

# **Z výzkumu a praxe**

## **Způsob hodnocení texturních, technologických a sorpčních vlastností adsorbentu polyfenolových látek Sorbamid**

Prof. Ing. GABRIELA BASAŘOVÁ, DrSc., katedra kvasné chemie a bioinženýrství VŠCHT, Praha

Ing. JOSEF ŠKACH, Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, Praha

Doc. Ing. VLADIMÍR KUBÁNEK, CSc., Ing. BUDIMIR VERUOVIČ, CSc., katedra polymerů VŠCHT, Praha

### **ÚVOD**

Hlavní složky koloidních zákalů piva jsou dnes známy. Jedná se především o polypeptidy, polyfenoly, polysacharidy, minerální látky a dále o soubor faktorů, které podporují jejich vznik, jako je obsah rozpuštěného kyslíku, redoxní potenciál, působení pohybu, světla a teploty při transportu a uskladnění piva. Názory na mechanismus vzniku zákalů jsou však doposud nejednotné [1, 2]. V praxi se v širší míře uplatňují kromě úpravy koncentrace dusíkatých látek příslušnými stabilizátory se srážecím, adsorpčním nebo hydrolytickým působením na polypeptidy, přípravky s účinkem na polyfenoly piva, které se považují za nejreaktivnější složky zákalů [3]. V souvislosti s úpravou obsahu polyfenolů se diskutuje možný vliv na organoleptické vlastnosti piva. Stoupajícímu obsahu tanoidů v pivu je např. přisuzováno zvyšování chuťové stability, které se vysvětluje vlastní oxidací polyfenolů, chránící před reakcí s kyslíkem ostatní složky extraktu [4]. Zjištění, že katechin značně urychluje štěpení aminokyselin za tvorby aldehydů, znamená naopak účast oxidací polyfenolů vzniklých o-chinonů na tvorbě organolepticky nežádoucích aldehydů v Streckerově degradaci aminokyselin [5].

Z konfrontace současných teoretických poznatků a výsledků praxe se stabilizátory polyfenolových látek vyplývá, že snižováním koncentrace polyfenolů v pivu se nepoškozuje stabilita chuti.

Na světovém trhu je k dispozici doposud málo druhů stabilizátorů piva s účinností vůči polyfenolům. Prak-

ticky se v širší míře využívá pouze nerozpustný polyvinylpyrrolidon s obchodním názvem Polyclar AT a jeho zesíťovaná forma PVPP.

Předmětem tohoto sdělení je příspěvek ke studiu přípravy porézních adsorbentů polyfenolů na bázi 6-polykaprolaktamu vyvíjených v ČSSR a stanovení jejich texturních, technologických a sorpčních vlastností.

### **PŘÍPRAVA SORBAMIDU A JEJÍ MODIFIKACE**

Poly-6-kaprolaktam (APA) průmyslově vyráběný v k. p. Spolana aniontovou polymerací 6-kaprolaktamu (6-KL) se dále modifikoval rozpouštěním v 6-KL při teplotách 160 až 210 °C po dobu od 10 do 60 minut. Zkoušely se hmotnostní podíly APA od 10 do 30 %. Po definovaném ochlazení, respektive ztuhnutí příslušné taveniny se kompaktní pevná hmota zpracovala mechanicky na drobné kousky a ponechala ve vodě rozpadnout na suspenzi. Tato se dále podrobila filtraci a extrakci 6-KL z polymeru vodou 60 °C teplou. Výsledným produktem procesu je práškovitá hmota rovnoměrného zrnění (0,2–0,3  $\mu\text{m}$ ) s názvem Sorbamid [7, 8, 9].

V technologii Sorbamidu se studoval vliv hmotnostního podílu APA v 6-kaprolaktamu, teploty a doby rozpouštění na texturní, sorpční a technologické vlastnosti adsorbentu.

Z texturních vlastností se stanovily měrný povrch, objem a střední poloměr pórů, dále sorpční kapacita jednak na základě množství rutinu vázaného 1 g Sorbamidu, jednak výpočtem procentního podílu celkových polyfenolů a anthokyanogenů adsorbovaných z piva.



Technologické vlastnosti Sorbamidu se hodnotily podle ovlivnění parametrů filtrace při jeho aplikaci do dávované křemeliny. Stanovila se sypaná hmotnost, objem za mokra a filtrační odpor.

## POUŽITÉ METODY

### Stanovení měrného povrchu Sorbamidu

Vzorky práškového Sorbamidu se před měřením sušily při 30 °C za vakua 0,1333 kPa po dobu 12 h. Měrný povrch  $S$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) se stanovil metodou BET, tj. selektivní adsorpcí dusíku a z plynné směsi dusíku a vodíku (16 %  $\text{N}_2$ ) při teplotě kapalného dusíku.

### Stanovení zdánlivé hustoty, objemu a středního poloměru pórů

Zdánlivá hustota  $\rho$  Hg odpovídá hustotě porézní látky vypočtené na základě součtu objemu pórů a objemu pevného skeletu sorbentu. Určuje se pomocí nesmáčlivé kapaliny, nejlépe rtuti, která vyplní prostor mezi částicemi, avšak vlivem kapilární deprese nemůže proniknout do pórů.

Měření se provedlo na přístroji Carlo-Erba typ Sorptomatic 1800. Do dilatometru se navážilo 0,5 až 0,8 g vzorku, dilatometr se evakuoval na tlak 4 Pa a naplnil rtutí. Potom se spojil s atmosférou. Zdánlivá hustota  $\rho_z$  se vypočte ze vzorce:

$$\rho_z = \frac{mv}{V - V_R}$$

kde  $V_R$  je množství rtuti v dilatometru (rozdíl hmotnosti prázdného a rtutí naplněného dilatometru) [g]

$V$  — objem dilatometru ( $\text{cm}^3$ )  
 $mv$  — navážka sorbentu [g]

Objem pórů se vypočte podle vztahu:

$$V_p = \frac{1}{\rho_{\text{Hg}}} - \frac{1}{\rho} (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$$

kde  $\rho_{\text{Hg}}$  je hustota rtuti ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )

$\rho$  — hustota skeletu sorbentu ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )

