

Z výzkumu a praxe

FILTROVATELNOST ZÁKALŮ PIV A JEJICH DIFERENCIACE

I. Teoretické předpoklady a popis metody

Ing. JAN VOBORSKÝ, ing. TOMÁŠ ŠRUMA, VÚPS Praha

Klíčová slova: pivo, zákaly, filtrovatelnost, metody, stanovení

1. ÚVOD

Při dnešní konkurenci na trhu je dokonalá průzračnost pív samozřejmým předpokladem jejich prodejnosti. Je proto pochopitelné, že při filtraci se klade větší důraz na výslednou čírost filtrátu, než na množství zfiltrovaného piva v jednom filtračním cyklu, byť s vyššími provozními náklady.

Většina našich pivovarů je dnes již vybavena tuzemskými přesnými a spolehlivými zákaloměry, v některých směrech svou moderní koncepcí předčícími i zahraniční přístroje. Laboratorní měření umožňuje systematické sledování filtrovaných pív s možností statistického zpracování, provozní zákaloměry zachycují průběh filtrace s možností archivace a tisku záznamů.

Zvýšený zákal filtrovaných pív oproti běžnému průměru je vždy pro sládku důvodem k znepokojení a signálem k pokusu o řešení. V některých případech lze problém odstranit úpravou filtračního postupu. Často jsou však příčiny hlubší a zpravidla souvisí s obsahem a velikostí nebiologických částic v nefiltrovaném pivu, resp. s jeho filtrovatelností.

Z dosavadních poznatků o filtrovatelnosti piva sestavil Esser [1] „Katalog opatření při filtračních potížích“, ze kterého vyplývá, jak obtížné je nalézt dominantní příčinu. Z 34 vytypovaných faktorů v celém rozsahu výroby, ječmenem počínaje, jich 40 % souvisí s vyšším obsahem β -glukanu, především však s jeho gelovou formou [2, 3], která se může vytvořit působením střížných sil, např. při čerpání.

Potížemi při filtraci se zpravidla rozumí rychlé ucpávání filtrační přepážky, projevující se zvýšeným nárůstem tlaku při filtraci a nízkým objemem zfiltrovaného piva v jednom filtračním cyklu. Mírou filtrovatelnosti piva může být hodnota V_{\max} (ml) nebo G_{\max} (g) stanovená Esserovým testem [4]. Tento poměrně jednoduchý test, založený na filtraci piva membránou s póry 0,2 μm , nevystihuje však problém zvýšeného zákalu zfiltrovaných pív, jak kriticky přiznává sám autor [5].

Stanovení kvantitativního parametru, souvisejícího s množstvím zfiltrovaného piva a současně se stanovením čírosti filtrátu, řeší filtrační test Raibla, Heinricha a Niemsche [6], jehož podstatou je filtrace za konstantního tlaku vrstvou jemné křemeliny Filter Cel E.

Obdobně se hodnotí dvěma parametry filtrovatelnost piva podle metody VÚPS [7]. Na rozdíl od předchozího testu se pivo filtruje za konstantního průtoku vrstvou křemeliny, složenou ze směsi křemelin Celite, 60 % HSC + 40 % FC-E. Stanoví se průměrný nárůst rozdílu tlaku a dosažená čírost filtrátu. Filtruje se na malém svíčkovém filtru Stella Meta Filters o filtrační ploše 140 cm^2 , doplněném průtokoměrem. Nevýhodou této metody je potřeba většího množství piva (20 l), a z tohoto důvodu se pivo testuje přímo v provozu. Přesto se tato metoda využívá s úspěchem více než 20 let. Kromě stanovení filtrovatelnosti lze touto metodou testovat kvalitu křemeliny, optimalizovat filtrační postup a řešit některé problémy filtrovatelnosti piva přímo v provozu. Metoda byla uprave-

na pro laboratorní poměry pro vzorky o objemu 1500 ml [8] a tato modifikace je popsána dále.

