

I. část. Koloidní stabilizace piva

Ing. JOSEF ŠKACH, CSC., Ing. ALEXANDR MIKYŠKA, Ing. IVANA ZIMOVÁ, Výzkumný ústav pivovarsko-sladařský, 120 44 Praha

Klíčová slova: *křemičitý sol, pivo, koloidní stabilita, bílkoviny, způsoby aplikace*

ÚVOD

V posledních letech nedošlo v technologických principech koloidní stabilizace, využívaných v běžné praxi, k žádným zásadním změnám. Stále se vychází z obecně platného názoru, že pro tvorbu koloidních zákalů je rozhodující přítomnost protein-polyfenolových komplexů, ať již geneze těchto základních stavebních kamenů koloidních zákalů je jakákoliv [1–7]. Od tohoto principu se odvozují prakticky veškeré stabilizační postupy zaměřené na snižování koncentrace výšemolekulárních dusíkatých látek a polyfenolových složek extraktu včetně potlačení oxidačních změn v závěru výroby piva.

Jedním z inovačních trendů rozšiřujících spektrum stabilizačních prostředků je výzkum využití křemičitých solů v pivovarské technologii. Využívá se skutečnosti, že křemičitý sol vnesený do kapaliny se za určitých podmínek mění v gel schopný sorbovat dusíkaté prekurzory zákalu.

Pokusy provedené biochemickým oddělením VÚPS Praha se zaměřily na vypracování technologie koloidní stabilizace piva s využitím československého křemičitého solu Tosil P. Pozornost se věnovala i dalším účinkům tohoto prostředku na kvalitativní parametry piva.

ROZBOR PROBLÉMU

Základním principem umožňujícím použití křemičitých solů pro zvýšení koloidní stability piva je přechod solu v gel po jeho aplikaci do upravovaného média s následnou sedimentací umožňující oddělení vytvořeného gelu od kapaliny.

Křemičitý sol je tvořen koloidními částicemi křemičitanu. Pro jeho popis je nejvýznamnější chemická analýza, charakteristika solvatovaných částic (velikost, distribuce velikosti, porozita, stupeň agregace) a fyzikální charakteristika [8].

Prvým krokem pro přeměnu solu v gel, tedy tvorbu trojrozměrné sítě, je kolize dvou křemičitých částic s dostatečně nízkým nábojem na povrchu, přičemž jsou tvořeny siloxanové vazby poutající nevratně částice solu. Tvorba zmíněných vazeb je katalyzována přítomností hydroxylových iontů. V isoelektrickém bodu solu, tj. při hodnotách pH okolo 2, je stupeň kondenzace skupin Si-O-Si minimální; se stoupajícím pH je úměrný koncentraci hydroxylových iontů. Nad pH 6 je tvorba gelu opět pomalá vlivem vzrůstajících negativních nábojů na povrchu částic a z toho plynoucího vzájemného odpuzování.

Primárním faktorem pro využití křemičitého solu je tedy pH prostředí. Dalším důležitým faktorem je přítomnost soli. Tyto látky obecně snižují odpudivé síly mezi shodně nabitými částicemi. Kromě uvedených faktorů záviselých na prostředí mají pro přeměnu solu v gel značný význam i vlastní parametry solu, zejména koncentrace a velikost částic. Míra tvorby gelu je úměrná celkové ploše povrchu částic v daném objemu gelu.

Z uvedených údajů o podmínkách ovlivňujících tvorbu gelu je zřejmé, že při aplikaci během výroby piva jsou zajištěny podmínky pro spontánní přeměnu solu v gel. Pro použití solu tak připadají v úvahu různé fáze výroby piva počínaje horkou mladinou [5, 9, 10]. Rovněž při aplikaci v případě dvoufázového kvašení v cylindricko-nických tancích se dospělo k příznivým výsledkům [11].

Pro komplexní zhodnocení nového stabilizačního postupu platí obecně, že kromě stanovení stabilizační účinnosti a způsobu aplikace je nutno posoudit i možnost negativních účinků stabilizačního agens, zahrnující rušivý vliv na technologii výroby, ztráty některých složek extraktu piva, dokonalost oddělení prostředku od piva a vnesení cizorodých látek.