Porozita  $\varepsilon$  je bezrozměrná veličina, která vyjadřuje poměr mezi  $V_p$  a celkovým objemem (Hg) podle vztahu:

$$\varepsilon = V_p \cdot \rho_{\text{Hg}}$$

Za předpokladu, že všechny póry mají stejné rozměry a tvar reprezentovaný jednoduchým geometrickým modelem, lze vypočítat střední poloměr pórů  $r_n$  ze vztahu:

$$r_n = \frac{n \cdot V_p}{S} \text{ (udává se v nm)}$$

kde  $V_p$  je objem pórů ( $\text{cm}^3$ )

$S$  — měrný povrch ( $\text{cm}^2$ )

$n$  — konstanta (závislá na tvaru pórů);  $n = 1$  pro tvar štěrbin,  $n = 2$  pro válcové póry a  $n = 3$  pro kulové dutiny

V našem případě se učinil předpoklad, že všechny póry jsou tvaru válce a mají stejnou velikost v závislosti na podmínkách přípravy.

### Stanovení sorpční účinnosti Sorbamidu s roztokem rutinu

Sorbamid se uvede do styku s roztokem rutinu (150 mg/l) po dobu 2 h. Po odseparování polymeru se měří v roztoku koncentrace zbylého rutinu spektrofotometricky při vlnové délce 257 nm. Množství rutinu zachyceného 1 g Sorbamidu se vypočte podle vzorce:

$$A = \frac{150 - c}{40 n} (\text{mg/g})$$

kde  $c$  je zbytková koncentrace rutinu (mg)

$n$  — navážka Sorbamidu (g)

Zbytková koncentrace rutin v roztoku se pohybuje od 50 do 70 mg/l.

### Stanovení sorpční účinnosti Sorbamidu na polyfenoly piva

1 g Sorbamidu se smíchá s 500 ml piva zbaveného oxidu uhličitého třepáním v atmosféře dusíku. Suspenze se míchá dále 30 min magnetickým míchadlem při 800 otáčkách za min. Potom se adsorbent odfiltruje a v upraveném pivu se stanoví obsah celkových polyfenolů a anthokyanogenů. Stejná analýza se provede u piva před a po aplikaci Sorbamidu. Vypočte se rozdíl v obsahu celkových polyfenolů a anthokyanogenů v původním a upraveném vzorku Sorbamidem a vyjádří se v procentech z původního množství těchto látek v pivu.

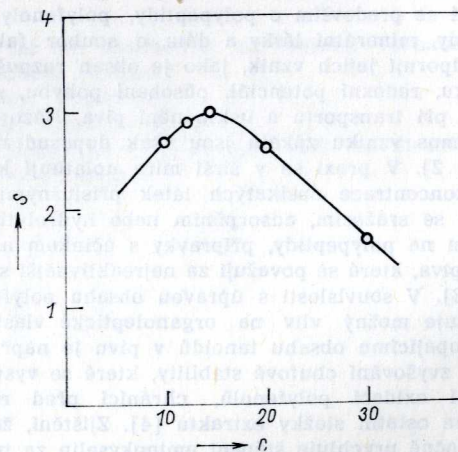
### Stanovení sorpční účinnosti modelovou filtrací piva

Stanovení se provede na svíčkovém filtru Stella-Meta-Filters typ 952 DWF/E (filtrační plocha 140  $\text{cm}^2$ ). Vodou se nejdříve naplaví křemelina Hyflo Super Cel (HSC) v množství 750  $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$  a následně směs HSC a Filter Cel (FC) v poměru 6:4 v množství 250  $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ . Na takto vytvořenou vrstvu se nanese příslušná dávka adsorbentu, přes kterou se přefiltruje 20 l piva. Sorpční účinnost se vyjádří v procentech úbytku polyfenolů a anthokyanogenů stanovených v pivu před a po filtraci.

Sypaná hmotnost, průtočnost metodou Dikalite [10] a filtrační odpor [11] se stanovily podle postupů používaných pro hodnocení křemelin. Změny v obsahu celkových polyfenolů se určily metodou podle Jerumanise [12], anthokyanogenů podle Harrise-Ricketse v úpravě Moška [13], vysolitelnost látek piva síranem amonným — „síranový test“ — podle Basařové [14]. Ostatní metody se provedly podle postupů analytiky EBC [15].

## VÝSLEDKY A DISKUSE

Při studiu vlivu podmínek přípravy na texturní vlastnosti Sorbamidu se zjistilo, že hodnota měrného povrchu (obr. 1), velikosti objemu pórů a středního po-



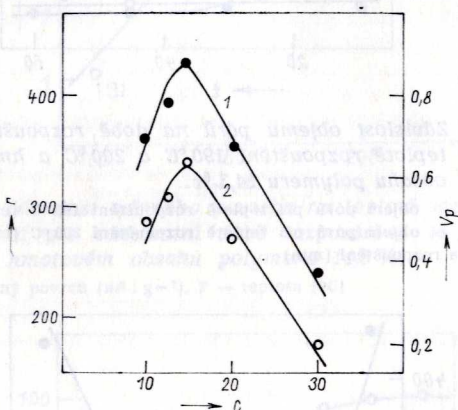
Obr. 1. Závislost měrného povrchu na hmotovém obsahu polymeru v roztoku při konstantní době rozpouštění 60 min a teplotě rozpouštění 190 °C

$S$  — měrný povrch ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $C$  — hmotový obsah polymeru (hm. %)

loměru pórů (obr. 2) je závislá na koncentraci APA rozpouštěného v 6-KL. Pro vznik rozvinuté struktury je optimální 14,3 % hmotnosti APA, kdy uvedená kritéria dosahují maxima. Rozměry, ve kterých se vypočtené střed-

