

Z výzkumu a praxe

PŘÍSPĚVEK K PROBLEMATICE FILTROVATELNOSTI PIVA

Ing. JIŘÍ ŠROGL, Ing. JIŘÍ FAMĚRA, Ing. JAROSLAV GUBIŠ,
Ing. PAVLA BOUŠOVÁ, Plzeňský Prazdroj, a. s.

Klíčová slova: pivo, filtrovatelnost, měření, metoda

1. ÚVOD

O filtrovatelnosti piva najdeme v současné odborné literatuře dostatek informací, přesto však nelze říci, že je problematika zcela objasněna. Je obecně známou skutečností, že samovolné vyčištění piva při dokvašování ovlivňuje filtrovatelnost velmi významně.

Obecně se přijímá jako fakt, že je důležité i složení extraktu mladiny a piva, a to téměř tak, jako jeho vyčištění. I zde je však dosud mnoho nejasností. Otázka vlivu β -glukanů na filtrovatelnost není dosud jednoznačně zodpovězena, protože jejich různorodost a strukturální složení jsou známy pouze rámcově. To platí i o jejich stanovení, u kterého je známo několik metod, které vesměs postihují část β -glukanů přítomných v pivu. Uznávané metody, jako je calcofluorová nebo metoda stanovení pomocí setu firmy BIOCON, poskytují poměrně uspokojivě reprodukovatelné údaje, je však nutno pochybovat o jednoznačném vztahu získaných údajů k filtrovatelnosti piva. O tom, že je tento problém skutečně živý, svědčí i snahy mnohých výzkumných pracovníků získat další údaje týkající se β -glukanů, např. stanovením gelovitých útvarů, které se z určitých frakcí β -glukanů tvoří. I když se v současné době obecně klade na β -glukany značný důraz, nemělo by se zapomínat i na další součásti extraktu. Např. složení sacharidických složek mladiny i piva je značně komplikované a domníváme se, že není ani dokonale objasněné.

Podrobně-li extrakt mladiny nebo piva štěpení specifickými enzymy (α a β -glukanasami), zůstane dosti významná část sacharidického extraktu nerozštěpena a štěpí se za vzniku glukosy teprve kyselou hydrolyzou. Uvedená část sacharidů není zanedbatelná, bývá jí více než β -glukanů. Totéž platí i o klasifikaci polyfenolových látek současnými analytickými metodami. Rozdílnost reakcí sladových a chmelových zástupců této skupiny látek je velmi výrazná, při rozbořech ji však řadíme pod jeden údaj.

Rovněž zásadní změny technického vybavení při modernizaci a rozšiřování výroby v našich pivovarech se nemohou neprojevit v tak citlivé oblasti, jakou filtrovatelnost piva bezesporu je.

2. MATERIÁL A METODY

2.1. Odběr vzorků

Vzorky 12% mladiny a piv jsme odebí-

rali z provozu v příslušných fázích výroby.

2.2. Sledování filtrace

Tlakový rozdíl při filtraci jsme odečítali z provozního grafického záznamu.

2.3. Použité laboratorní metody

2.3.1. Průzračnost mladiny

Používali jsme dvouúhlový zákaloměr MZN-93-MC (MFF UK Praha).

2.3.2. Stanovení β -glukanu a β -glukanového gelu

Používali jsme vlastní modifikaci metody EBC [1], podle které jsme nahradili enzymy glukosidasu a lichenasu β -glukanasovým preparátem Glukanase GV-5L firmy Grinsted Product, Dánsko.

Vzorek se sráží síranem amonným a dvakrát alkoholem, potom se rozpustí v centrifugační zkumavce v 10 ml 200x zředěného roztoku enzymového přípravku. Přesně po jedné hodině inkubace se převede do 25 ml odměrné baňky a doplní se ke značce destilovanou vodou. Obsah glukosy se stanoví pomocí enzymatické diagnostické soupravy Oxochrom-glukosa (výrobce Lachema, Brno).