Pokusy, které provedl Reible se spolupracovníky [5, 9—11] prokázaly značnou stabilizační schopnost křemičitých solů bez významných negativních dopadů na technologii výroby piva. Přesto jsme těmto otázkám věnovali značnou pozornost vzhledem k rozdílnému původu zkoumaného solu.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Veškeré pokusy se provedly s křemičitým solem, který s obchodním názvem Tosil P dodává Tonaso, n.p. Neštěmice. Sol je určen pro použití v potravinářství a jeho kvalitativní parametry jsou zakotveny v příslušné podnikové normě [12].

Pro aplikaci Tosilu P v laboratorním měřítku se odebraly provozně vyrobená 12% světlá mladina, mladé pivo a pivo po filtraci. Tosil P se dával v množství odpovídajícím dávce 50, 100, 150 a v případě piva též 200 g na 1 hl.

Mladina se upravila v lahvích NTS 1000 ml (infuzní láhve), které se po zakvašení opatřily kvasnou rourkou. Zákvasná teplota byla 7 °C; kvašení probíhalo 12 dnů při teplotě okolí 5 °C.

Mladé pivo po úpravě Tosilem P dokvašovalo v ocelových tlakových nádobách při teplotě 2 °C po dobu 40 dnů.

Hotové pivo se upravilo opět v lahvích NTS 1000 ml, které se po uzavření umístily na 4 dny do chladicího boxu s teplotou 5 °C.

Porovnání účinku Tosilu P s komerčně dostupnými silikagelovými adsorbenty dusíkatých látek proběhlo podle následujícího schématu: V provozu se odebrala studená 12% světlá mladina a kvasnice. Hlavní kvašení v kvasných válcích objemu 20 l, konstantní teplota okolí 7,5 °C, zákvasná teplota 6 °C, doba kvašení 7 dnů. Zrání piva proběhlo v ocelových 17 l tlakových nádobách při teplotě 2 °C po dobu 40 dnů. Takto připravené pivo bez úpravy Tosilem P se kontaktovalo po dobu 30 minut se silikagelovými prostředky za míchání na magnetické míchače a rovněž se upravilo Tosilem P v dávce 150 g na 1 hl. Stejná dávka se použila i pro pivo upravené na začátku kvašení — 150 g Tosilu P na 1 hl mladiny.

Porovnání účinku Tosilu P a taninu se provedlo ve čtvrtprovozním měřítku s využitím provozní mladiny. Připravilo se pivo nestabilizované, pivo upravené taninem v dávce 5 g na 1 hl při sudování, pivo upravené Tosilem P v dávce 150 g na 1 hl při sudování a pivo upravené dávkou Tosilu P rozdělenou mezi zakvašovanou mladinu a mladé pivo (150 + 150 g/hl). Podmínky přípravy piva byly obdobné jako v případě vzorků pro aplikaci sorbentů na bázi silikagelu, s výjimkou teploty zrání, která byla 0 až 1 °C. Pokusná piva se zfiltrovala deskovým filtrem s filtračními vložkami KK 10 z NDR a stočila do lahví.

V provozních zkouškách se Tosil P aplikoval obdobně jako v předchozích pokusech. Jednotlivé varianty jsou zřejmé z legendy příslušných tabulek. Upravovalo se 12% světlé pivo vyrobené postupem běžným v pokusném závodě.

Běžné analýzy se prováděly podle Pivovarsko-sladařské

analytiky [13] s výjimkou stanovení celkových polyfenolů [14], anthokyanogenů [15], bílkovinného dusíku reakcí s Coomassie Brilliant Blue [16, 17], testu síranem amonným [18], pěnivosti [19], barvy piva [20] a obsahu křemíku atomovou absorpční spektroskopií [21]. Skutečná koloidní trvanlivost se hodnotila objektivně periodickým měřením zákalu piva skladovaného v temnu při 20 °C nefelometrem firmy Radiometr A/S, Dánsko — typ UKM 1. Za hranici se zvolil zákal povolený ČSN [22]. Pěnová schopnost meziproduktů se stanovila modifikací metody Rosse a Clarka [23].

