

Filtračně stabilizační úpravy piva se speciální aplikací širokoporézního silikagelu

663.444.4 661.183.7

Dr. Ing. J. HUMMEL, CSc. - Ing. J. ŠAVEL

Do redakce došlo 27. června 1973

Úvod

V současné době jsou známy zkušenosti s aplikací silikagelu při koloidní stabilizaci piva [1]. Tento adsorpční prostředek se může dávkovat do potrubí před křemelinovým filtrem, popř. přímo s křemelinou z dávkovače křemelinového filtru anebo se může přidat do ležáckého tanku, v němž se po rozptýlení a doplnění pivem zfiltruje. Kromě toho lze při dávkování 50–70 g/hl silikagelu po odfiltrování přidat do zfiltrovaného piva ještě nízkou dávku proteolytického přípravku (2 až 3 g/hl).

V této práci se sledovala možnost provozního uplatnění některých nových poznatků, zejména z úseku působení proteolytického přípravku na bázi papainu ve vrstvě pórovité látky o velkém povrchu [2]. Pokusy se ověřovala možnost kontaktního použití enzymového přípravku a silikagelu v dávkovači křemelinového filtru, tj. dávkování této ve vodě homogenně rozptýlené směsi, do piva. Dále se sledovala stabilizace piva předem naplavenou filtrační vrstvou obsahující směs křemelin, silikagelu a nerozpustného podílu enzymového přípravku, tj. vrstvou adsorpčně již z větší části vyčerpanou.

Experimentální část

Širokoporézní silikagel A byl upraven mletím v Keramických závodech, n. p. — Výzkumně vývojová základna Michalovce [3]. Pro zkoušky se použilo výrobku s vysokou prostupností. Jeho filtrační a stabilizační vlastnosti odpovídaly požadavkům kladeným na tyto prostředky v zahraničí [4].

Tabulka 1

Sítový rozbor a prostupnost silikagelu A

částečky v mm	%	postupnost l/min. m ²	
pod — 0,04	24,0	bez přísady křemelin	235
0,04 — 0,06	8,6	ve směsi s křemelinou	
0,06 — 0,09	13,6	Hyflo-Super-Cel 1:1	464
0,09 — 0,20	31,0		
0,20 — 0,50	21,4		
nad — 0,50			

Jako srovnávacího silikagelu se použilo širokoporézního silikagelu B zahraniční provenience. Rozbory obou silikagelů uvádějí tabulky 1 a 2.

Tabulka 2

Sítový rozbor a prostupnost silikagelu B

částečky v mm	%	prostupnost l/min. m ²	
pod — 0,04	72,1	bez přísady křemelin	43
0,04 — 0,06	14,3	ve směsi s křemelinou	
0,06 — 0,09	6,4	Hyflo-Super-Cel 3:1	198
0,09 — 0,20	5,2		
0,20 — 0,50	2,0		
nad — 0,50			

Enzymový přípravek C obsahoval rostlinný proteolytický enzym papain.

Z řady předběžných laboratorních pokusů, které předcházely provozním zkouškám, popisujeme pouze základní pokus s použitím silikagelu A, silikagelu B a s přísadou enzymového přípravku C ve dvou alternativách (celkem 4 úpravy).

I. V 25 ml vody se postupně rozptýlil silikagel A (2 % hm.), křemelina HSC (2 % hm.), enzymový přípravek C (0,08 % hm.) a vše se mírně míchalo po dobu 1 hodiny. Poté se směs promíchala s dvacetinásobným objemem 12° piva (celkový obsah dusíku 63 mg/100 ml) a zakroužkovala 3 % hustých kvasnic. Dávkování odpovídalo 100 g/hl silikagelu A, 100 g/hl křemelinu HSC a 3,5 g/hl enzymového přípravku C. Za 4 dny při 20 °C se směs zfiltrovala skládaným filtrem.

II. Postup jako u I, avšak místo silikagelu A se použilo zahraničního silikagelu B.

III. V pivo stejného druhu se rozptýlil silikagel A (100 g/hl), křemelina HSC (100 g/hl) a směs se 1 hodinu ponechala v klidu. Po filtraci se filtrát upravil 3,5 g/hl enzymového přípravku C, pivo se zakroužkovalo a po 4 dnech při 20 °C zfiltrovalo.

