составляющих в щелочном моющем средстве (комбинация раствора детергента АЛКОН А и NaOH), разработанный в лаборатории пивоваренного завода в г. Пльзень. В первой фазе двухступенчатой титрации определяется расход, 1,0 н HCl при применении метилового красного без дальнейших химикатов, во второй фазе титрация повторяется, однако с добавкой фтористого натрия. Расшифровку результатов титрации облегчает таблица, устраняющая необходимость расчетов.

KONTROLLE DER REINIGUNGSLÖSUNG

In dem Artikel wird eine Titrationsmethode zur Feststellung des prozentuellen Anteils der Bestandteile eines alkalischen Reinigungsmittels (Kombination von Alkon A mit NaOH) angeführt. Die Methode wurde in den Laboratorien der Pilsener Brauereien ausgearbeitet. Bei der zweistufigen Titration wird der Verbrauch von 1,0 N HCl auf Methylrot zuerst direkt, dann nach Zugabe von Natriumfluorid ermittelt. Statt der Berechnungen kann man auch eine Tabelle, die aus der Grundzusammensetzung des Alkon A abgeleitet wurde benutzen.

CHECKING DETERGENT SOLUTIONS

The article deals with the application of titration to the determination of percentage of components present in solutions containing detergents (Alkon A) and NaOH. The described method has been elaborated in the laboratories of the Plzeň breweries. In the first stage of the two-stage analysis methyl red is titrated with 1.0 N HCl, in the second stage the titration is repeated with sodium fluoride added. Comprehensive tables for various compositions of ALKON A facilitate evaluation of analyses eliminating any calculations.