DISKUSE VÝSLEDKŮ

Laboratorní pokusy s dávkováním Tosilu P v různých fázích výroby sloužily k posouzení míry stabilizačního účinku solu, hodnocené na základě analytických kritérií, postihujících stabilizační zásah. Ze sledovaných změn koncentrace dusíkatých látek vyplývá z hodnot bílkovinného dusíku a celkového dusíku velice silná afinita tvořícího se gelu k dusíkatým složkám extraktu meziproduktů i piva (tab. 1, 2, 3). Vysoká sorpční účinnost se odráží i v hodnotách testu síranem amonným, který v podstatě charakterizuje stálost bílkovin v roztoku, resp. jejich odolnost proti vysolení. Významný je výrazný účinek Tosilu P s ohledem na relativně nízké dávky aktivní složky — oxidu křemičitého. Dávka 150 g/hl odpovídá přibližně 55 g/hl komerčního xerogelu z hlediska obsahu aktivní složky.

Tabulka 1. Testování přídavku Tosilu P do mladiny

Dávka Tosilu P (g/hl)	0	50	100	150
Celkový dusík (mg/100 ml)	52,92	51,33	50,09	47,22
Bílkovinný dusík (mg/100 ml)	16,0	14,2	14,2	13,6
Síranový test (ml/10 ml)	0,85	1,70	2,25	2,95
Celkové polyfenoly (mg/l)	163	166	169	162
Anthokyanogeny (mg/l)	48,5	45,3	46,3	44,3
Křemík (mg/l)	60	51	48	60

Tabulka 2. Testování přídavku Tosilu P do mladého piva

Dávka Tosilu P (g/hl)	0	50	100	150
Celkový dusík (mg/100 ml)	71,48	71,48	70,43	70,78
Bílkovinný dusík (mg/100 ml)	12,2	12,0	10,9	10,6
Síranový test (ml/10 ml)	0,95	1,80	2,65	3,00
Celkové polyfenoly (mg/l)	185	189	189	193
Anthokyanogeny (mg/l)	44,5	45,3	44,5	46,5
Hořkost (jH)	28,1	27,3	27,3	27,4
Barva (j. EBC)	10,2	9,9	9,7	9,9
Pěnová schopnost	200	205	199	191

Tabulka 3. Testování přídavku Tosilu P do piva

Dávka Tosilu P (g/hl)	0	50	100	150	200
Celkový dusík (mg/100 ml)	63,00	61,92	60,84	60,30	58,34
Bílkovinný dusík (mg/100 ml)	12,8	9,4	8,8	8,6	8,1
Síranový test (ml/10 ml)	1,10	2,25	2,85	3,25	3,40
Celkové polyfenoly (mg/l)	194	191	188	190	181
Anthokyanogeny (mg/l)	44,5	45,0	46,0	48,5	48,0
Hořkost (jH)	21,2	21,3	22,2	21,3	21,5
Barva (j. EBC)	9,63	9,25	9,25	9,13	9,15
Křemík (mg/l)	58	55	62	58	55

Naproti tomu se nepozorovaly úbytky polyfenolových látek, podstatné snížení barvy piva, zhoršení pěnové schopnosti a ztráty hořkých látek. Důležité je, že i v případě dávkování Tosilu P do hotového piva, tedy poslední aplikační možnosti, se křemičitý sol zcela vyloučil, jak dokumentuje stanovení obsahu křemíku v tabulce 3.

Čtvrtprovozní zkoušky sloužily k porovnání stabilizačního účinku Tosilu P jak se srážecím prostředkem

Tabulka 4. Porovnání sorpční účinnosti Tosilu P se silikagelovými adsorbenty

	SR	SA	SB	O/T	T/O	T/T
Celkový dusík (mg/100 ml)	48,79	46,69	47,38	47,60	46,54	46,22
Bílkovinný dusík (mg/100 ml)	20,0	18,8	19,6	15,5	17,7	14,7
Síranový test (mg/10 ml)	0,9	1,4	1,7	1,2	1,2	1,8

SR — bez stabilizačních úprav
SA — úprava adsorbentem A, 75 g/hl
SB — úprava adsorbentem B, 75 g/hl
O/T — Tosil P do hotového piva, 150 g/hl
T/O — Tosil P do mladiny, 150 g/hl
T/T — Tosil P do mladiny, 150 g/hl + do hotového piva, 150 g/hl

taninem, tak se silikagelovými adsorbenty. Při aplikaci solu se uplatňují v podstatě oba efekty, sorpce na aktivní povrch tvořícího se gelu i čířící účinek rozptýleného gelu při jeho sedimentaci.