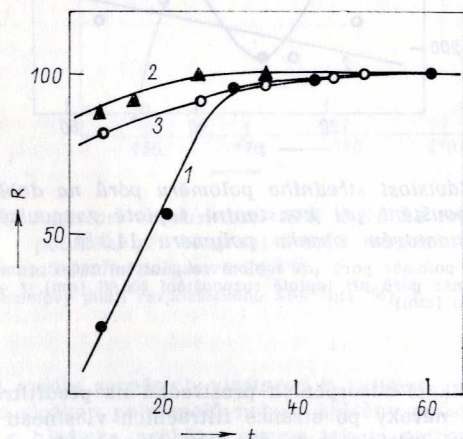


ní poloměry pórů pohybují (obr. 2, 7, 10) převyšují o několik řádů možné velikosti molekul sorbatu. Nezdá se tedy příliš pravděpodobné, že by velikost pórů mohla mít v tomto případě nějaký vliv na sorpční vlastnosti studovaných vzorků Sorbamidu. Sledování této závislosti však umožňuje rozlišit, kdy se změna měrný povrch změnou rozměru pórů a kdy změnou jejich počtu. Z rychlosti rozpouštění APA v 6-KL (obr. 3) vyplývá, že po 45 min rozpouštění při sledovaných teplotách (160 až 190 °C) je polymer úplně rozpouštěn. Závislost měrného povrchu na době rozpouštění prochází maximem (obr. 4). Optimální doba rozpouštění činí 25 min, kdy je dosaženo maximálního povrchu při úplném rozpouštění polymeru a je málo ovlivňována teplotou rozpouštění. Delší působení vyšších teplot při rozpouštění APA v 6-KL nepříznivě ovlivňuje měrný povrch Sorbamidu, patrně následkem tepelné degradace polymeru (obr. 5).



Obr. 2. Závislost středního poloměru pórů a objemu pórů na hmotovém obsahu polymeru v roztoku při konstantní době rozpouštění 60 min a teplotě rozpouštění 190 °C.

1 —  $r$  — poloměr pórů (nm), 2 —  $V_p$  — objem pórů ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ),  
c — hmotový obsah polymeru (hm. %)



Obr. 3. Závislost rozpustnosti APA v KL na době rozpouštění při konstantní teplotě a obsahu polymeru 14,3 hm. %.

1 — teplota rozpouštění 190 °C, 2 — teplota rozpouštění 200 °C,  
3 — teplota rozpouštění 210 °C, R — množství rozpouštěného APA (hm. %), t — doba rozpouštění (min)

Objem pórů Sorbamidu není zřejmě závislý na době a teplotě rozpouštění APA v 6-KL, pokud se rozpustí všechnen polymer (obr. 6). Vzárust objemu pórů v době rozpouštění kratší než 30 min (teplota 90 °C) lze přičíst neúplnému rozpouštění APA za studovaných podmínek

Tab. 1. Filtrační vlastnosti Sorbamidu v porovnání s provozně aplikovanými křemelinami a stabilizátory

Vzorek	Průtočnost P (Dicalite) [ $\text{l} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ]	Sypná hmotnost $G_c$ [ $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ]	Objem za mokra $V_{M1}$ [l kg]	Spec. filtrační odpor [ $\text{r} \cdot 10^{-11} \cdot \text{m}^{-2}$ ]
Polyclar AT	270,0	200	7,3	18,5
Stabiquick 360	16,7	340	2,3	620,0
Křemelina HSC	645,0	187	3,1	17,0
Křemelina FC	23,0	130	3,9	257,0
Sorbamid 14	1720,0	290	4,2	2,3
Sorbamid 19	1430,0	315	3,3	3,9
Sorbamid 28	2860,0	450	2,8	3,4

Sorbamid 14 — APA 14,5 % hmotnostních — optimální texturní vlastnosti

Sorbamid 19 — APA 10 % hmotnostních

Sorbamid 28 — APA 20 % hmotnostních

Tab. 2. Texturní a sorpční vlastnosti Sorbamidu

Označení vzorku	S $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_p$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\epsilon$ %	r nm	A $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
2	2,8	0,854	49,5	620	19,5
3	4,2	0,642	42,5	306	14,5
4	5,6	0,669	43,5	238	17,5
5	4,0	0,412	32,1	206	19,0
6	5,6	1,241	58,8	448	16,7
8	6,9	0,645	42,6	188	17,5
10	6,0	0,655	42,9	218	17,5
11	7,7	0,671	43,6	194	17,3
14	4,7	0,679	43,9	218	17,3
15	1,7	0,203	18,9	238	18,0
17	2,9	0,564	39,3	388	16,3
18	2,7	0,492	36,1	364	17,8
19	3,0	0,645	42,6	430	18,8
29	5,2	0,739	45,9	154	15,5
30	6,4	1,172	57,4	468	15,8
32	3,7	0,610	41,2	190	15,5

S — měrný povrch  $V_p$  — objem pórů,  $\epsilon$  — porozita %, v — střední poloměr pórů, A — sorpční kapacita

(obr. 3), při nichž se mění poměr APA k 6-KL následkem oddělení nerozpouštěného podílu polymeru.

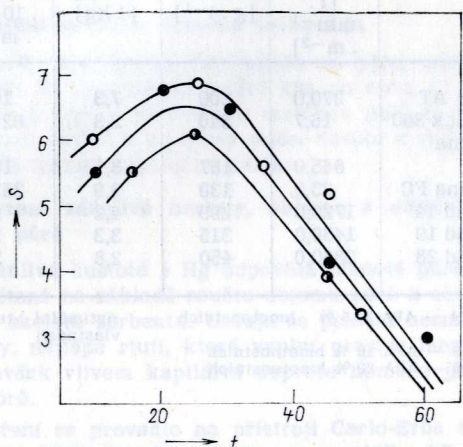
Změny měrného povrchu v závislosti na době rozpouštění (obr. 4) nemohou být způsobeny změnou počtu pórů, ale spíše změnou rozměru pórů, jak je zřejmé z obr. 7 pro teplotu 200 °C, kdy je všechnen polymer APA rozpustný.

Proces rozpouštění APA v 6-KL je závislý na teplotě rozpouštění. Na teplotě rozpouštění jsou pak závislé i texturní vlastnosti vzorků Sorbamidu. Průběh závislosti měrného povrchu na teplotě rozpouštění prochází maximem (obr. 8) při teplotě 200 °C. Z praktického hlediska je třeba tuto teplotu považovat za optimální při dané době a koncentraci složek. Je to teplota, při které se polymer úplně rozpustí. Při nižších teplotách vzhledem k nedokonalé rozpustnosti APA v 6-KL se mění poměr těchto složek v rozpustném podílu (obr. 9). Je zde podobný průběh jako při časové závislosti rozpustnosti APA v 6-KL (obr. 3).

