

KOLOIDNÍ STABILIZACE PIVA IONTOMĚNIČEM

Ing. JIŘÍ PTÁČEK¹, Ing. JOSEF ŠKACH², CSc, Ing. PAVEL STEJSKAL¹,

¹Pivovar Velké Popovice, a.s., ²Pivovar Radegast, a.s.

Klíčová slova: pivo, koloidní stabilita, iontoměnič, senzorické vlastnosti

1 ÚVOD

Pro úspěšné uplatnění piva v konkurenčních podmínkách současného trhu je základem podmínkou jeho dostatečně dlouhá trvanlivost. Jestliže udržení senzorických vlastností piva po celou dobu garantované trvanlivosti je komplikovaným a dosud neuspokojivě řešeným problémem [1], zajištění požadované čirosti již několik desítek let úspěšně vychází ze dvou základních principů koloidní stabilizace piva – zamezení provzdušnění a eliminace prekurzorů koloidních zákalů, kterými jsou zejména vysokomolekulární bílkoviny a polyfenolové látky. Pro úpravu koncentrace zákalotvorných látek se v převážné většině rutinně využívají adsorbenty na bázi silikagelů a polyvinylpyrrolidonu (PVPP) [2].

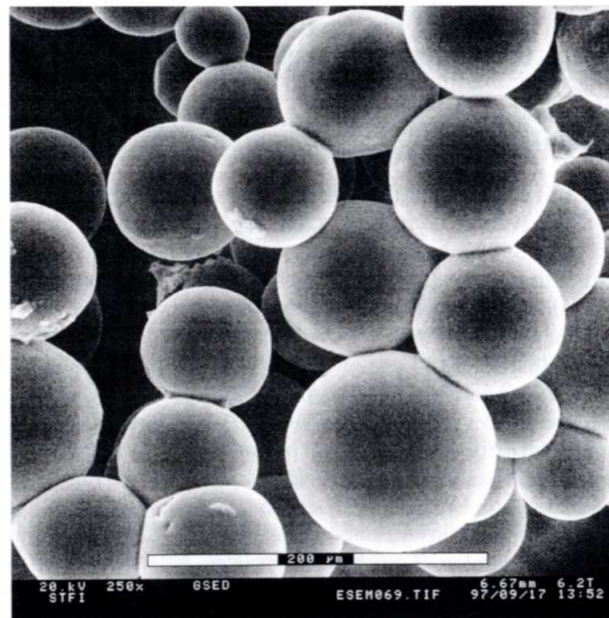
Novinku v této ustálené praxi představuje technicko-technologické řešení jednoduchého a levného způsobu provozní aplikace iontoměničů, s kterým přišla na trh firma Amersham Pharmacia Biotech. Oproti známým stabilizačním filtrům, používaným pro postupné dávkování polyamidových sorbentů, je v tomto případě stabilizační prostředek používán ve formě sloupce o průměru až 220 cm a výšce 15 až 20 cm, kterým protéká pivo. Dané uspořádání samozřejmě vyžaduje s postupujícím vyčerpáváním kapacity ionexového stabilizátoru proporcionální míchání stabilizovaného a nestabilizovaného piva podle zvolené úrovně výsledné koloidní stability. Směšovací poměr mezi

stabilizovaným a nestabilizovaným pivem je na základě kalibrace nastavován počítačem řízeným rozdělovacím ventilem [3]. Díky velmi dobré permeabilitě používaného stabilizačního prostředku je možno dosáhnout v maximální rozměrové variantě zařízení výkonu až 700 hl/h stabilizovaného piva.