2. DIFERENCIACE ZÁKALŮ

Zákal zfiltrovaného piva, přesahující požadované hodnoty, je způsoben částicemi, které se nezachytí filtrační přepážkou. Tyto částice jsou tvořeny komplexy bílkovin, polysacharidů a polyfenolů, přičemž některá ze složek může převládat, a to v závislosti na složení mladiny a kvalitě sladu. Chemická analýza těchto zákalů je poměrně složitá a z hlediska filtrace nepřináší potřebné informace s dostatečnou výpovědní hodnotou. Pro praxi je důležité vědět, zda odstraněním nebo snížením některé ze složek zákalů lze zlepšit čírost filtrátu běžnou křemelinovou filtrací. K tomu účelu byl vypracován metodický postup, podle něhož lze zjistit, která ze složek zákalu je odpovědná za zhoršení čírosti piva.

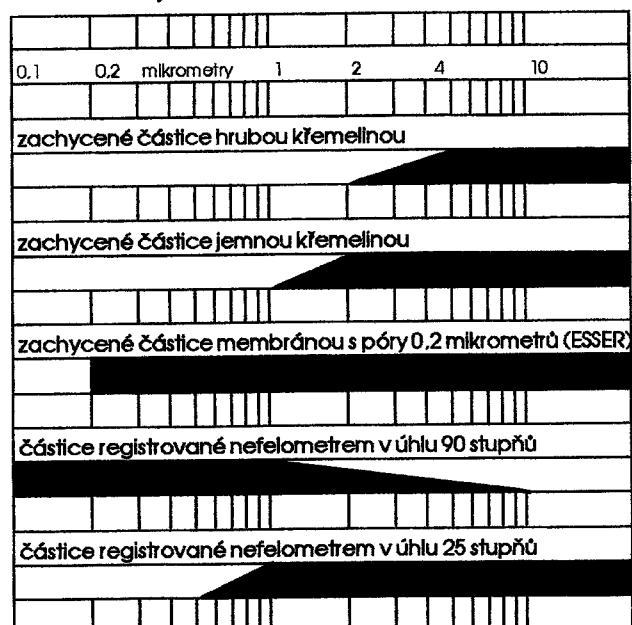
2.1 PRINCIP METODY

Na pivo odebrané ve stadiu dokvašování nebo zrání se působí specifickými enzymy za podmínek obdobných v provozu. Po 7 dnech se pivo zfiltruje na laboratorním filtru za konstantního průtoku vrstvou jemné a hrubé křemelin. Zjistí se tlakový nárůst při filtraci a opticky se vyhodnotí zákal filtrátu.

2.2 ROZDĚLENÍ ZÁKALŮ

Účinek enzymů na složky aktuálních nebo potenciálních zákalů se vyhodnocuje podrobnou optickou analýzou nefiltrovaného a filtrovaného piva. Pro účely této metody jsou zákal rozděleny podle několika hledisek, přičemž společnými