Mezi středním poloměrem pórů a teplotou lze pozorovat určitou korelaci (obr. 10). Čím vyšší je teplota

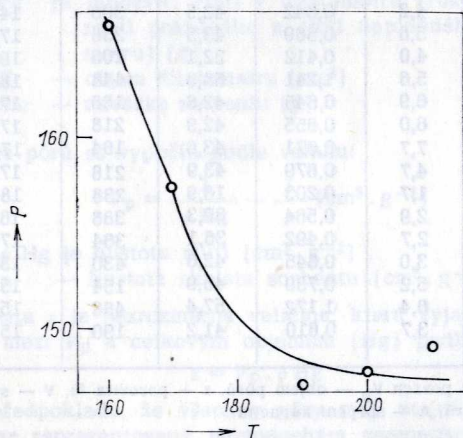


rozpouštění, čím menší je velikost středního poloměru pórů. Tato korelace souvisí pravděpodobně s větší degradací polymeru, resp. vznikem podílů s nižším polymeračním stupněm, které tvoří jiné krystalické útvary než výšemolekulární podíly při tuhnutí roztoku APA v 6-KL.



Obr. 4. Závislost měrného povrchu na době rozpouštění při teplotě rozpouštění 190 °C, 200 °C, 210 °C a hmotovém obsahu polymeru 14,3 %.

● — teplota rozpouštění 190 °C, ○ — teplota rozpouštění 200 °C, ◐ — teplota rozpouštění 210 °C,  $S$  — měrný povrch ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $t$  — doba rozpouštění (min)



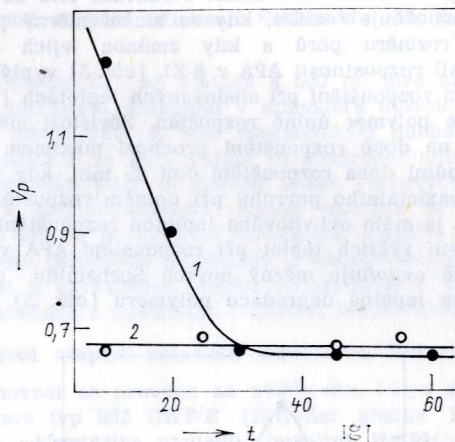
Obr. 5. Závislost středního viskozitního polymeračního stupně na teplotě rozpouštění polymeru při konstantní době rozpouštění 45 min a hmotovém obsahu polymeru 14,3 %.

$P$  — střední viskozitní polymerační stupeň,  $T$  — teplota [°C]

Texturní vlastnosti vzorků Sorbamidu jsou závislé i na režimu ochlazení roztoku APA v 6-KL. Při řízeném ochlazení [ $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ] se objeví zákal (vylučování krystalů) při teplotě  $135^\circ\text{C}$ . Velikost měrného povrchu, středního poloměru pórů a objemu pórů klesá s prodlužující se dobou prodlužení při  $135^\circ\text{C}$ . Tento efekt je způsoben zřejmě stupněm uspořádání makromolekul APA při tuhnutí roztoku. Dá se očekávat, že pokud bude vylučující se polymer obsahovat větší podíl krystalické fáze, hodnoty povrchu a pórů budou menší v důsledku vzniku kompaktnější struktury makromolekul.

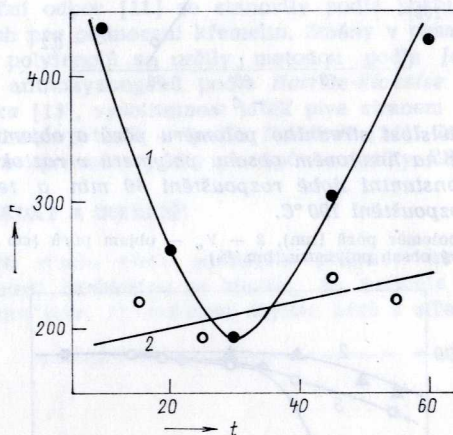
Částice Sorbamidu se vyznačují sférickým tvarem a úzkou distribucí velikosti. Vzhled částic je rozdílný v porovnání s v praxi zavedeným Polycharem AT (viz srovnání obr. 11 a 12).

Technologické vlastnosti Sorbamidu z hlediska jeho aplikace při filtraci jako součást křemelin jsou příznivé. V průměru odpovídá vlastnostem velmi hrubých křemelin.



Obr. 6. Závislost objemu pórů na době rozpouštění při teplotě rozpouštění 190 °C a 200 °C a hmotovém obsahu polymeru 14,3 %.

1 —  $V_p$  — objem pórů při teplotě rozpouštění 190 °C ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ), 2 —  $V_p$  — objem pórů při teplotě rozpouštění 200 °C ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $t$  — doba rozpouštění (min)



Obr. 7. Závislost středního poloměru pórů na době rozpouštění při konstantní teplotě rozpouštění a hmotovém obsahu polymeru 14,3 %.

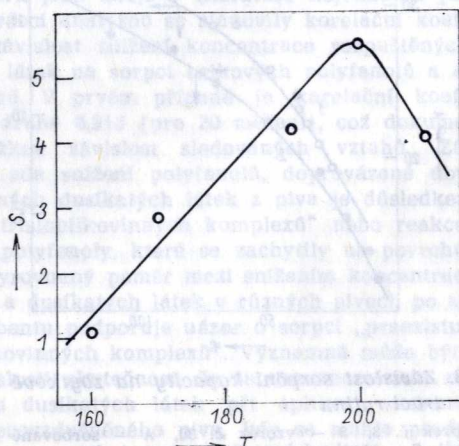
1 —  $r$  — poloměr pórů při teplotě rozpouštění 190 °C (nm), 2 —  $r$  — poloměr pórů při teplotě rozpouštění 200 °C (nm),  $t$  — doba rozpouštění (min)

Při aplikaci adsorpčních prostředků na předfiltrované pivo, lze nároky po stránce filtračních vlastností omezit na dvě kritéria, a to na dokonalou smáčivost a na průtočnost odpovídající minimálně  $300 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ , respektive na specifický filtrační odpor nepřesahující hodnotu  $50 \cdot 10^{-11} \text{ m}^{-2}$ . Podle výsledků v tabulce 1 mají vzorky Sorbamidu velmi vysokou průtočnost a malý specifický filtrační odpor, pouze sypaná hmotnost je vyšší než u běžných křemelin.

