

# Nové metody a přístroje na stanovení kyslíku rozpuštěného v pивě

663.41:543.844  
546.21

Ing. JIŘÍ ŠATAVA, Pražské pivovary, n. p., Praha  
Ing. JIŘÍ ŠATAVA jr., Jihočeské pivovary, n. p., České Budějovice

Do redakce došlo 22. září 1976

## Úvod

Se vzrůstajícími nároky na rovnoměrnou jakost výrobků se zvyšují nároky na počet a druh speciálních analýz piva a jeho meziproduktů. Od starověkých primitivních výrob bez jakékoliv kontroly přes pověstnou středověkou „metodu kožené zástěry a dubové lavice“ ke stanovení stupňovitosti mladiny rostla potřeba znalosti výrobního procesu až ke dnešním dobře vybaveným laboratorům na úrovni podniku a velkých závodů. Používá se gravimetrických, komplexometrických a konduktometrických metod ke kontrole jakosti vody, automatické elementární analýzy ke kontrole sladu, spektrofotometrie ke kontrole chmele a stanovení hořkých látek, nefelometrie ke zjišťování jakosti filtrace, speciálních kultivačních a mikroskopických metod k mikrobiologické kontrole atd. V poslední době přistupuje ke všem těmto metodám stanovení kyslíku rozpuštěného v pивě; toto stanovení je důležité zejména pro pasterované pivo, jehož podíl na celkovém objemu výroby stále stoupá. Větší množství rozpuštěného kyslíku způsobuje vznik oxidačních vůní a příchutí piva a nebiologického zákalu, u nepasterovaných piv indukuje růst eventuálně přítomných kvasinek a nebiologických zákalů. Význam měření koncentrace rozpuštěného kyslíku v moderní pivovarské výrobě je značný.

## Metody a přístroje

Nejstarší metodou je *metoda kolorimetrická* [1, 2, 3] používající reverzibilní změny

barvivo  $\rightleftharpoons$  leukoforma barviva

měřené kolorimetrickou metodou nebo spektrofotometricky. Barvivem je např. indigotin nebo indigo-

karmín. Metoda je časově náročná a experimentálně obtížná, neboť se musí pracovat v inertní atmosféře nebo je nutno odebírat vzorky zvláště upravenými injekčními stříkačkami [4].

*Polarografická metoda* a od ní odvozená metoda polarografické *titrace* je rovněž experimentálně náročná (inertní prostředí, odběr vzorku bez styku se vzduchem), je však rychlejší. Bez další úpravy jí však lze používat jen pro mladinu; pro pivo je nutno vytvořit v měřicí nádobce agarový můstek.

Nové analyzátoři kyslíku jsou založeny na principu polarografie. Mají však pevné velkoplošné elektrody a konstantně nastavený potenciál na oblast redukce kyslíku. Skládají se ze tří funkčních částí: elektrody, měřicí jednotky a zobrazovací jednotky.

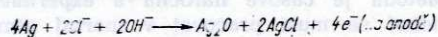
Elektrody tvoří dvojice Ag — Ag, nebo Ag (anoda) — Au (katoda), nebo Ag (anoda) — Pt (katoda). Pro pivovarské účely je výhodnější stříbrná anoda a zlatá katoda, poněvadž stopy sirovodíku stříbrnou katodu za několik hodin znehodnotí a je nutno ji vyčistit, obnovit a elektrody zformovat, což trvá přibližně 24 hodiny. Z tohoto důvodu nevyhovuje elektrodový systém jinak vynikajícího československého přístroje Oximetru vyrobeného národním podnikem Monokrystaly Turnov pro hydrologické účely. Z rozhovoru s výrobcí vyplynulo, že o použití v pivovarství nevěděli a ochotně přislíbili, že prozkoumají možnost výroby speciálních elektrod. Systém elektrod u Oxytestu, který vyvinuly Vývojové dílny ČSAV, je Ag — Au; je však pro účely provozu méně vhodný, jelikož vně umístěná anoda je citlivá na světlo a tak osvětlení působí kolísání potenciálu anody a tím kolísání naměřeného výsledku.