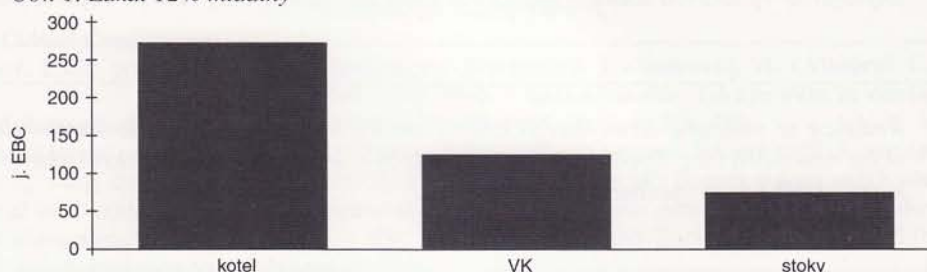
Obsah β -glukanového gelu se stanoví podle Krügera a Wagnera [2] převedením na β -glukan.

2.3.3. Měření filtrovatelnosti

Měření doby průtoku na bombě DICALITE [3]

Vzorek piva namíchaný se standardní křemelinou (Hyflo Super Cel) se filtruje na laboratorním zařízení za podmínek popsanych v literatuře [3]. Filtrují se 2 l vzorku vychlazeného na 0 °C, rozmíchané s 10 g křemelinou při konstantním tlaku 1,5 bar. Měří se čas průtoku určitého množství piva. Velmi dobře filtrovatelné pivo má dobu průtoku do 45 s, pivo špatně filtrovatelné nad 90 s.

Obr. 1. Zákal 12% mladiny



Metoda dle Essera [4]

Tuto metodu jsme používali v modifikaci Annemüllera [5] s membránami Synpor 0,3 μ m na zařízení fy Schenk – LABORFILTER D 60.

Za dobře filtrovatelné pivo lze považovat takové, které má V_{max} větší než 150.

2.3.4. Počet kvasničných buněk ve vznesu

Ke kontrole jsme použili počítání buněk v Bürkerově komůrce.

3. VÝSLEDKY POKUSŮ

3.1. Průzračnost mladiny

Základní technickou změnou při separaci kalů mladiny je zavedení vířivých kádí (VK) místo chladicích stoků. Při zavádění nové technologie jsme využili časově omezeného současného použití obou systémů. Analýzy obou druhů mladiny vykazaly rozdíly, patrné v tab. 1 a obr. 1, 2. Zjistili jsme, že obsah kalů z vířivých kádí je téměř dvojnásobný.

3.1.1. Číření mladiny

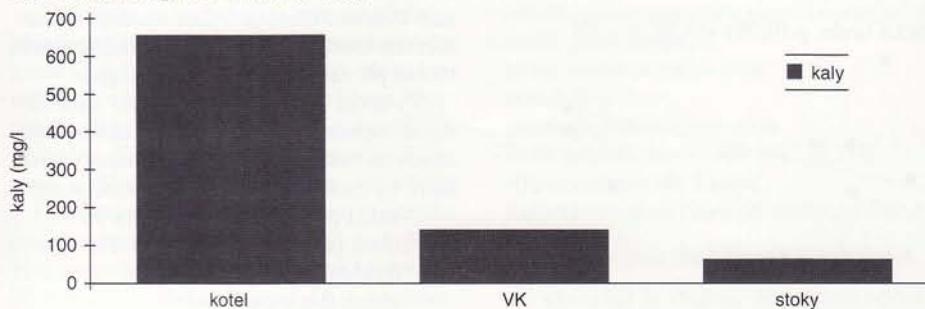
Aby se zmírnil rozdíl nové technologie chlazení mladiny, pokusně jsme použili čířící prostředek, založený na polysacharidu carageenanu a dodávaný např. firmou Qest International pod obchodním názvem Whirfloc. Jde o přirozenou látku, izolovanou z mořských řas. Jeho aplikací se dosahuje zlepšení průzračnosti mladiny, ale též snížení

Tabulka 1. Vliv způsobu separace kalů na složení mladiny

Zákal měřen při 23 °C

	mladina	zákal (j.EBC)	kaly (mg/l)	barva A 430	barva (j.EBC)
10%	vyrážená	162	395	5,5	14
	VK	91	71	6,7	17
	stoky	46	43	7,8	19,9
12%	vyrážená	272	659	6,2	15,8
	VK	129	120	8,3	21,2
	stoky	74	64	9,2	23,5

Obr. 2. Obsah kalů v mladině 12%



obsahu β -glukanů. Preparát se dodává v práškové formě a dává se těsně před ukončením chmelovaru.