IV. Postup jako u III, avšak místo silikagelu A se použil zahraniční silikagel B.

Neupravené srovnávací pivo mělo sulfátový test 1,6 ml/10 ml, pivo z úpravy I — 3,6; II — 3,7; III — 3,8; IV — 3,8 ml/10 ml. Sulfátové testy byly tedy řádově na stejné úrovni a kolísaly pouze v mezích přesnosti stanovení.

Všechny vzorky 12° piv se filtrovaly filtrem Gasquet do 90hl tanků při dávkování směsi křemelin Hyflo Super Cel (HSC) a Filter Cel (FC) v poměru 3 : 1 s průměrnou spotřebou 60 g/hl směsi. Po dofiltraci deskovým filtrem

se pivo plnilo do 0,5 l lahvi a pasterovalo v tunelovém sprchovém pastéru. U všech uvedených zkoušek se přidávala do lahvárenských tanků kyselina askorbová v množství 2 g/hl.

Čiřost a koloidní stálost piv se hodnotila podle Bašarové a Kahlera [5]. Sulfátové testy se kromě vizuálního srovnávacího způsobu stanovily přístrojem značky Kovo, Vlašim, měřením světelné absorpce. Měřila se intenzita zákalu po 15 minutách od přidávku 37,5 ml nasyceného roztoku síranu amonného ke 100 ml piva proti slepému pokusu (37,5 ml destilované vody a 100 ml piva) [6].

Výsledky a diskuse

I. série. Aby se omezilo vnášení vzdušného kyslíku do hotového piva, použilo se polovičního množství silikagelu A nebo B při sudování současně s poloviční dávkou enzymového přípravku C. Zbývající množství těchto stabilizačních prostředků (u dvou alternativ pokusů) se dávalo kontaktním způsobem při filtraci křemelinou. V této sérii zkoušek se použilo 85denního 12° piva se zdánlivým stupněm prokvašení 80 %.

Srovnávací pivo S1 se upravilo enzymovým přípravkem C — 2,5 g/hl přidáním pouze při sudování. V konečné fázi se pivo filtrovalo pouze směsí křemelin.

Pivo L se upravilo pouze při sudování enzymovým přípravkem C — 2,5 g/hl a po 24 h 30 g/hl silikagelu A tuzemské provenience přidán ve vodní suspenzi.

Pivo M se upravilo 2,5 g/hl enzymového přípravku C a tuzemského silikagelu A (30 g/hl) ve vodní suspenzi při sudování (jako u L). Stejně množství prostředků se přidalo v konečné fázi při filtraci směsí křemelin.

Pivo N se připravilo stejně jako M, avšak použilo se zahraničního silikagelu B. Rozbory těchto piv uvádí tabulka 3.

Tabulka 3

	Rozbory hotových piv			
	Označení pokusů			
	S ₁	L	M	N
Celkový dusík mg/100 ml	57,0	56,5	55,9	55,8
Brdičková reakce, výška vlny v mm	37,5	37,5	37	35
Celkové třísloviny mg/l	164	171	150	149
Původní čírost j. EBC	0,28	0,34	0,27	0,23
6 h, 0 °C j. EBC	0,89	0,93	0,33	0,28
16 h, 66 °C, 6 h, 0 °C, j. EBC	4,04	3,03	0,39	0,39
Sulfátový test ml/10 ml	2,1	2,2	2,7	2,4
Průměrný obsah vzduchu v lahvích ml	2,5	3,8	2,1	3,2
Organoleptické hodnocení celkem bodů (max. 75 b.)	71,0	71,4	73,3	73,7
Skutečná trvanlivost (měsíce)	4–5	5	6	8

Podle výsledku šokovacích zkoušek měla piva z pokusů M a N nejlepší předpověď stálosti; zjištěná hodnota 0,39 j. EBC odpovídala šestiměsíční a osmiměsíční předpovědi trvanlivosti. Tomu odpovídala i skutečná trvanlivost. S aplikací vodní homogenní suspenze enzymového přípravku a vodní homogenní suspenze silikagelu nebyly v provozu žádné technologické potíže. Kladný vliv silikagelu použitého pouze při sudování se ověřil srovnávacími pokusy S₁ a L a projevil se poklesem v jednotkách EBC po šokování z 4,04 na 3,06.