Přístrojů firmy WTW (Wissenschaftlich-technische Werkstätten) se v pivovarství používá s elektrodou E016/B, zvláště vyráběnou k tomuto účelu [9]. Ze světlotěsného ochranného pouzdra nepatrně vystupuje ploška zlaté katody a anoda tvořená spirálou ze stříbrného drátku je uvnitř sondy v gelovitém elektrolytu. Jako zajímavost lze uvést elektrodu fy Radiometer, Kodaň [10], určenou k měření parciálního tlaku kyslíku v koloidních roztocích (v krvi). Katodu tvoří skleněná tyčinka, do níž je zataven platinový drát. Platina je na konci tyčinky rozptýlena ve skle a tvoří tak vodivou plošku. Stříbrná anoda je opět uvnitř světlotěsné sondy. Objem měřeného vzorku je 70  $\mu$ l. Všechny elektrodové systémy používají k oddělení od měřeného roztoku ochranné membrány z polyethylénu, polypropylénu nebo teflonu. Tloušťka je několika desítek  $\mu$ m.

Měřicí jednotka — její základní člen je tzv. operační zesilovač — zesilovač stejnosměrného proudu. Ještě před r. 1962 to byl velký elektronkový přístroj o hmotnosti několika kilogramů a se spotřebou desítek až stovek wattů [5]. V novějších měřicích je operační zesilovač buď zapouzdřený s rozměry 20 x 20 x 10 mm (u síťových přístrojů firmy WTW), nebo monolitický integrovaný (u měřiče ze závodu Monokrystaly Turnov a Oxytest), jehož pouzdro má tvar válečku o průměru 8 mm a výšce 5 mm. Operační zesilovače dosahují v současné době vstupního odporu  $10^6$  až  $10^{12}$  ohmů a zesílení  $10^6$ . Napájecí napětí se pohybuje mezi 3 a 9 V (bateriové přístroje firmy WTW a podniku Monokrystaly) až ke 30 V (u síťových přístrojů). Spotřeba elektrického proudu je 1 až 10 mW.

Elektrody jsou polarizovány tak, že katoda má vůči anodě potenciál asi -800 mV (skutečná hodnota se pohybuje podle konstrukce elektrod mezi -650 a -850 mV). Operační zesilovač snímá reakční proud, který je podmíněn reakcí:



a odpovídá řádově  $10^{-8}$  až  $10^{-10}$  A. Stačí tedy zesílení  $10^2$  až  $10^3$ , aby se dal výsledek pohodlně odečíst na mikroampérmetru.

Zobrazovací jednotka je v nejjednodušším případě ručkový měřicí přístroj, který je spolehlivý, levný a poměrně přesný. Je jím vybaven Oxytest, Oximetr i většina přístrojů firmy WTW. Toto zobrazovací zařízení se nazývá analogové neboli spojitě. V nejnovější době se začíná používat zcela jiného způsobu zobrazení měřené veličiny. Je to digitální (číslicové) neboli nespojitě zobrazení. Rozvoj tohoto způsobu si vynutilo hlavně zavádění samočinných počítačů, avšak i důvody jiné, např. značné snížení únavy očí, neměnná přesnost odečítání, nezávislost na výcviku a pečlivosti pozorovatele, vzdornost vůči otfesům aj.

Měřená veličina, v našem případě polarografický proud, se přivádí do operačního zesilovače, zesiluje se a přichází do tzv. A/D převodníku (Analog to Digital — analogový číslicový), kde se transformuje na sled impulsů a ty se po dekodování přivádějí na display složený z digitronů nebo ze svítících diod. Měří se vždy po určitých intervalech a v mezidobí se udržuje zobrazený údaj paměťovými obvody. Zobrazení digitrony používá přístroj OXI 610 firmy WTW. Vlastní zobrazovací část má název DIGI 610 (modul OXI 610 lze vyjmout a nahradit modulem pro měření vodivosti nebo pH). Digitronový display má rovněž měřič rozpuštěného kyslíku firmy Radiometer.