Porovnání účinnosti Tosilu P se dvěma komerčně dostupnými silikagelovými stabilizátory ilustrují analytické parametry v tab. 4. Z výsledků stanovení celkového a bílkovinného dusíku je patrna vyšší sorpční účinnost Tosilu P, dávkovaného jak při hlavním kvašení, tak do hotového piva. Pokles obsahu dusíkatých látek se však nepromítá v odpovídajícím zvýšení hodnoty síranového testu. Tento jev lze vysvětlit skutečností, že u silikagelových adsorbentů s definovanou velikostí pórů je ostřeji vymezena sorpční specifita z hlediska velikosti molekul sorbovaných látek, zatímco v případě Tosilu P se jedná o sorpci na právě se tvořící aktivní povrch gelu a limitace velikostí pórů je minimální.

Výsledky pokusů s porovnáním účinku Tosilu P a taninu shrnuté v tab. 5 hovoří ve prospěch aplikace Tosilu P. Zlepšení skutečné koloidní trvanlivosti pív upravených Tosilem P proti pívu srovnávacímu i upravenému taninem ukazuje opět značnou stabilizační účinnost křemičitého solu. V této souvislosti je pozoruhodná koloidní stabilita neupraveného srovnávacího piva, daná nejen příznivým složením mladiny, ale i zráním při nízké teplotě (0 až 1 °C), čímž se vytvořily podmínky pro ustavení přirozené koloidní rovnováhy.

Tabulka 5. Porovnání účinnosti stabilizace Tosilem P s taninem

	SR	O/Ta	T/O	T/T
Hmotnostní zlomek ethanolu (%)	4,20	4,19	4,21	4,33
Hmotnostní zlomek extraktu původní mladiny (%)	12,06	12,00	11,98	12,04
Prokvašení zdánlivé (%)	83,5	83,8	86,3	86,2
Prokvašení skutečné (%)	67,5	67,7	69,8	69,7
Barva (j. EBC)	10,9	10,4	10,5	10,6
Hořkost (j. EBC)	24,7	22,7	22,0	23,9
Anthokyanogeny (mg/l)	38,0	37,5	35,0	36,0
Celkové polyfenoly (mg/l)	218	234	196	212
Celkový dusík (mg/100 ml)	60,31	58,15	58,15	59,25
Bílkovinný dusík (mg/100 ml)	15,4	14,2	13,0	12,7
Síranový test (ml/10 ml)	1,15	1,75	1,55	2,20
Skutečná trvanlivost (dny)	219	252	323	279

SR — bez stabilizačních úprav
O/Ta — úprava taninem při sudování; 5 g/hl
T/O — Tosil P do mladiny, 200 g/hl
T/T — Tosil P do mladiny, 100 g/hl + do hotového piva, 100 g/hl

Výsledky provedených provozních zkoušek verifikovaly zjištění z laboratorních a čtvrtprovozních podmínek (tab. 6). Hodnoty síranového testu, změny čírosti po chladovém šoku (6 h při 0 °C), čírost po 3 měsících skladování při laboratorní teplotě i skutečně dosažená trvanlivost piva ukazují vysokou stabilizační účinnost Tosilu P, která je srovnatelná s úpravou taninem. Proti srovnávacímu pívu se podařilo prodloužit trvanlivost přibližně o 3 měsíce, takže v daném případě přesáhla koloidní trvanlivost stabilizovaných vzorků 5 měsíců.

Senzorické vlastnosti pív nebyly dotčeny, jak prokázalo hodnocení pomocí trojúhelníkového testu, které bylo neprůkazné. Zaznamenalo se částečné zhoršení pěnivosti stabilizovaných pív hodnocené metodou Rosse a Clarka. V tomto případě vzorky upravené Tosilem P však vykazovaly příznivější hodnoty nežli vzorek upravený taninem.