Obrázek 1. Vztahy mezi velikostí částic, filtrací a optickým měřením zákalů



Tabulka 1 Rozdělení zákalů ve vztahu k jejich filtrovatelnosti

Rozdělení zákalů pív	
1. Podle převážující složky zákalu	
a) Beta-glukanové zákal	
Štěpí se betaglukanasou, např.	BIOGLUCANASE-L 054
b) Proteinové zákal	
Štěpí se papainem snižujícím obsah proteinů s vyšší molekulovou hmotností, např.:	PROFIX-L 087
c) Komplexy bílkovin a polysacharidů	
Štěpí se komplexem enzymů s alfa-amylasou, beta-glukanasou a funkčními proteasami, např.:	PROMALT L-141
Enzymy firmy QUEST International	
2. Podle stability k teplotě	
a) Zákal Z 25 °C („trvalý“ zákal)	
Měří se při teplotě 25 °C.	
U filtrovaných pív charakterizuje úroveň filtrace	
b) Zákal Z 0 °C („chladový“ zákal)	
Měří se po 24 hodinách při 0 °C	
U filtrovaných pív charakterizuje náchylnost k chladovým zákalům	
3. Podle filtrovatelnosti křemelinou	
a) Zákal po hrubé filtraci	
Filtrace s dávkováním 100% křemelin Celite HSC	
b) Zákal po jemné filtraci	
Filtrace s dávkováním směsi křemelin Celite: 80 % FCE + 20 % HSC	
Zákal po hrubé a jemné filtraci určují meze křemelinové filtrace	
4. Podle velikosti zákalových částic	
a) Nefelometrický zákal NZ 90	
Měří se zákaloměrem při rozptylovém úhlu paprsků 90°	
Identifikují se částice převážně pod 1 mikrometr	
b) Nefelometrický zákal NZ 25	
Měří se zákaloměrem při dopředném úhlu paprsků 25°	
Identifikují se částice převážně nad 1 mikrometr	

prvky jsou metodický postup a optická identifikace zákalů (tab. 1).

Terminologie zákalů odpovídá podmínkám a způsobu měření:

Zákal měřený při 25 °C („trvalý“ zákal) . . Z 25 °C

Zákal měřený při 0 °C („chladový“ zákal) . Z 0 °C

Zákal měřený v nefelometrickém úhlu 25° . NZ 25

Zákal měřený v nefelometrickém úhlu 90° . NZ 90

Jedním z hledisek tohoto systému je vztah mezi velikostí částic, možností jejich filtrace a technikou měření. Tyto vztahy jsou schematicky znázorněny na obr. 1.

Při konstrukci grafu se vycházelo z předpokladu ověřeného praxí, že hrubá křemelina s průtočností 500 až 600 l . min⁻¹ . m⁻² (permeabilita 900 až

1000 miliDarcy) zachytí částice nad $5\ \mu\text{m}$ a částice mezi $2\ \mu\text{m}$ až $5\ \mu\text{m}$ se s ubývající účinností zachytí jen zčásti. Jemná křemelina s průtočností $40\ \text{až}\ 50\ \text{l} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ (permeabilita $70\ \text{až}\ 80\ \text{miliDarcy}$) zachytí částice nad $2\ \mu\text{m}$, a částice mezi $2\ \mu\text{m}$ a $1\ \mu\text{m}$, rovněž s ubývající účinností, jen zčásti. Při stanovení filtrovatelnosti podle Essera se zachytí částice nad $0,2\ \mu\text{m}$, a to ostře, neboť jde o typickou povrchovou filtraci.

Při optickém měření zákalů jsou hodnoty ovlivněny úhlem mezi paprskem vstupujícím a odraženým, při kterém je odezva snímána. Při úhlu 90° se měří především částice menší než $1\ \mu\text{m}$ a částice koloidní, zatímco částice větší se podílí na nefelometrické hodnotě v menší míře. Při tzv. dopředném úhlu ($15\ \text{až}\ 25^\circ$) se měří částice prakticky nad $1\ \mu\text{m}$ [9].

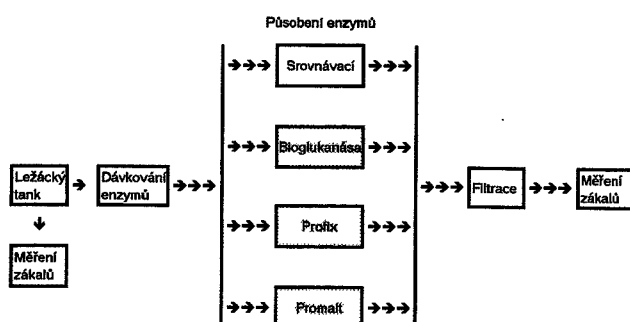
2.3 METODICKÝ POSTUP

Pracovní postup při identifikaci zákalů lze rozdělit do tří částí:

1. Dávkování a působení enzymů v pivo.
2. Laboratorní filtrace piv po působení enzymů.
3. Měření a vyhodnocení zákalů nefiltrovaného a filtrovaného piva.