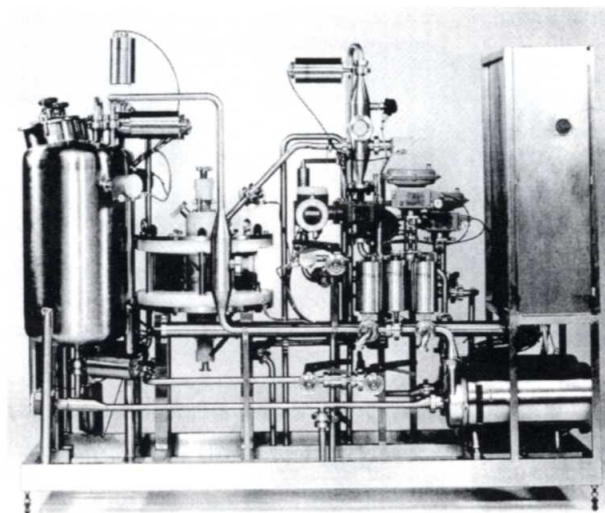
Současně firma vyvinula i iontoměnič vhodný pro stabilizaci piva na principu vysoce zesítěné agarosy. Jedná se o fyzikálně i chemicky velmi stabilní sférický materiál s definovanou velikostí částic a porozitou (*obr.1*), který je bez ztrát jednoduše regenerovatelný roztoky chloridu sodného a hydroxidu sodného. Jeho stabilita je podle publikovaných údajů tak vysoká, že je možné jej rozrušit pouze silným mechanickým působením (např. rozemletím), enzymaticky (agarasou) nebo silnými oxidačními činidly. Vyvinutý agarosový polymer je odolný proti hydroxidu sodnému v koncentraci 4 %, organickým rozpouštědům i teplotě do 120 °C. Životnost prostředku nebylo dosud možno stanovit, odhaduje se ale minimálně na 2 až 3 roky. Podle výrobce zachycuje tento materiál jak zá-

kalotvorné bílkoviny, tak polyfenoly. Mechanismus vazby, případně sorpce však ještě není objasněn [4].

Firma Amersham Pharmacia Biotech nám zapůjčila svou pilotní jednotku s výkonem 25 hl/h (*obr. 2*) k otestování v Pivovaru Velké Popovice, a.s. Na obrázku je uprostřed kolona se sorbentem, vlevo jsou nádrže na regenerační roztoky, vpravo pak řídicí jednotka a elektrický rozvaděč.



Obr. 1 Struktura iontoměniče



Obr. 2 Pilotní jednotka stabilizačního filtru

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Kalibrace zařízení

Pro získání podkladů nutných k volbě směšovacího poměru se při kalibraci vede 100 % průtok piva přes sloupec ionexu a sleduje se úbytek koncentrace anthokyanogenů v závislosti na objemu proteklého piva do vyčerpání kapacity ionexu. Ze tří opakování se stanoví závislost koncentrace anthokyanogenů na objemu proteklého piva ve formě polynomu, který pak slouží k řízení směšovacího poměru stabilizovaného a nestabilizovaného piva pro požadovanou

úroveň stabilizace. Kalibrace je nutno provést pro každý druh piva zvlášť.

2.2 Stabilizační postup

Pro stabilizační zkoušky bylo pivo odebráno z filtrační linky za křemelino-vým filtrem do přetlačného tanku, z kterého pak bylo vedeno přes stabilizační zařízení do dalšího přetlačného tanku.

Byly zvoleny 3 úrovně stabilizační úpravy. V první variantě, označené jako -10 %, byl zvolen směšovací poměr tak, aby se pro stabilizaci cca 160 hl piva vyčerpalo méně než 50 %

kapacity filtru (konečný směšovací poměr mezi stabilizovaným a nestabilizovaným pivem menší než 1 : 1). Ve druhé variantě, označené jako -20 %, se pro daný celkový objem vyčerpalo cca 50 % kapacity sorbentu (konečný směšovací poměr 1 : 1). Ve třetí variantě, označené jako -30 %, byl postup veden tak, aby byla vyčerpána veškerá kapacita ionexu a na konci stabilizace protékalo všechno pivo vrstvou ionexu.

2.3 Regenerace ionexu

V prvním stupni jsou roztokem chloridu

sodného ($c=2$ mol/l) desorbovány především proteiny. V druhém stupni se denaturují zbylé třísložkovité komplexy roztokem hydroxidu sodného ($c=1$ mol/l). Do dalšího použití je ionex z hygienických důvodů uchováván v roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 0,01 mol/l. Před opakovaným použitím se provede promytí roztokem chloridu sodného ($c=1$ mol/l) a přebytečné chloridové ionty se vymyjí vodou. Celý postup je kontrolován měřením vodivosti.