Tabulka 6. Vybrané analytické parametry provozních vzorků pív

	T/O	O/T	T/T	O/Ta	SR
Hmotnostní zlomek ethanolu (%)	4,12	4,22	4,06	4,17	4,11
Hmotnostní zlomek extraktu původní mladiny (%)	11,88	12,02	11,93	12,13	12,29
Prokvašení zdánlivé (%)	83,0	83,9	81,1	81,9	79,7
Prokvašení skutečné (%)	67,3	68,1	65,8	66,4	64,6
Pěnivost	107	104	115	97	121
Anthokyanogeny (mg/l)	60,0	57,0	61,0	60,0	60,0
Celkové polyfenoly (mg/l)	191	190	190	200	202
Celkový dusík (mg/100 ml)	52,26	54,40	51,90	55,47	63,51
Bílkovinný dusík (mg/100 ml)	11,6	13,6	12,2	13,9	14,5
Síranový test (ml/10 ml)	3,55	3,65	3,55	3,60	1,35
Čírost po stočení (j. EBC)	0,11	0,23	0,25	0,24	0,23
Čírost po 6 h při 0 °C (j. EBC)	0,13	0,27	0,48	0,36	2,43
Čírost po 90 dnech skladování (j. EBC)	0,28	0,36	0,37	0,42	1,00
Skutečná trvanlivost (dny)	186	172	159	162	76

T/O — Tosil P při spílání, 200 g/hl
O/T — Tosil P při sudování, 200 g/hl
T/T — Tosil P při spílání 100 g/hl + při sudování 100 g/hl
O/Ta — tanin při sudování 4 g/hl
SR — bez stabilizačních úprav

Aplikace Tosilu P umožňuje kromě zvýšení koloidní stability i další technologické výhody. Jedná se o možnost zlepšení filtrovatelnosti a ovlivnění průběhu hlavního kvašení. Těmto otázkám bude věnována II. část našeho sdělení.

Literatura

- [1] DROENNE, M.: Brau. Rdsch., **90**, 1979, s. 23.
- [2] NARZISS, L. - GROMUS, J.: Brauwiss., **35**, 1982, s. 118.
- [3] SMITH, C. S.: The Brewer, **82**, 1982, s. 60.
- [4] JAGER, P.: Mitt. Versuchsstat. Gärungsgewerbe in Wien, **34**, 1980, č. 9/10, s. 83.
- [5] REIBLE, K. et al.: Mschr. f. Brau, **36**, 1983, s. 76.
- [6] HARTMEIER, W.: Brau. Rdsch., **90**, 1979, s. 31.
- [7] SCHAFT, H.: Brau. Rdsch., **90**, 1979, s. 16.
- [8] ILER, R. K.: Chemistry of Silica, 1. vyd., N. York, 1979.
- [9] REIBLE, K.: Brau. Rdsch., **90**, 1979, s. 26.
- [10] REIBLE, K. - HEINRICH, I. - BIRK, W.: Brauwelt, **125**, 1985, s. 540.
- [11] REIBLE, K. et al.: Mschr. f. Brau, **36**, 1983, s. 113.
- [12] PND 80-747-82.
- [13] VANČURA, M. et al.: Pivovarsko-sladařská analytika, 1. vyd., Praha, 1966.
- [14] JERUMANIS, J.: Brauwiss., **25**, 1972, s. 313.
- [15] MOŠTEK, J.: Analytické metody ke cvičení z kvasné chemie a technologie, I. část, 1. vyd., Praha, 1979, s. 182.
- [16] BRADFORD, M. M.: Anal. Biochem., **72**, 1976, s. 248.
- [17] ŠKACH, J. - ZIMOVÁ, I. - MIKYŠKA, A.: Modernizace analytické kontroly v pivovarském průmyslu (Výzkumná zpráva), Praha, VÚPS, 1985.
- [18] BASAŘOVÁ, G. - ČERNÁ, I. - KOVAŘÍKOVÁ, J.: Kvas. prům., **21**, 1975, s. 217.
- [19] ROSS, J. - CLARK, G. L.: Wallerstein Lab. Comm., **2**, 1939, s. 46.
- [20] STREIN, J. - DROST, W. B.: J. of Am. Soc. Brew. Chem., **37**, 1979, s. 84.
- [21] Varian Techtron Ptg. Ltd. Springvale Australia: Analytical methods for flame spectroscopy, 1979.
- [22] ČSN 56 16 35.
- [23] ŠROGL, J. - KLAŠOVÁ, V.: Kvas. prům., **22**, 1976, s. 28.