Postup je schematicky znázorněn na obrázku 2.

Obrázek 2. Postup při diferenciaci zákalů



Aplikace enzymů

Pivo se odebírá z provozních tanků do 4 nerezových tlakových nádob o objemu $15\ \text{až}\ 20\ \text{litrů}$. Do 3 nádob se dávkuje enzymy, čtvrtá nádoba je bez enzymů. Nádoby se uzavrou a týden se ponechají při teplotě přizpůsobené provozním podmínkám a technologickému postupu.

Do piva se dávkovaly 3 typy enzymů s různým specifickým účinkem:

- a) Termostabilní β -glukanasa s endo- a exoaktivitou, štěpící β -glukany,
- b) rostlinná proteinasa, štěpící proteiny s vysokou molekulovou hmotností,
- c) komplexní enzym s α -amylasovou, β -glukanasovou a exo-proteasovou aktivitou.

Pro tuto metodu se zvolily enzymatické preparáty firmy Quest International, vyhovující uvedeným požadavkům:

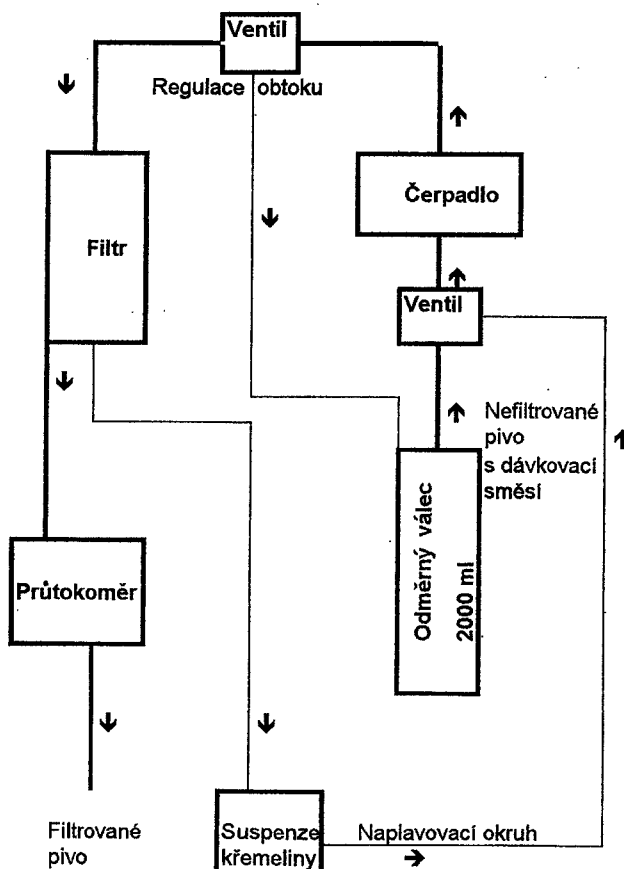
Bioglukanasa — L 054, dávka $0,3\ \text{ml/hl}$,

Profix — L 087, dávka $2,0\ \text{ml/hl}$,
Promalt — L 141, dávka $2,0\ \text{ml/hl}$

Laboratorní filtrace

Po působení enzymů se pivo filtruje na filtrační aparatuře, schematicky znázorněné na obr. 3.

Obrázek 3. Schéma filtrační aparatury



Základním funkčním prvkem je filtr s horizontální filtrační kruhovou podložkou o průměru $50\ \text{mm}$. Filtrační prostor tvoří válec o výšce $70\ \text{mm}$. K filtru je připojen průtokoměr a čerpadlo s regulací průtoku obtokem nefiltrovaného piva. Filtr je opatřen manometrem snímajícím tlak před filtrační přepážkou.