Příznivé filtrační vlastnosti Sorbamidu se potvrdily v modelových zkouškách (filtr Stella Meta Filters) s dávkováním tohoto adsorbentu do různých směsí křemelin HSC a FC při filtraci 10% i 12% piv. Dávka adsorbentu až do  $100 \text{ g/hl}$  piva nezpůsobila nárůst tlaku při filtraci, ani neovlivnila čírost zfiltrovaného piva [16].

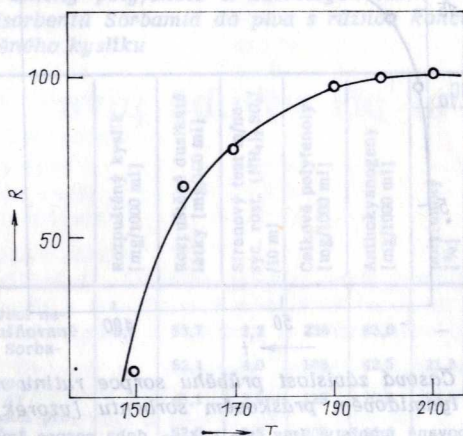


V procesu přípravy Sorbamidu se nemění fyzikální struktura APA, chemické změny jsou nevýznamné. Sorbamid je stálý vůči mikroorganismům, světlu a odolává běžným organickým rozpouštědlům. Rozpouští se pouze v silných organických a anorganických kyselinách (octová, mravenčí, sírová), ve fenolech a kresolech. Tají při 216 °C.



Obr. 8. Závislost měrného povrchu na teplotě rozpouštění při konstantní době rozpouštění 45 min a hmotovém obsahu polymeru 14,3 %.

s — měrný povrch (m² · g⁻¹), T — teplota (°C)



Obr. 9. Závislost rozpustnosti APA v KL na teplotě rozpouštění při konstantní době rozpouštění 45 min a obsahu polymeru 14,3 %.

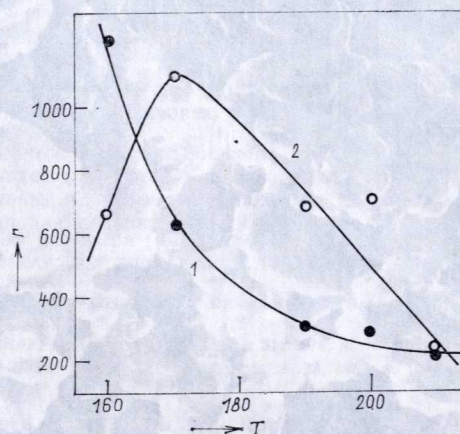
R — hmotový podíl rozpouštěného APA (hm. %), T — teplota (°C)

Při studiu sorpčních vlastností s rutinem jako modelovou složkou polyfenolů nebyly zjištěny podstatné rozdíly z hlediska průběhu sorpce jak je patrné z tvaru sorpčních isotherm dvou vybraných vzorků o rozdílných vlastnostech na obr. 13. Tvar sorpčních isotherm charakterizuje vztah mezi sorbentem a sorbovanou látkou.

Z výsledků měření vyplývá pro všechny zkoumané vzorky bez ohledu na rozdílné podmínky přípravy a rozdílné texturní vlastnosti velmi podobná hodnota sorpční kapacity (bod sorpční isothermy při zbytkové koncentraci 50 až 70 mg rutinu na litr), která se pohybuje od 15,5 do 19 mg rutinu na 1 g Sorbamidu (tab. 2) se střední odchylkou 20 %, což je srovnatelné s experimentální chybou stanovení.

Mechanismus sorpce na polyamidových sorbentech se

v literatuře popisuje jako chemisorpce [17, 18, 19, 20]. Tomuto typu interakce mezi sorbátem a sorbentem by měla nejspíše odpovídat sorpce v monomolekulární vrstvě, kdy dochází k přímému kontaktu povrchu sorbentu a sorbovaných molekul.



Obr. 10. Závislost středního poloměru pórů a objemu pórů na teplotě při konstantní době rozpouštění 45 min a hmotovém obsahu polymeru 14,3 %.

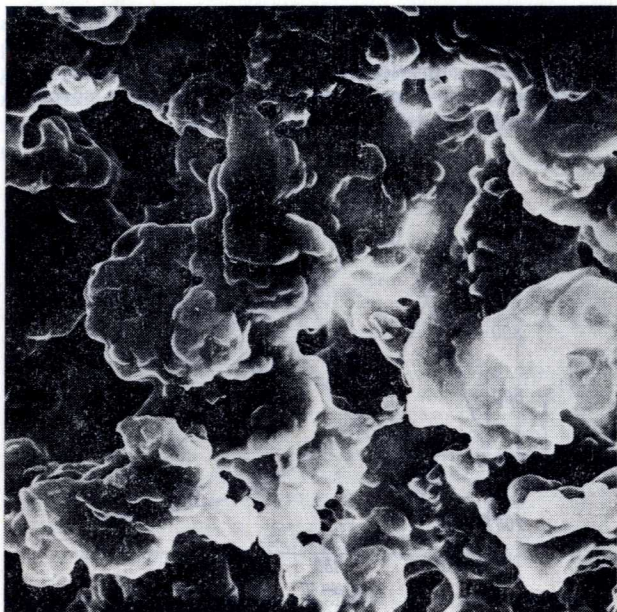
1 — r — poloměr pórů (nm), 2 — Vp — objem pórů (cm³ · g⁻¹), T — teplota (°C)



Obr. 11. Tvar částic Sorbamidu, řádkový elektronový mikroskop [SM-U3] Jeol [Japan], zvětšení 1000krát.