Lektoroval Ing. Jiří Cuřín, CSc.

Škach, J. — Mikyška, A. — Zimová, I.: Využití křemičitých solů v pivovarské technologii. I. část. Koloidní stabilizace piva. Kvas. prům., 34, 1988, č. 5, s. 133—136.

Studium využití křemičitého solu pro koloidní stabilizaci piva ukázalo vysokou sorpční účinnost z něj vznikajícího gelu k dusíkatým složkám extraktu meziproductů a piva. Zjistila se však odlišná specifita sorpce proti komerčním silikagelovým adsorbentům. V provozním měřítku se zaznamenala stabilizační účinnost křemičitého solu srovnatelná s úpravou taninem v běžných dávkách. Senzorické vlastnosti pív stabilizovaných křemičitým solem nebyly dotčeny. Křemičitý sol je kompletně vyloučen z roztoku ve formě gelu i při aplikaci v posledních fázích výroby piva před filtrací.

Шах, И. — Микишка, А. — Зимова, И.: Использование кремнистых солей в пивоваренной технологии. 1. часть. Коллоидная стабилизация пива. Квас. прум. 34, 1988, № 5, стр. 133—136.

Исследование использования кремнистого золя для коллоидной стабилизации пива показало высокую сорбционную действенность из него возникающего геля в отношении к азотистым составляющим экстракта промежуточных продуктов и пива. Однако была установлена отличающаяся специфичность сорбции по сравнению с торговыми силикагелевыми адсорбентами. В эксплуатационном масштабе была отмечена эффективность стабилизации при помощи кремнистого золя, сопоставимая с обработкой таннином в обычно применяющихся дозах. Органолептические свойства пив, обработанных кремнистым золем не были затронуты. Кремневой золь полностью выделен из раствора в форме геля и при применении в последних фазах производства пива перед фильтрованием его.

Škach, J. — Mikyška, A. — Zimová, I.: Application of Si-

licious Sols in Brewing Technology. Part I. Colloid Stabilization of Beer. Kvas. prům., 34, 1988, No. 5, pp. 133—136.

The study of an application of silicious sols on the colloid beer stabilization proved the high sorption effect of its gel for nitrogen compounds of extracts made from intermediates and the final beer. In comparison with commercial silica gel adsorbents its sorption specificity was different. The stabilization effect of silicious sol was similar so that obtained with a usual quantity of tannine as it followed from full-scale experiments. The application of silicious sol resulted in no changes of sensorial beer properties. Silicious sol is quite excluded from a solution in the form of gel even when sol is applied during last production phases of beer before filtration.

Škach, J. — Mikyška, A. — Zimová, I.: Anwendung der Kiesel-Sole in der Brauerei-Technologie. I. Teil. Kolloid-stabilisierung des Bieres. Kvas. prům., 34, 1988, Nr. 5, S. 133—136.

Das Studium der Ausnützung des Kiesel-sols für die Kolloid-Stabilisierung des Bieres zeigte eine hohe Sorptionswirkung des aus ihm entstehenden Gels gegenüber den Stickstoff-haltigen Bestandteilen des Extrakts der Zwischenprodukte und des Bieres. Es wurde jedoch eine unterschiedliche Spezifität der Sorption im Vergleich mit den kommerziellen Silikagel-Adsorptionsmitteln festgestellt. Im Betriebsausmaß war die Stabilisierungswirkung des Kiesel-sols mit der Tanninapplikation in üblicher Dosierung vergleichbar. Die sensorischen Eigenschaften der mittels Kieselsole stabilisierten Biere waren unverändert. Auch bei der Applikation in den letzten Phasen der Bierherstellung vor der Filtration wird das Kiesel-sol in Form des Gels aus der Lösung vollkommen ausgeschieden.