Laboratorní pokusy

Pro vlastní aplikaci prostředku je velmi podstatné zvolení správné dávky: tu je nutno vyzkoušet v laboratoři. Zkouška spočívá v nadávkování odstupňované dávky prostředku (10–50 ppm) a posouzení objemu a kompaktnosti vytvořené sedimentu. Současně je nutno posoudit průzračnost mladiny.

Příklady výsledků uvádíme v tab. 2, 3.

Provozní pokusy

Během dvouměsíčního provozu se odděleně vyráběly 2 druhy piva: jedno z mladiny, do které jsme aplikovali prostředek Whirfloc v dávce předem určené laboratorním pokusem, jednak z mladiny bez použití preparátu. Piva jsme filtrovali odděleně, abychom ověřili vliv snížení obsahu kalů mladiny na filtrovatelnost piva.

Tabulka 2. Určení optimální dávky carageenanového přípravku u 10% mladiny

x = stupnice hodnocení 0–5, nejhorší – 0

dávka (ppm)	10	20	30	40	50	60	0
vizuální zákal (x)	0	5	5	5	5	–	
zákal (j.EBC)	–	13,8	4,7	4,5	4,2	–	
kompaktnost (x)	5	5	5	3	3	1	3
objem kalů (%)	7	7	15	22	40	50	

optimální dávka je 20–25 ppm, 2–2,5 g/hl

Tabulka 3. Určení optimální dávky carageenanového přípravku u 12% mladiny

x = stupnice hodnocení 0–5, nejhorší – 0

dávka (ppm)	15	20	25	30	35	40	50	0
vizuální zákal (x)	4	5	5	5	5	5	5	0
zákal (j.EBC)	10,9	8,9	7,6	6,6	6,6	6,8	7	–
kompaktnost (x)	4	4	4	3	3	3	1	3
objem kalů (%)	10	10	12	18	25	25	40	7

optimální dávka je 20–25 ppm, 2–2,5 g/hl

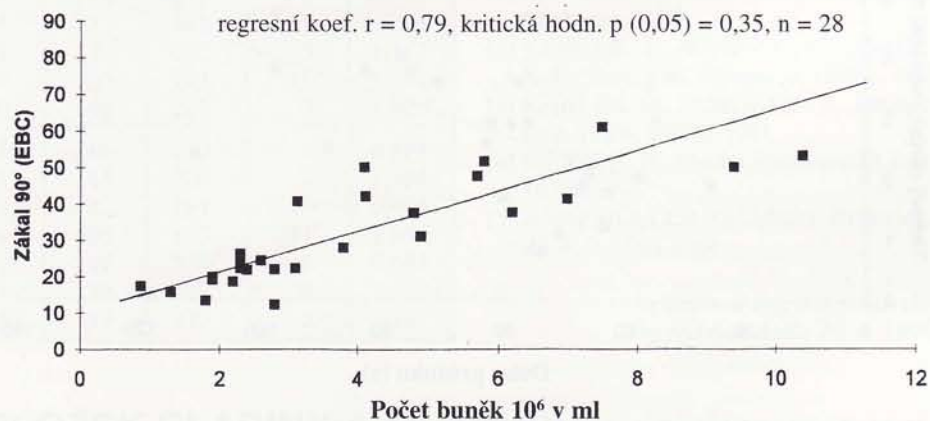
Výsledky:

pivo s Whirflocem – na 1 náplav zfiltrováno 1 900 hl piva

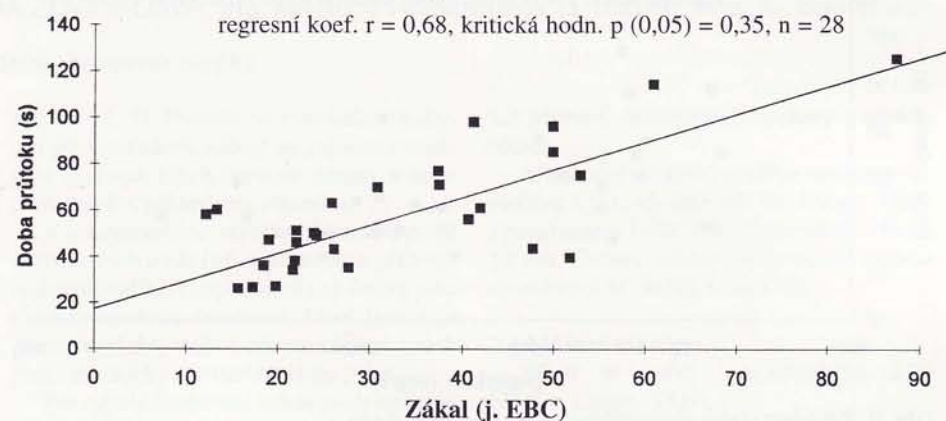
pivo srovnávací – na 1 náplav zfiltrováno 1 500 hl piva.

Nárůst filtračního výkonu na 1 náplav 28 %

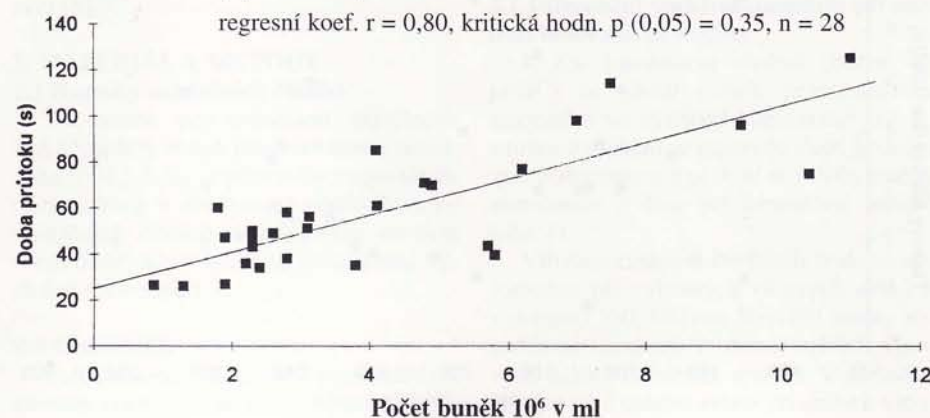
Obr. 3. Závislost zákalu na počtu buněk



Obr. 4. Závislost doby průtoku na zákalu při 90°



Obr. 5. Závislost doby průtoku na počtu buněk



Snížení spotřeby křemeliny 11,5 %.

Použití carageenanového preparátu se ukázalo jako výhodné.