Z průměrných hodnot sorpčních kapacit 18 mg rutinu o molekulové hmotnosti 610 lze vypočítat, že 1 g adsorbentu zachytí  $1,8 \cdot 10^{19}$  molekul rutinu. Za předpokladu, že hustota rutinu je rovna 1, pak se sorbuje  $1,8 \cdot 10^{-8}$  m³ rutinu. Objem molekuly rutinu je přibližně  $1,0 \cdot 10^{-27}$  m³. Uvažuje-li se krychlový tvar molekuly, měla by stěna plochu  $1,0 \cdot 10^{-18}$  m² a všechny sorbované molekuly v jedné vrstvě na gram Sorbamidu by zaujímaly plochu 18 m². Průměrná hodnota měrného povrchu vzorků Sorbamidu je 5 m² · g⁻¹. Z časového průběhu sorpce rutinu (obr. 14) je zřejmé, že jde o velmi





Obr. 12. Tvar částic Polyclaru AT, řádkový elektronový mikroskop JSM-U<sub>3</sub> Jeol (Japan), zvětšení 1000krát.

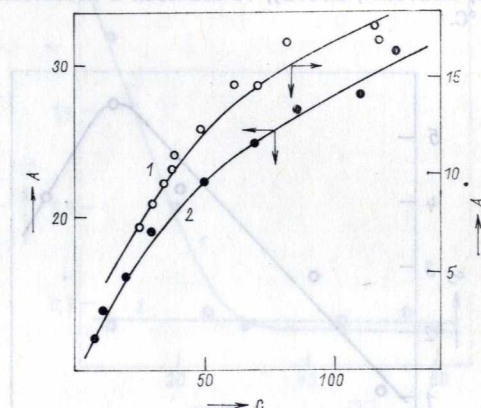
Tab. 3. Změny polyfenolových látek a síranového testu při laboratorním ověřování adsorbentu Sorbamid

Analýza	Srovnávací pivo 1	Sorbamid 14	Polyclar AT	Srovnávací pivo 2	Sorbamid 14	Polyclar AT
Anthokyanogeny [mg/1000 ml]	65,5	42,0	20,5	38,0	26,5	18,0
Polyfenoly [mg/1000 ml]	287,0	207,0	111,0	196,0	128,0	98,0
Úbytek anthokyanogenů [%]	—	35,9	68,7	—	30,3	57,9
Úbytek polyfenolů [%]	—	27,9	61,3	—	3,7	50,0
Síranový test ml nasyc. rozt. (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> na 10 ml piva	2,5	3,7	3,8	1,65	2,0	2,1
Specifický povrch [m. g]	—	4,7	0,2	—	4,7	0,6

rychlou sorpci na povrchu porézního Sorbamidu a rutin bude asi vázán v několika vrstvách (polyvrstevná sorpce). Potvrzení tohoto předpokladu by vysvětlilo rozdíly v adsorpci polyfenolů piva, které jsou závislé na fyzikálně chemických vlastnostech tohoto nápoje [16].

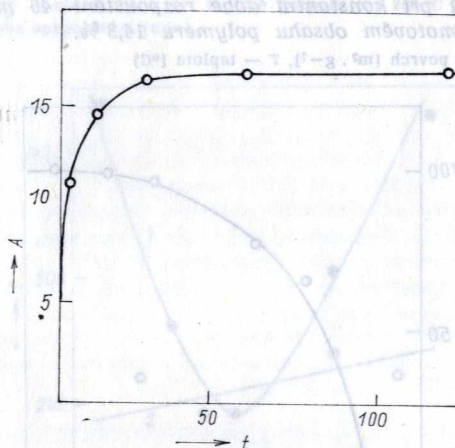
Při studiu sorpce polyfenolů piva měly všechny testované vzorky Sorbamidu podstatně nižší (v průměru 50 %) účinnost komerčního přípravu Polyclaru AT (viz příklady na dvou typech piva v tab. 3). Takovéto srovnání adsorbentů na základě koncentračních změn polyfenolů v upraveném pivu není zcela přesné. Při použití vysokých dávek 200 g.h<sup>-1</sup> v laboratorním testu se může projevit vyčerpání určité frakce polyfenolů, které jsou daným přípravkem zachyceny přednostně. Přitom afinita k polyfenolovým látkám u jednotlivých adsorbentů může být značně odlišná v závislosti na uspořádání reagujících skupin sorbentu a sorbatu a na fyzikálně chemických vlastnostech reagujících látek. Van-craenenbroeck [21] zjistil u Polyclaru AT rozdílnou sorpci určitých typů polyfenolů v závislosti na dávce adsorbentu: do 40 g.h<sup>-1</sup> klesá koncentrace katechinů poměrně pomalu, od této dávky se již nemění. Naproti

tomu pokles biflavanů je zpočátku velmi rychlý, později se zpomaluje. Dávkou 5 g.h<sup>-1</sup> Polyclaru AT byla ztráta biflavanů z piva asi 48 %. Pro adsorpci 78 % původního množství uvedených látek je třeba 30 g Polyclaru AT na hl piva.



Obr. 13. Závislost sorpční kapacity na zbytkové koncentraci rutinu

1 — vzorek č. 3, 2 — vzorek č. 30, A — sorbované množství (mg.g<sup>-1</sup>), C — zbytková koncentrace (mg.l<sup>-1</sup>).



Obr. 14. Časová závislost průběhu sorpce rutinu na polyamidovém práškovém sorbentu (vzorek č. 3).

A — sorbované množství (mg.g<sup>-1</sup>), t — doba sorpce (min)

Z hlediska ovlivnění tvorby zákalu v pivu je důležitý jak stupeň polymerace, tak struktura polyfenolů. Je známo, že různé polyfenoly způsobují zákal odlišné intenzity, a proto difference v dosažených úbytcích celkových polyfenolů a anthokyanogenů aplikací adsorbentů nejsou jednoznačně rozhodující. Tvorba zákalů stoupá od monomérů, dimérů, trimérů k polymérům, ale také např. prokyanidin B<sub>3</sub> (katechin-katechin) zvyšuje tvorbu zákalu mnohem rychleji než prokyanidin B<sub>4</sub> (katechin-epikatechin) [1]. Určitý význam má i počet hydroxylových skupin v molekule [22]. Podrobné sledování sorpční specifity polymérů na základě změn koncentrace jednotlivých polyfenolových sloučenin je však instrumentálně náročné a dosud spojeno s řadou problémů, zejména s kvantitativní izolací polyfenolů z analyzovaných vzorků.