Filtrační postup:

Na perforovanou filtrační podložku se umístí naplavovací vložka Seitz 0/400 a po utěsnění se filtr naplní vodou a odvzdušní. V pomocné nádobě se rozmíchá pro základní vrstvu $1,5\ \text{g}$ křemeliny HSC ($765\ \text{g} \cdot \text{m}^{-2}$) a filtr se zapojí přes čerpadlo do cirkulace. Obdobně se naplaví druhá část základní vrstvy v množství $1\ \text{g}$ ($510\ \text{g} \cdot \text{m}^{-2}$) dávkovací směsí. V odměrném válci o objemu $2\ \text{l}$ se rozmíchá v testovaném pivo $1,2\ \text{g}$ směsi křemelin určené pro dávkování a doplní pivem na objem $1500\ \text{ml}$ ($80\ \text{g} \cdot \text{hl}^{-1}$). Průtok se po naplavení základní vrstvy nastaví obtokem na $115\ \text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ($35\ \text{hl} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$). Sání čerpadla se přepne z napla-

vovacího okruhu do válce s nefiltrovaným pivem a po odčerpání na objem 1200 ml se přebytek nefiltrovaného piva vrací obtokem do odměrného válce. Po odfiltrování piva na objem 600 ml se jímá 500 ml filtrátu pro měření zákalu.

Po celou dobu filtrace se udržuje konstantní průtok a ve dvouminutových intervalech se odečítá vstupní tlak na filtru, z něhož se vypočítá průměrný nárůst rozdílu tlaku při filtraci v $\text{kPa} \cdot \text{h}^{-1}$ přepočtený na průtok $5 \text{ hl} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ [7]. Tento údaj je označen „ Δp_s “.

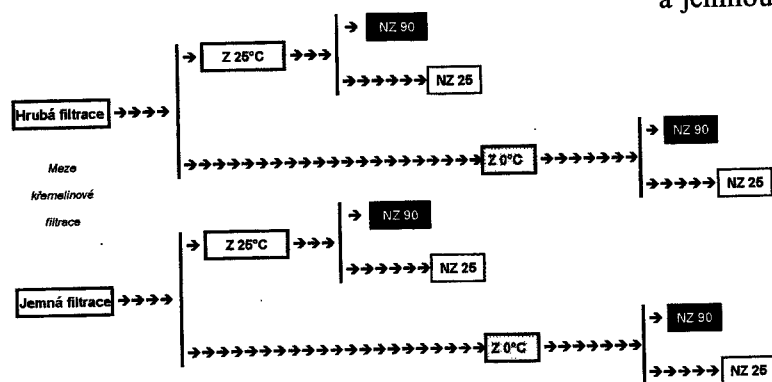
Dávkovací směs pro hrubou filtraci: 100 % HSC

Dávkovací směs pro jemnou filtraci: 80 % FC-E + 20 % HSC

Měření zákalů

Zákaly se měří při teplotě 25°C (Z 25°C) a 0°C (Z 0°C) na dvouúhlovém laboratorním nefelometru Sigrist KTL 30-21. V úhlu 90° se měří částice převážně pod $1 \mu\text{m}$ (NZ 90), v úhlu 25° se registrují částice nad $1 \mu\text{m}$. Měření částic pod

Obrázek 4. Schéma měření zákalů



Tabulka 2 Zákaly filtrátu a nárůst rozdílu tlaků paralelně opakovaných filtračních zkoušek F1, F2