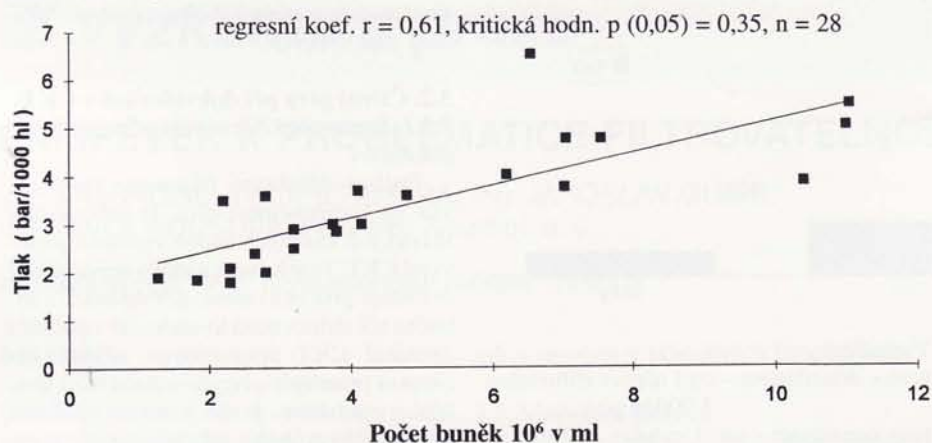
3.2. Čiření piva při dokvašování v CKT

3.2.1. Samovolné čiření piva přirozenou sedimentací

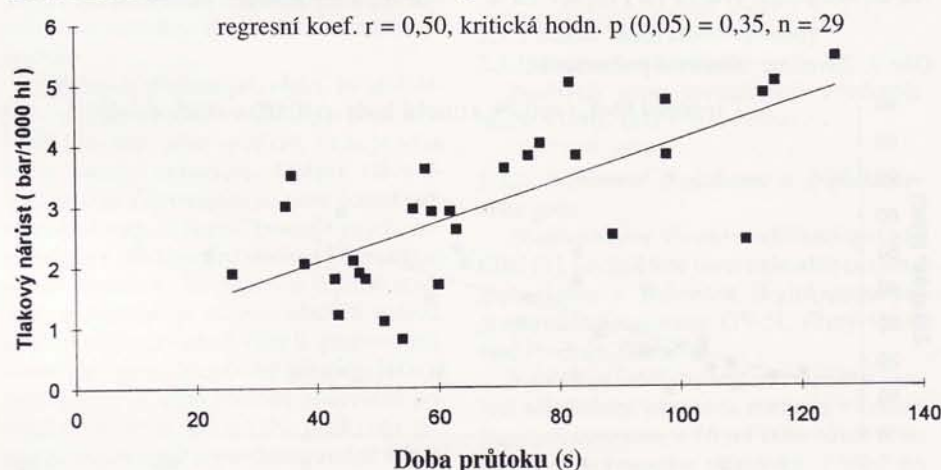
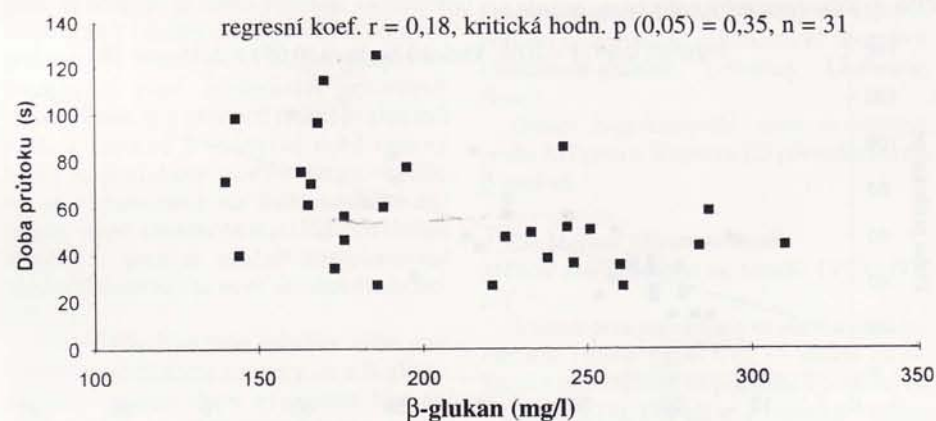
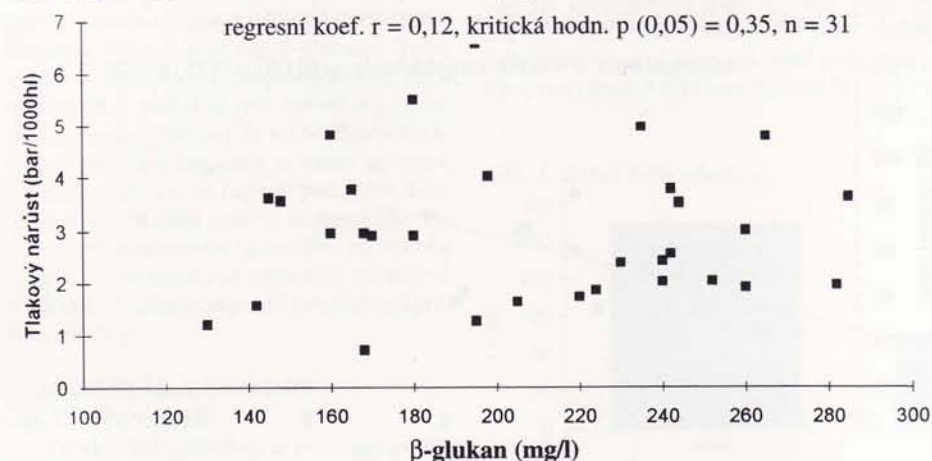
Dalším důležitým faktorem, který má vliv na filtrovatelnost piva, je nahrazování klasických kvasných nádob vysokoobjemovými CKT. Tvar kvasné nádoby nepochybně ovlivňuje proces kvašení, dokvašování a zejména též sedimentaci kvasnic. Již v počátku zavádění CKT upozorňovali někteří výzkumní pracovníci, že jde v podstatě o kvašení s mícháním, proto je nutno očekávat jeho odlišný průběh a též větší nároky na regulaci vnějších podmínek.