V článku uvedené výsledky však neznámají, že sorpční účinnost Sorbamidu vůči polyfenolům není závislá na velikosti měrného povrchu adsorbentu. Je však ovlivňována řadou faktorů, jako je diferenciální distribuce velikosti pórů, smáčivost povrchu, složení piva



apod. Nelze také přesněji definovat vliv s polyfenoly současně vylučovaného podílu dusíkatých sloučenin. V průběhu všech zkoušek s vsádkovou aplikací a s modelovou filtrací se Sorbamidem se stanovily i prokazatelné úbytky celkových rozpuštěných dusíkatých látek z piva a zvýšení síranového testu. Obdobné výsledky se zjistily i při aplikaci Polyclaru AT, o jehož vlivu v daném směru jsou údaje v literatuře nejednotné [23, 24, 25]. Regresní analýzou se stanovily korelační koeficienty pro závislost snížení koncentrace rozpuštěných dusíkatých látek na sorpci celkových polyfenolů a anthokyanogenů. V prvním případě je korelační koeficient 0,928, v druhé 0,916 (pro 20 měření), což dokumentuje velmi úzkou závislost sledovaných vztahů. Zůstává otázkou, zda snížení polyfenolů, doprovázené úbytkem rozpuštěných dusíkatých látek z piva je důsledkem adsorpce „tríslobílkovinných komplexů“ nebo reakce bílkovin s polyfenoly, které se zachytily na povrchu sorbentu. Vyrovnaný poměr mezi snížením koncentrace polyfenolů a dusíkatých látek v různých pivech po aplikaci adsorbentu podporuje názor o sorpci „preexistujících tríslobílkovinných komplexů“. Významná může být v této souvislosti skutečnost, že se nezaznamenalo zvýšení v úbytku dusíkatých látek při aplikaci sorbentů do značně provzdušněného piva, kdy se mohla předpokládat zvýšená „tríslobílkovinná síla“ sorbovaných polyfenolů vlivem oxidační polymerace (tab. 4).

Tab. 4. Změny polyfenolů a dusíkatých látek při aplikaci adsorbentů Sorbamid do piva s různou koncentrací rozpuštěného kyslíku

Vzorek	Rozpuštěný kyslík [mg/1000 ml]	Roztlučené dusíkaté látky [mg/100 ml]	Síranový test m/ha- syc. rost. (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / 10 ml	Celkové polyfenoly [mg/1000 ml]	Anthokyanogeny [mg/1000 ml]	Úbytek	
						polyfenoly [%]	anthokya- nogeny [%]
Srovnávací ne- provzdušňované	0,7	53,7	3,2	238	63,0	—	—
Úprava Sorba- midem		52,1	4,0	186	42,5	21,8	32,5
Úprava poly- clarem AT		48,1	3,9	123	20,5	52,0	68,4
Srovnávací pro- vzdušněné		52,0	2,5	209	60,5	—	—
Úprava Sorba- midem	6,4	49,5	3,3	163	40,0	22,0	33,6
Úprava Poly- clarem AT		46,7	3,3	80	22,0	66,9	64,2

Získané poznatky ze studií o vlastnostech adsorbentů se v současné době využívají ve výzkumu nových typů účinnějších polyamidových adsorbentů a v pokusné realizaci výroby.