2.4 Odběr vzorků

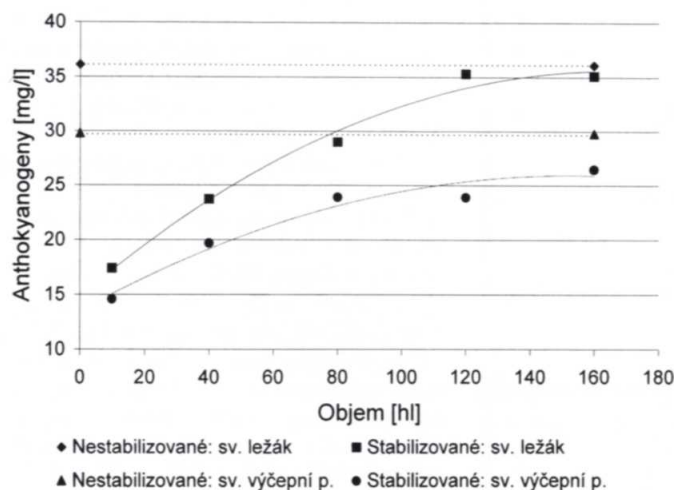
Při kalibraci systému se odebíraly vzorky z potrubí odběrovým kohoutem, umožňujícím nastavení protitlaku v lahvi, po protečení 10, 40, 80, 120 a 160 hl piva sloupцем stabilizátoru.

Vzorky piva ze zkoušených stabilizačních variant byly v polovině stabilizačního cyklu odebrány z potrubí do sudu KEG, ze kterého byly ručně stočeny do lahví a pasterovány ve vodní lázni na úroveň 20 pasteračních jednotek.

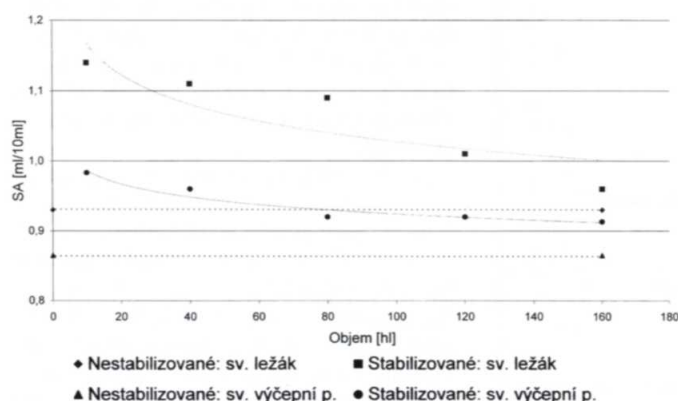
Jako srovnávací bylo použito pivo stejné šarže, provozně stabilizované kombinací silikagelového přípravku s PVPP a stočené do lahví.

2.5 Analytické metody

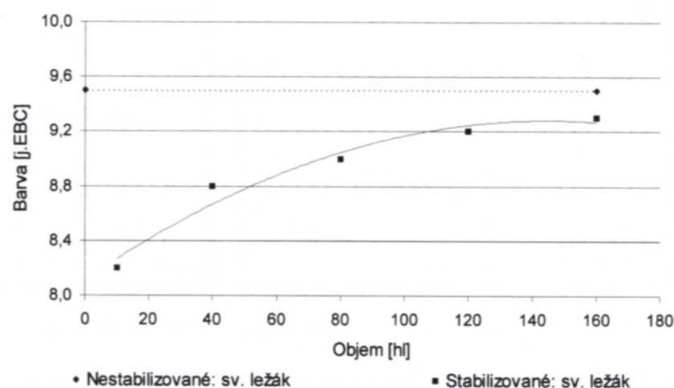
Všechny použité analytické postupy byly prováděny podle Analytiky EBC [5], resp. Pivovarsko-sladařské analytiky [6].