Jedním ze zásadních parametrů ovlivňují-

Obr. 6. Závislost tlakového nárůstu na počtu buněk před filtrací



Obr. 7. Závislost tlakového nárůstu na době průtoku

Obr. 8. Závislost doby průtoku na obsahu β -glukanuObr. 9. Závislost tlakového nárůstu na obsahu β -glukanu

cích výrazně filtrovatelnost piva je sedimentace kvasnic. Proto je výběr vhodného kvasničního kmene jedním z nejdůležitějších problémů při zavádění nové technologie.

Vyčištění piva při dokvašování jsme sledovali během několika měsíců a zároveň stanovovali některé následující hodnoty piva, které by mohly souviset s filtrovatelností:

- zákal piva pod úhlem světla 90°
- doba průtoku laboratorním filtrem (bomba Dicalite)
- obsah β -glukanů
- tlakový nárůst při filtraci.

Výsledky jsou uvedeny v obr. 3–9 a jsou z nich patrné následující závislosti:

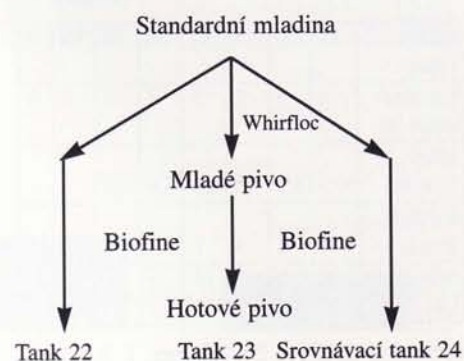
- a) zákal piva při 90° závisí na počtu kvasničních buněk ve vznosu (obr. 3)
- b) zákal při 90° koreluje s dobou průtoku stanovenou na bombě Dicalite (obr. 4)
- c) doba průtoku stanovená na bombě Dicalite zřetelně závisí na počtu buněk ve vznosu (obr. 5)
- d) tlakový nárůst při provozní filtraci závisí na počtu kvasničních buněk ve vznosu (obr. 6)
- e) tlakový nárůst při provozní filtraci souhlasí přibližně s nárůstem doby průtoku na bombě Dicalite (obr. 7)
- f) překvapivě nebyla nalezena žádná souvislost mezi filtrovatelností a obsahem β -glukanů v pivě při filtraci. Tento poznatek je velmi překvapivý a nebyl dosud v literatuře uveden (obr. 8, 9).

3.2.2. Urychlené dokvašování piva

Při sérii pokusných fermentací jsme použili kmen kvasnic W, který je v podmínkách našich pivovarů velmi rozšířen a všeobecně se velmi osvědčuje. Jeho nevýhodou je poměrně nízká flokulační schopnost a obtížná sedimentace. To může způsobovat potíže při filtraci, proto jsme pokusně vyzkoušeli též dávkování pomocného prostředku na bázi vyziny, dodané firmou Qest pod obchodním názvem Biofine. Podle údajů firemní literatury působí preparát na elektrofyzikálním principu – využívá se opačného el. náboje přípravku a kvasničních buněk. Biofine se přidává do mladého piva po hlavním kvašení ve formě 0,5 % roztoku.