II. série. V těchto pokusech se sledoval stabilizační vliv křemelinové filtrační vrstvy obsahující částečně vyčerpaný enzymový přípravek a silikagel. Použito se jednotného 80denního 12° piva se zdánlivým prokvašením 79,5 %, stabilizovaného předběžně při sudování srážecím prostředkem. Ke všem zkouškám se použilo stejného piva z jednoho ležáckého tanku. Zkoušky se rozdělily do čtyř partií:

S₂ — pivo se filtrovalo bez dávkování enzymového přípravku a silikagelu,

P — pivo se filtrovalo bezprostředně po pivu S₂ bez výměny filtrační vrstvy s dávkováním enzymového přípravku C (3 g/hl) a silikagelu A (50 g/hl),

R — po novém naplavení křemelinového filtru se filtrovalo s dávkováním enzymového přípravku C (3 g/hl) a silikagelu B (50 g/hl),

Q — pivo se filtrovalo bezprostředně po pivu R bez výměny filtrační vrstvy a bez dalšího dávkování enzymového přípravku a silikagelu. Během filtrace se dávala pouze směs křemelin HSC + FC (3 : 1) 55 g/hl.

Jednotlivé, výše uvedené partie po 90 hl se filtrovaly filtrem Gasquet, s průměrným průtokem 160 hl/h. Rozdíl v tlacích mezi vstupem a výstupem filtru za 1 hodinu byly normální a nepřevyšovaly hodnotu 0,25 kp/cm².

Tabulka 4

	Rozbory hotových piv			
	Označení pokusů			
	S ₂	P	R	Q
Celkový dusík mg/100 ml	57,8	57,2	57,5	56,7
Brdičková reakce, výška vlny v mm	36	36	35,5	35
Celkové třísloviny mg/l	168	154	158	152
Původní čírost j. EBC	0,42	0,39	0,42	0,38
6 h, 0 °C j. EBC	1,17	0,58	0,57	0,48
16 h, 66 °C, 6 h, 0 °C j. EBC	2,90	1,42	1,04	0,66
Sulfátový test ml/10 ml	2,5	2,7	2,8	2,6
Průměrný obsah vzduchu v lahvích ml	2,8	1,8	2,2	1,5
Organoleptické hodnocení celkem bodů (max. 75 b.)	74,00	73,80	72,80	73,60

S překvapením se v této sérii zkoušek zjistilo, že optimálního výsledku ve stálosti se dosáhlo u piva Q (po šokování 0,66 j. EBC). Bez dávkování enzymového přípravku a silikagelu, avšak s využíváním aktivity filtrační vrstvy z předcházejícího pokusu R, byla předpověď stálosti 4 až 5 měsíců. Vzhledem k tomu, že zjištěný jev by mohl mít značný význam pro využitelnost jak enzymového přípravku, tak silikagelu v praxi, provedly se ještě další provozní pokusy upravené tak, aby ve filtrační vrstvě bylo obsaženo ještě vyšší množství částečně vyčerpaného enzymu i silikagelu než při pokusu Q.

III. série. Upravilo se 67denní 12° pivo se zdánlivým stupněm prokvašení 83,8 %. U pokusů U a V se pivo při sudování neupravovalo, avšak pracovalo se s proteolytickým enzymovým přípravkem a silikagelem v konečné fázi při filtraci křemelinou. Postup pokusů:

U — dávkování proteolytického enzymového přípravku (3 g/hl) a silikagelu A (60 g/hl) při filtraci 90 hl piva,

V — bez výměny filtrační vrstvy se filtrovala další partie (90 hl) s dávkováním proteolytického enzymového přípravku (3 g/hl) a silikagelu B (60 g/hl).

X — následovala filtrace 90 hl piva (předběžně stabilizovaného při sudování) bezprostředně po pokusu V bez výměny filtrační vrstvy. Při této zkoušce se dávala pouze směs křemelin bez enzymového přípravku a silikagelu. Oba tyto stabilizační materiály existovaly však jako částečně vyčerpaný materiál ve filtrační vrstvě. Piva U, V, X se filtrovala s jedním naplavením a navazovala v uvedeném pořadí vzájemně na sebe. Pokus X byl analogií dřívějšího pokusu Q (tab. 5).