#### Literatura

- [1] GARDNER, R. J., MC GUINNES, J. D.: MBAA Techn. Anart., 14, 1972, s. 250.
  - [2] GRACEY, D. E. F., BARKER, R. L.: Proc. EBC, Copenhagen 1981, IRL Press Limited, London 1981, s. 471.
  - [3] KRETSCHMER, M.: Brauwiss. 33, 1980, s. 243.
  - [4] ERBER, M. L.: Mschr. Brauerei, 34, 1981, s. 80.
  - [5] DADIĆ, M.: MBAA Techn. Quart., 11, 1974, s. 140.
  - [6] BLOCKMANS, CH., Masschelein, C. A., Dewreux, A.: Proc. EBC Berlin (West) 1979, DSW Dordrecht 1979, s. 279.
  - [7] PV — 1848-78, KUBÁNEK, V., VERUOVIČ, B., KRÁLÍČEK, J., CIMBUREK, Z.: Čs. aut. o. č. 202215 z 18. 8. 1980.
  - [8] PV — 4794-78, KUBÁNEK, V., VERUOVIČ, B., KRÁLÍČEK, J., CIMBUREK, Z.: Čs. aut. o. č. 213002 z 22. 2. 1982.
  - [9] PV — 2423-79, BASAŘOVÁ, G., KUBÁNEK, V., KRÁLÍČEK, J., ŠKACH, J., VERUOVIČ, B.: Čs. aut. o. č. 202477 z 8. 8. 1980.
  - [10] KAHLER, M., VOBORSKÝ, J.: Filtrace piva, SNTL Praha 1981, s. 287 a 289.
  - [11] VOBORSKÝ, J.: Przemysl fermentacyjny, v tisku.
  - [12] JERUMANIS, J.: Brauwiss. 25, 1972, s. 319.
  - [13] MOŠTEK, J.: Analytické metody ke cvičení z kvasné chemie a technologie, I. část. SNTL Praha 1973, s. 182.
  - [14] BASAŘOVÁ, G., ČERNÁ, I., KOVÁŘÍKOVÁ, J.: Kvas. prům., 21, 1975, s. 217.
  - [15] Analytika EBC, 3. vydání, Zürich 1965.
  - [16] BASAŘOVÁ, G., ŠKACH, J., VOBORSKÝ, J.: Moderní postupy pro výrobu koloidně stabilních pív (Výzkumná zpráva OÚ e. č. 9) VÚPS, Praha 1979.
  - [17] GRASSMANN, W., ENDRES, H., OPELT, M., EL-SISSI, H.: Leder, 10, 1959, s. 149.
  - [18] CANON, C. G.: Microchim. Acta, 2, 1955, s. 335.
  - [19] ENDRES, H.: J. Chromat., 17, 1965, s. 585.
  - [20] ENDRES, H.: Angew. Chem., 75, 1963, s. 288.
  - [21] VANCRAENENBROECK, R., KARA ZATKI, M., DEWREUX, A.: Proc. EBC Berlin (West) 1979, DSW Dordrecht 1979, s. 293.
  - [22] MULKAY, P., TOUILLAX, R., JERUMANIS, J.: Cerevisia, 6, 1977, s. 250.
  - [23] WEYH, H., POSTEL, W., DRAWERT, F.: Brauwelt, 115, 1975, s. 714.
  - [24] SCHAFFT, H.: Mschr. Brauerei, 31, 1978, s. 312.
  - [25] NARZISS, L., GROMUS, J.: Brauwiss. 35, 1982, s. 198.
- Basařová, G. - Škach, J. - Kubánek, V. - Veruovič, B.: Způsob hodnocení texturních, technologických a sorpčních vlastností adsorbentu polyfenolových látek Sorbamid.** Kvas. prům. 29, 1983, č. 9, s. 193—200.
- Na příkladu polyamidového adsorbentu polyfenolů Sorbamid se dokumentuje způsob hodnocení vlivu přípravy, a to hmotnostního poměru základních surovin, teploty a doby rozpouštění poly-6-kaprolaktamu v 6-kaprolaktamu na rozdíly v měrném povrchu, objemu a středním poloměru pórů tohoto přípravku, dále sorpční kapacita jednak na základě množství vázaného rutinu 1 g Sorbamidu, jednak podle procentního podílu úbytku celkových polyfenolů a anthokyanogenů při aplikaci sorbentu do piva. Technologické vlastnosti Sorbamidu se stanovily na základě sypané hmotnosti, objemu za mokra a filtračního odporu při dávkování s běžnými směsmi křemelin. Diskutované hypotézy o mechanismu účinku Sorbamidu vůči polyfenolům se dále experimentálně odzkoušely při vývoji nových typů adsorbentů, o nichž bude referováno v následujících sděleních.
- Басаржова, Г. Шках, И., Кубанек, В., Веруович, Б.: Метод оценки текстурных, технологических и сорбционных свойств адсорбента полифеноловых веществ Сорбамид.** Квас. прум., 29, 1983, № 9, стр. 193—200.
- На примере полиамидного адсорбента полифенолов Сорбамид документируется способ оценки влияния приготовления, и то весового соотношения основного сырья, температуры и времени растворения поли-6-капролактама в 6-капролактаме, на разницы в удельной поверхности, объеме и среднем радиусе пор этого препарата, далее сорбционная емкость, как на основе связанного рутина 1 г Сорбамид, так и по процентной доле убыли суммарных полифенолов и антоцианогенов при применении сорбента в пиве. Технологические свойства Сорбамиды были установлены на основе насыщенного веса, объема в мокром состоянии и фильтрационного сопротивления при дозировке с применяемыми смесями одноатомных земель. Обсуждающиеся гипотезы о механизме действия Сорбамиды в отношении к полифенолам далее экспериментально испытываются при разработке новых типов адсорбентов, о которых будет доложено в следующих сообщениях.
- Basařová, G. - Škach, J. - Kubánek, V. - Veruovič, B.: Method for an Evaluation of Texture, Technologic and Sorption Properties of Adsorbent for Polyphenolic Substances Sorbamid.** Kvas. prům. 29, 1983, No. 9, p. 193—200.



A method for an evaluation of a preparation effect of polyamide adsorbent of polyphenols Sorbamid is described. Properties such as the mass ration of basic raw materials, temperature, time of dissolution of poly-6-caprolactam in 6-caprolactam on differences of a surface area, a volume and a mean diameter of pores in this agent, sorption capacity according to the quantity of immobilized rutin of 1 g of Sorbamid and according to the percentage fraction of a drop in all polyphenols and anthocyanogenes of an application of sorbent into beer are mentioned. The technological properties of Sorbamid were determined on a base of the loose mass, wet volume and pressure drop during filtration in the dosage with commerce mixtures of infusorial earth. Hypotheses about the principle of the effect of Sorbamid to polyphenols are discussed. New types of adsorbents are tested at present and the results will be published later.

**Basařová, G. - Škach, J. - Kubánek, V. - Vernovič, B.:**  
**Beurteilung der Textur, der technologischen und Sorptionseigenschaften des Polyfenole-Adsorbens Sorbamid.**  
Kvas. prům. 29, 1983, Nr. 9, S. 193—200.

An dem Beispiel des Polyamid-Adsorptionsmittels der Polyfenole Sorbamid dokumentieren die Autoren die Methoden zur Bewertung des Einflusses der Aufbereitung, und zwar des Masseverhältnisses der Grundrohstoffe, der Temperatur und der Auflösungszeit des Poly-6-Kaprolaktams in 6-Kaprolactam auf die Unterschiede in der spezifischen Oberfläche, Volumen und dem mittleren Halbmesser der Poren dieses Präparats, weiter auch die Bewertung der Sorptionskapazität nicht nur aufgrund der Menge des durch 1 g Sorbamid gebundenen Rutins, sondern auch nach dem Prozentanteil der Abnahme der Gesamtpolyfenole und Anthocyanogene bei der Applikation des Präparats in das Bier. Die technologischen Eigenschaften des Sorbamids wurden aufgrund der Schüttmasse, des Volumens im nassen Zustand und des Filtrationswiderstands bei der Dosierung mit geläufigen Kieselgurgemischen ermittelt. Die diskutierten Hypothesen über den Mechanismus der Sorbamid-Wirkung auf die Polyfenole werden im Rahmen weiterer experimentaler Arbeiten bei der Entwicklung neuer Adsorbententypen erprobt; diese anknüpfende Problematik wird in nachfolgenden Mitteilungen veröffentlicht werden.