Uspořádání pokusu je patrné z následujícího schématu.

Během provozních filtrací byl zaznamenán nejrychlejší tlakový nárůst u srovnávacího piva (tank 24), u tanku 22 (kombinace obou prostředků) nejpomalejší. Na zlepšení filtrovatelnosti se uplatňuje přednostně kolagenový preparát.



3.2.3. Ověření vlivu kvasničného kmene

Z předchozích výsledků jednoznačně vyplývá závislost filtrovatelnosti piva na počtu kvasničných buněk ve vznohu. Uvedené kritérium je v rozhodující míře závislé na kvasničném kmenu a nabývá u kvašení a dokvašování v CKT zvláštního významu. Proto jsme ověřili v malém měřítku ve VÚPS v Braníku a později v provozním měřítku dva kvasničné kmene: rychle flokulující – H a pomalu flokulující – W. Použití kmene H přineslo podstatně lepší filtrovatelnost, mělo však za následek horší čirost filtrovaného piva, takže bylo nutno použít ostřejší

filtraci. U provozních pokusů, při kterých se vyrábělo pivo s použitím obou kvasničných kmenů, jsme sledovali

- zákal nefiltrovaného piva
- obsah β -glukanů
- obsah β -glukanového gelu
- doba průtoku na bombě DICALITE
- filtrovatelnost dle Essera
- tlakový rozdíl na filtru při provozní filtraci

Výsledky jsou uspořádány v tabulce 4.

Z výsledků je zřejmé, že je mezi oběma typy kvasnic výrazný rozdíl. Ve většině případů je pro filtrovatelnost vhodnější použití

kmene H, jehož flokulace je rychlá a je snadno ovlivnitelná teplotou. Nevýhodou je poněkud nižší kvalita filtrace a při snadnější filtrovatelnosti se dosahuje méně kvalitního filtrátu. Je třeba potom upravit skladbu filtračních prostředků.

4. ZÁVĚR

Naše pokusy potvrdily složitost filtrovatelnosti piva. Zatímco souvislost s obsahem kvasničných buněk je logická a bylo ji možno očekávat, nepotvrdila se jednoznačná souvislost filtrovatelnosti a obsahu β -glukanů v pivu. Toto zjištění není v souladu s údaji literatury i s obecně zastávanými názory. Může to být způsobeno růzností forem β -glukanů a v podstatě nedokonalou znalostí jejich působení – pravděpodobně nedocházelo v našich podmínkách ke vzniku β -glukanového gelu.

Tabulka 4. Sledování filtrovatelnosti 12% piva

Tank č.	stáří (dny)	kvasničný kmen	zákal 90°	doba průt. (s)	Esser (V max)	β -glukan (mg/l)	β -gluk. gel (mg/l)	tlak. nárůst (bar/1000 hl)
B 35	37	W	14,9	111	72	231	38	2,346
B 21	43	W	16,8	54	188	164	0	0,715
B 23	44	W	16,4	44	177	194	0	1,278
B 3	49	W	20,1	51	130	130	0	1,187
B 13	49	W	23,5	59	130	143	15	1,571
B 39	45	W	28,5	60	146	202	0	1,605
B 54	29	H	5,8	35	115	239	0	0,688
B 55	24	H	11,4	37	143	206	0	1,704
B 53	35	H	5,9	29	122	181	19	0,975
B 44	31	H	2,8	38	153	195	21	1,696
B 40	39	H	6,2	32	167	323	0	0,642
B 39+8	34+38	H	8,6	41	39	327	0	2,483
B 30+31	23+22	H	6,5	45	27	350	8	4,264

Literatura

- [1] Pivovarsko-sladařská analytika, Praha Merkanta, 1993
- [2] KRÜGER, E., WAGNER, N., ESSER, K. D.: Proc. EBC Congr. 22, 1989, s. 424
- [3] KAHLER, M., VOBORSKÝ, J.: Filtrace piva, Praha SNTL, 1981
- [4] ESSER, K. D.: Mschr. Brauwiss, 25, č. 6, 1972 s. 145
- [5] ANNEMÜLLER, G.: Mschr. Brauwiss, 44, č. 2, 1991 s. 64