Ve shodě s výsledkem zkoušek série III se podruhé ověřilo, že existuje možnost dokonaleji využívat proteolytického enzymu i silikagelu úpravou dávkování přímo při křemelinové filtraci. U piva z pokusu X (po šokování 0,49 j. EBC) se dosáhlo optimálního výsledku a předpověď stálosti byla 4 až 6 měsíců. Výsledky pokusů lze shrnout takto: Použití proteolytického enzymu a silikagelu ve filtrační vrstvě křemelinového filtru umožňuje jejich dokonalejší využití tím, že se takto upravenou vrstvou filtruje pivo běžným způsobem, tj. s pouhým dávkováním křemelin. Při použití piva, předběžně stabilizovaného v počáteční fázi, lze filtrační úpravou tohoto druhu vyrobit pivo s vysokou koloidní stálostí.

Tabulka 5

	Rozbory hotových piv		
	Označení pokusů		
	U	V	X
Celkový dusík mg/100 ml	57,0	56,8	56,0
Brdičková reakce,			
výška vlny v mm	35	36,5	39
Celkové třísloviny mg/l	153	160	168
Původní čírost j. EBC	0,35	0,53	0,29
6 h, 0 °C, j. EBC	0,73	0,85	0,33
16 h, 66 °C, 6 h, 0 °C j. EBC	2,23	1,49	0,49
Sulfátový test ml/10 ml	1,7	2,0	3,3
Průměrný obsah vzduchu v lahvích ml	1,8	0,9	1,3
Organoleptické hodnocení celkem bodů (max. 75 b.)			
před pasterací	74,34	71,50	72,00
po pasteraci	72,50	69,67	71,00
skutečná trvanlivost (měsíce)	5	5	dosud 7

Možnost aplikace proteolytického enzymu a silikagelu přímým kontaktním způsobem při koloidní stabilizaci piva odborná pivovarská literatura neuvádí. Kinetika dějů v tomto procesu není známa a lze jen předpokládat, že se jedná o důsledky nejméně dvou jevů, které umožňují uplatnění těchto prostředků ve filtrační vrstvě s křemelinou.

1. Papain jako běžná součást proteolytických enzymových přípravků představuje aktivní bílkovinný systém, který se chová jako prolamin, tj. přechází ve vodném prostředí do roztoku pouze za určitých podmínek, např. za přítomnosti solí. Může se zachytit filtrační vrstvou, obsahující pórovité materiály, avšak vlivem solí obsažených v pivě přechází postupně do roztoků a působí stabilizačně.

2. V pivě rozptýlený silikagel upravuje rovnovážný stav mezi adsorbovanými a volnými látkami podle koncentračních poměrů a vnějších podmínek. Aktivita se však dále uplatňuje ve filtrační vrstvě. Jestliže se dávkování silikagelu přeruší, existuje vždy ve filtrační vrstvě zbytková aktivita. Tomu je tak i v případě, byl-li silikagel před filtrací po delší dobu s pivem v kontaktu.

Sledování projevů aktivní filtrační vrstvy je však velmi náročné již tím, že širokopórní silikagel nepůsobí jen jako adsorbent polárních, ale plní současně i funkci molekulového síta. Podle toho jsou širokopórní silikagely pokládány za adsorbenty, které eliminují z piva prekurzory zákalu chladem o určitém rozpětí molekulové hmoty. Ke konkrétním zjištěním, že se jedná o dusíkaté látky a částečně i o polyfenoly se však nové poznatky dále nezjistily. Jestliže se zjistilo, že filtrační vrstva zůstává při speciální aplikaci proteolytického enzymu a silikagelu aktivní, je třeba tento jev přičítat jak enzymu, tak i silikagelu. Využívání tohoto jevu v praxi se v současné době sleduje.

Literatura

- [1] RAIBLE, K.: Tageszeit. f. Br. č. 138/139, 1961, separát
- [2] WITH, P. R. et al.: Brewers Digest XLV, 1970, č. 10, s. 7
- [3] HUMMEL, J.: Kvasný průmysl 17, 1971, s. 13
- [4] FRIES, G. - GANZLIN, G.: Brauwelt 109, 1969, s. 457
- [5] BASAŘOVÁ, G. - KAHLER, M.: Kvasný průmysl 15, 1969 s. 222
- [6] ŠAVAL, J. - PROKOPOVÁ, M.: Kvasný průmysl 17, 1971, s. 242

Hummel, J. - Šavel, J.: Filtrační stabilizační úpravy piva se speciální aplikací širokopórního silikagelu. Kvas. prům. 19, 1973, č. 9, s. 194—197.