Ke kontinuálnímu měření je potřebný u analogových přístrojů zapisovač, který se připojí paralelně k měři-

címu přístroji. K tomu jsou na většině přístrojů svorky. Údaje z digitálního přístroje lze sejmut z tzv. výstupu BCD, tvořeného mnohopólovým konektorem a zavést buď do počítače, nebo vytisknout přístrojem nazývaným tiskárna. Povel k tisku dává časovací zařízení, na němž se nastaví vhodný interval, který vyhovuje rychlosti změn v měřeném médiu.

A/D převodníky, dekodéry i paměťové obvody se vyrábějí rovněž v integrované formě, takže zaujmají dohromady objem několika desítek mililitrů.

### Výsledky měření

Při měření se používalo polarografie (pro mladinu), kolorimetrie (pro všechny druhy vzorků) a oximetrů (pro všechny druhy vzorků). Chování rozpuštěného kyslíku se řídí známými fyzikálně chemickými zákony. V rovnováze závisí jeho množství v kapalině přímo na parciálním tlaku  $O_2$  nad hladinou a nepřímo na teplotě.

Místo odběru	Průměrná hodnota [mg $O_2$ /l]	Maximální hodnota [mg $O_2$ /l]	Maximální hodnota [mg $O_2$ /l]	Teplota [°C]
1. mladina na vtoku do kádě				
a) ze stoků	5,30	4,80	5,75	7,5
b) z vířivé kádě	6,55	1,80	9,20	6,5
2. mladina 4 h po zesílení	0,04	0,02	0,06	7,0
3. ležácké tanky	0,20	0,08	0,38	3,5
4. a) před filtrem	0,33	0,28	0,78	
b) za filtrem	1,08	0,53	1,25	4,5
5. přetlačné tanky	1,28	0,78	2,20	6,0
6. láhev 0,5 l Euro				
a) bez vypěnění, měřeno po pasteraci	2,80	2,37	2,95	7,0
b) s vypěněním, měřeno po pasteraci	1,65	1,44	1,87	7,0

Výsledky jsou průměrem alespoň ze dvaceti měření, u lahví ze šedesáti měření. Jde většinou o 12 % pivo. U měření 1b) bylo dosaženo nejnižší hodnoty při prvních provozních zkouškách celého zařízení. Přitom se ukázalo, že pomocné provzdušňování hrubě dispergovanými bublinami v kvasné kádi již nezvýší množství rozpuštěného kyslíku v mladině. Měření 4a) a b) ukazuje, že se filtrační hmota (křemelina a desky) chová jako akumulátor rozpuštěného kyslíku a snižuje výkvy. Může nastat případ, že je za filtrem méně kyslíku v pive než před filtrem, a to v době, kdy do filtru přichází provzdušněné pivo od hladiny ležáckého tanku. Dobré znázornění tohoto procesu kontinuálním měřením nalazeme v [6]. V přetlačných tancích získává pivo nejvíce kyslíku. K nárůstu nejvíce přispívá jejich plnění a pomohlo by tu jistě vhodně konstruované těleso na vtoku do tanku nebo použití měkké neprodyšné plovoucí destičky, která by chránila povrch piva před difúzí kyslíku [7].

Obsah kyslíku při výrobě piva je nejvyšší ve zchlazené mladině před zakvašením [8]. V tomto stupni je žádoucí co nejlepší provzdušnění, které dobře indukuje hlavní kvašení. Potom koncentrace rychle klesá a během kvašení a ležení je téměř nulová. V dalších fázích výrobního procesu se pivo mírně obohacuje kyslíkem, ovšem toto obohacení je již nežádoucí a snižuje nebiologickou trvanlivost a senzorické vlastnosti hotového výrobku. Znalost měřicích přístrojů a možnost jejich použití přispívá k udržení rovnoměrné a vysoké jakosti stáčeného piva.