Lektoroval ing. Jan Voborský
Do redakce došlo 20. 4. 1996

OXIDACE BAREVNÝCH SLOŽEK SLADINY A MLADINY

Doc. Ing. JAN ŠAVEL, CSc., Ing. DANA ZDVIHALOVÁ, Ing. MARIE PROKOPOVÁ, B. Budvar, n. p., Č. Budějovice

Klíčová slova: sladina, mladina, oxidace, barevné složky

1. ÚVOD

Oxidační změny piva souvisejí s jeho barevnými změnami, tzn. se změnami absorpčního spektra ve viditelné oblasti. Významnou úlohu mají melanoidní látky a polyfenoly. Zatímco absorbance melanoidních látek při 380 nm může v počáteční fázi oxidace klesat, absorbance polyfenolových látek během oxidace stoupá [1].

Diferenční spektrofotometrie umožňuje pozorovat změny absorpčních spekter piva při oxidaci peroxodisíranem při laboratorní teplotě. Výsledná křivka zahrnuje barevné změny všech skupin látek, podléhajících barevným změnám.

Ve značné míře se na změně barvy podílejí předchozí technologické zásahy, a to již při výrobě sladu, rmutování, chmelovaru, kvašení a dokvašování piva. Další změny nastávají při filtraci a pasteraci. Klíčovou úlohu přitom má složení surovin, průběh teplot, množství absorbovaného kyslíku, pH a oxidačně redukční systém přítomných látek.

Melanoidní i polyfenolové látky, kterým se přikládá velká důležitost při stárnutí piva, se mohou při vzniku typických procesů stárnutí piva podílet v kladném i záporném

smyslu [2, 3]. Protože se tyto látky vyskytují již v mladině, nabízí se zajímavá možnost sledovat jejich barevné změny v mladině, popř. s přidavkem ethanolu.

V současnosti se všeobecně uznává podíl radikálových reakcí při stárnutí piva, přičemž reaktivní radikály napadají různé složky piva a poskytují řadu sloučenin, které jsou sice produkty těchto reakcí, ale jen některé z nich jsou senzoricky významné látky [4].

Pro rychlé sledování oxidačních změn se osvědčila metoda řízené oxidace piva roztoky peroxodisíranů, neboli oxidační šokování [5].

2. MATERIÁL A METODY

2.1 Roztoky oxidačních činidel

5% roztok peroxodisíranu draselného $K_2S_2O_8$ a 40% roztok peroxodisíranu amonného $(NH_4)_2S_2O_8$ se připravily rozpuštěním čistých látek v destilované vodě. Roztoky oxidačních činidel se dávaly do piva v množství, odpovídajícím požadované výsledné koncentraci.

2.2 Chemikálie

Peroxodisíran draselný a peroxodisíran amonný pocházely od firmy Merck (SRN).

2.3 Měření absorpčních spekter a absorbancí

Absorpční spektra se měřila spektrofotometrem CADAS 100 (Dr. B. Lange, SRN) s programem PCSCAN s intervalem měření 10 nm. Časové změny izolovaných hodnot absorbancí se měřily testem λ/t .

2.4 Měření zákalu

Zákal se měřil zákalometrem LTP 6B (Dr. Lange, SRN).

3. VÝSLEDKY

3.1 Diferenční spektrofotometrie při oxidaci laboratorní sladinou

K 8% laboratorní sladině (barva 4,5 j.EBC) se přidal roztok peroxodisíranu amonného ve výsledné koncentraci 0,2 %, s tímto roztokem se nastavila slepá hodnota spektrofotometru a proti ní se měřily změny absorbance v čase při laboratorní teplotě (obr. 1).

Vlivem oxidace se zvyšovaly hodnoty absorbance při vybraných vlnových délkách v rozmezí 380–580 nm. Největší změny absorbance nastávají v oblasti nižších vlnových délek viditelného spektra. V důsledku toho se více uplatní světlo při delších vlnov-