Filtr trační zkouš- ka číslo	Zákaly filtrátu			Nárůst rozdílu tlaků				Dávko- vací směs	Úhel měře- ní
	F1	F2	rozdlil	F1	F2	rozdlíl			
	j.EBC	j.EBC	j.EBC	kPa/h	kPa/h	kPa/h	%		
1	0,32	0,29	0,03	12,5	11,8	0,7	5,8	jemná	90°
2	0,43	0,43	0,00	27,0	25,7	1,3	4,9	jemná	90°
3	0,67	0,62	0,05	15,8	15,1	0,7	4,5	jemná	90°
4	0,46	0,44	0,02	19,3	18,8	0,5	2,6	jemná	90°
5	0,34	0,30	0,04	22,0	20,4	1,6	7,5	jemná	90°
6	0,47	0,45	0,02	16,0	15,6	0,4	2,5	jemná	90°
7	0,44	0,43	0,01	36,2	35,0	1,2	3,4	jemná	90°
8	0,56	0,54	0,02	30,2	29,1	1,1	3,7	jemná	90°
9	0,10	0,08	0,02	13,4	12,6	0,8	6,2	jemná	25°
10	0,16	0,14	0,02	18,3	17,5	0,8	4,5	jemná	25°
11	0,12	0,11	0,01	14,7	14,0	0,7	4,9	jemná	25°
12	0,95	0,85	0,10	2,5	2,4	0,1	4,1	hrubá	90°
13	0,78	0,76	0,02	3,7	3,6	0,1	2,7	hrubá	90°
14	0,89	0,86	0,03	1,3	1,3	0,0	0,0	hrubá	90°
Průměr			0,02	0,8 4,3					

Tabulka 3 Porovnání dvou paralelních čtvrtprovozních pokusů P1, P2

Označení	NZ 90			NZ 25		
	P1 (j.EBC)	P2 (j.EBC)	Rozdlil (%)	P1 (j.EBC)	P2 (j.EBC)	Rozdlil (%)
	Z 25°C („trvalý“ zákaly)					
Nefiltrované pivo	2,45	2,35	4,2	12,8	12,4	4,8
Hrubá filtrace	0,75	0,73	2,7	3,35	3,05	9,4
Jemná filtrace	0,31	0,33	6,3	0,15	0,17	12,5
Z 0°C („chladový“ zákaly)						
Nefiltrované pivo	17,4	17,4	0,0	28,0	26,6	5,1
Hrubá filtrace	8,8	9,2	4,4	19,6	19,0	3,1
Jemná filtrace	6,4	7,0	8,9	13,8	13,0	6,0
Průměrný tlakový nárůst kPa/h						
Hrubá filtrace	3,2	3,5	8,9			
Jemná filtrace	15,4	16,3	5,7			

$1 \mu\text{m}$ v úhlu 25° je již málo citlivé a na nefelometrické hodnotě se tyto částice prakticky již neuplatní. Z rozdílu zákalu piva po filtraci hrubou a jemnou křemelinou lze zjistit možnosti křemelinové filtrace u zkoumaného piva.

Schematicky je postup při měření zákalů zfiltrovaného piva znázorněn na obrázku 4.

2.4 REPRODUKOVATELNOST VÝSLEDKŮ

Laboratorní filtrace

V tabulce 2 jsou uvedeny zákaly a nárůsty tlakového rozdílu vždy ze dvou paralelních filtrací. Výjimečně překračuje rozdlil v zákalu mezi dvěma filtracemi 0,03 j. EBC. Hodnoty nárůstu rozdílu tlaku se u paralelních filtrací lišily v průměru o 4,1 % a nepřesáhly 7,5 %.

Čtvrtprovozní pokusy

Reprodukovatelnost výsledků ve čtvrtprovozním měřítku byla ověřena dvěma paralelními pokusy v rozsahu od zakvašené mladiny po filtraci.

Zakvašená mladina se rozdělila do dvou kvasných válců o objemu 20 l a po prokvašení v temperovaném prostoru s teplotou $9,5^\circ\text{C}$ se pivo z kvasných válců převedlo do tlakových válcových nádob o objemu 17 l. Po 14 dnech dokvašování v prostoru s teplotou 5°C se pivo zfiltrovalo na laboratorním filtru hrubou a jemnou směsí křemelin, zjistil se průměrný tlakový nárůst a změřily se zákaly nefiltrovaných a filtrovaných piv. Výsledky obou paralelních pokusů jsou shrnuty v tabulce 3, ze které je patrna přijatelná shoda v zákalech i nárůstu tlakového rozdílu.

Příklady aplikace této metody jsou obsahem druhé části tohoto sdělení.