### Literatura:

- [1] HUMMEL, J.: Výzk. úkol 14.02/2, 1953
- [2] DE CLERCK, J.: J. Inst. Brew. 69, 1963, s. 263



- [3] WARD, M. E.: Tech. Quart. MBAA, 3, 1966, s. 55  
[4] JENKINSON, P.: ASBC-Proc. 1960, s. 73  
[5] KALVODA, R.: Použití oper. zesilovačů v chem. instrumentaci,  
SNTL Praha, 1975  
[6] HODENBERG, G. W.: Mschr. Brauerei 25, 1972, s. 345  
[7] SCHMIDT, G.: Brauwelt 115, 1975, s. 474  
[8] THOSS, G.: Brauwelt 106, 1966, s. 1777  
[9] Firemní literatura: Wissenschaftlich-technische Werkstätten  
G. m b. H., D8120 Weilheim  
[10] Firemní literatura: Radiometer, DK-2400 Copenhagen

**Šatava, J. - Šatava, J. jr.: Nové metody a přístroje na stanovení kyslíku rozpuštěného v pивě.** Kvas. prům. 23, 1977, č. 3, s. 49—51.

V článku se popisují principy měření kyslíku v mladině a v pивě. Uvádí se přehled používaných elektrod a měřicích přístrojů analogových a digitálních. Jako příklady jsou uvedeny výrobky firem, které jsou na přístrojovém trhu v Československu. Závěrem jsou uvedeny výsledky měření v 12 % pивu. Zatímco u mladiny je žádoucí optimální provzdušnění, aby se indukovalo kvašení, je ve všech dalších stadiích výroby přítomnost kyslíku nežádoucí, poněvadž snižuje senzorickou jakost a urychluje tvorbu fyzikálního zákalu.

**Шатава, Ю. — Шатава, Ю.: Новые методы и инструменты, применяемые для определения содержания кислорода растворенного в пиве.** Квас. прум., 23, 1977, № 3, стр. 49—51

В статье рассматриваются принципы измерения содержания кислорода в сусле и пиве. Приведены типы применяемых электродов, аналоговых и цифровых приборов, главным образом имеющих на рынке в Чехословакии. В качестве примера показаны результаты анализа 12-градусного пива. Интенсивная аэрация сусла является желательной, так как вызывает брожение, но во всех дальнейших фазах процесса пивоварения при-

сутствие кислорода вредит, так как он ухудшает вкусовые качества пива и искоряет физическое помутнение.

**Šatava, J. - Šatava, J. jr.: New Methods and Instruments for the Determination of Oxygen Dissolved in Beer.** Kvas. prům. 23, 1977, No. 3, pp. 49—51.

The author outlines principles of methods used to measure the amount of oxygen dissolved in beer and describes electrodes, as well as digital and analogue measuring instruments required for the discussed techniques. Special attention is paid to marks available in Czechoslovakia. As an example are presented the results of analysis of 12° beer. Though as far as wort is concerned, intensive aeration is desirable, since it induces fermentation, in all subsequent stages of brewing process the presence of oxygen is harmful. It deteriorates organoleptic properties of beer and accelerates formation of physical turbidity.

**Šatava, J. - Šatava, J. jr.: Neue Methoden und Apparate zur Bestimmung des im Bier gelösten Sauerstoffes.** Kvas. prům. 23, 1977, No. 3, S. 49—51.

In dem Artikel werden die Grundsätze der Messung des Sauerstoffes im Bier und in der Würze beschrieben. Es wird eine Übersicht der angewandten Elektroden und Meßgeräte auf Analog- oder Digitalprinzip angeführt. Als Beispiele werden Firmenerzeugnisse angeführt, die auf dem tchechoslowakischen Apparaturenmarkt erreichbar sind. Zum Schluß werden die Meßergebnisse im 12 % Bier angeführt. Bei der Würze wird die optimale Durchlüftung gefordert, die für die Induktion der Gärung wichtig ist; in allen nachfolgenden Produktionsstadien ist jedoch die Anwesenheit des Sauerstoffes unerwünscht, da sie die sensorische Qualität des Bieres beeinträchtigt und die Bildung der physikalischen Trübung beschleunigt.