Práce dokazuje použitelnost tuzemského silikagelu, upraveného v Keramických závodech n. p., vývojová základna Michalovce, pro stabilizační filtraci piva. Tento materiál je v praxi použitelný a má zcela přijatelné vlastnosti nejen filtrační, ale i stabilizační.

Sledoval se účinek speciálního postupu úpravy piva užitím vodné homogenní suspenze proteolytického enzymu a silikagelu, dávkované při filtraci křemelinou. Filtrační vrstva upravená těmito prostředky se potom použila k stabilizační filtraci, při které se dávkovala pouze směs křemelin. Tato úprava byla vysoce účinná. Uvede-

ný způsob umožnil využít proteolytický enzym a současně i silikagel co nejdokonalěji.

Při aplikaci této filtrační úpravy na předběžně stabilizované pivo (v počáteční fázi výroby piva) byl získán výrobek s vysokou koloidní a chutovou stálostí.

Хуммел, Я. — Шавел, Ю.: Стабилизирующая фильтрация пива с помощью крупнопористого силикагеля. Квас. прум. 19, 1973, № 9, стр. 194—197.

Авторы показывают возможность применения для стабилизации пива силикагеля чехословацкого производства, выпускаемого лабораторией завода Керамические заводы н. п. в Михаловцах. Этот силикагель отличается вполне удовлетворительными физическими и стабилизирующими свойствами.

Изучалось влияние добавки водной, гомогенной суспензии протеолитического фермента и силикагеля при фильтрации пива диатомовой землей. Фильтрующий слой указанного состава был использован для стабилизирующей фильтрации через смесь диатомовой земли. Этот процесс оказался весьма эффективным и дал возможность рационального использования как протеолитического фермента, так и силикагеля. Применение описанной фильтрации предварительно стабилизированного пива в первых фазах его производства обеспечивает получение продукта отличного вкуса с высокой коллоидной стойкостью.

Hummel, J. - Šavel, J.: Stabilizing Filtration of Beer Through Porous Silica Gel. Kvas. prům. 19, 1973, No. 9, pp. 194—197.

Silica gel made in Czechoslovakia by development laboratories at Michalovce, belonging to Keramické závody N. C., can be used with good results for stabilizing filtration of beer, since it has very satisfactory filtering and stabilizing properties.

The authors evaluate the results of a special treatment in which homogeneous, aqueous suspension of proteolytic enzyme and silica gel were used in certain doses to influence filtration through diatomaceous earth filters. Filtration layer consisting of the mentioned components served for stabilizing filtration in which a mixture of various sorts of diatomaceous earth was used in due proportion. The method is very efficient permitting to utilize best proteolytic enzyme and silica gel. The described filtration of prestabilized beer (in the first stages of the brewing process) contributes to good taste of beer and both colloidal and organoleptic stability.

Hummel, J. - Šavel, J.: Massnahmen der Filtrations-Stabilisierung des Bieres mit der speziellen Applikation des breitporigen Silikagels. Kvas. prům. 19, 1973, No. 9, S. 194—197.

Durch die beschriebenen Versuche wurde die Anwendbarkeit des tschechoslowakischen, von der keramischen Industrie in dem Entwicklungszentrum Michalovce aufbereiteten Silikagels für die Stabilisierungsfiltration des Bieres bewiesen. Dieses Material ist für die Anwendung in der Praxis geeignet; es wies bei den Proben völlig entsprechende Filtrations- sowie auch Stabilisierungseigenschaften auf.

Es wurde die Wirkung eines speziellen Bierbehandlungsverfahrens verfolgt, das in der Anwendung der wässrigen homogenen Suspension des proteolytischen Enzyms und Silikagels besteht, wobei die Suspension während der Kieselgurfiltration dosiert wird. Die durch die erwähnte Mittel aufbereitete Filtrationsschicht wurde dann zur Stabilisierungsfiltration, bei der nur ein Kieselgurgemisch dosiert wurde, angewendet. Das

Verfahren wies eine hohe Wirkung auf; das proteolytische Enzym sowie zugleich auch das Silikagel wurde dabei vollkommen ausgenützt. Bei der Applikation dieses Filtrationsverfahrens auf vorläufig (im Anfangsstadium

der Fabrikation) stabilisiertes Bier wurde ein Fertigprodukt gewonnen, das durch eine hohe kolloide Stabilität und Geschmacksbeständigkeit gekennzeichnet war.