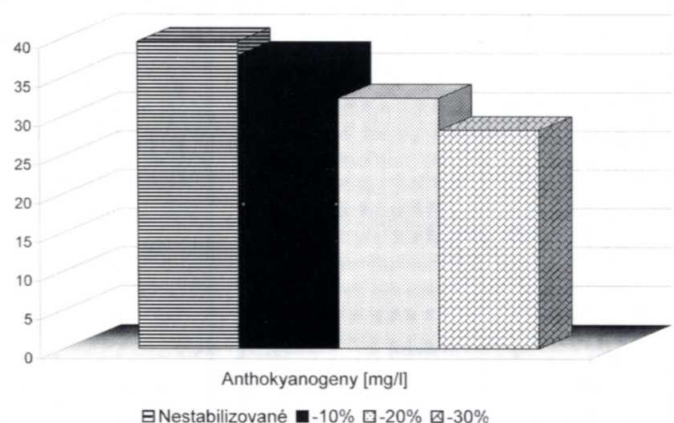
Obr. 3 Změny koncentrace anthokyanogenů při kalibraci



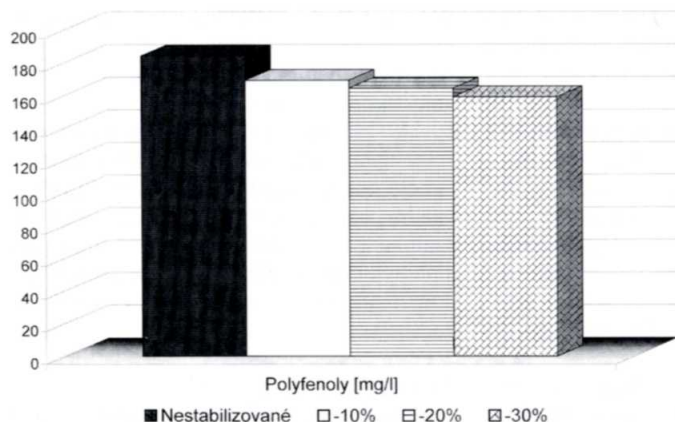
Obr. 4 Změny síranového testu (SA) při kalibraci



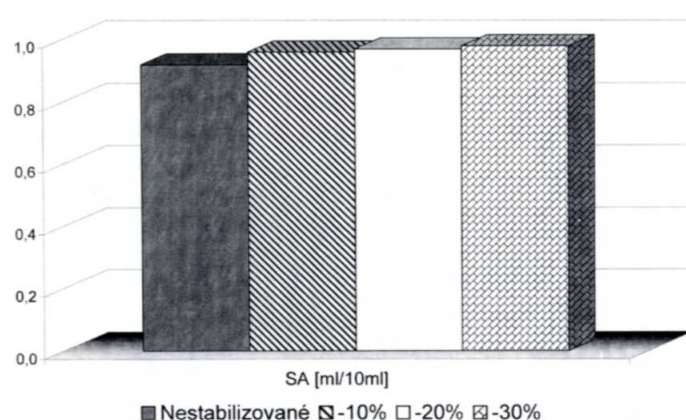
Obr. 5 Změny barvy v průběhu kalibrace



Obr. 6 Koncentrace anthokyanogenů v závislosti na intenzitě stabilizace



Obr. 7 Koncentrace polyfenolů v závislosti na intenzitě stabilizace



Obr. 8 Změny síranového testu (SA) v závislosti na intenzitě stabilizace

3 VÝSLEDKY A DISKUSE

3.1 Kalibrace zařízení

Principem kalibrace je získání dat o sorpci anthokyanogenů, z kterých software řídicí jednotky vypočte polynom vyjadřující závislost sorpce na objemu piva proteklého

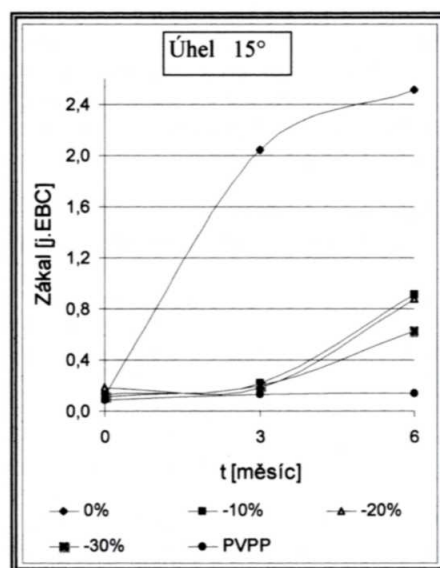
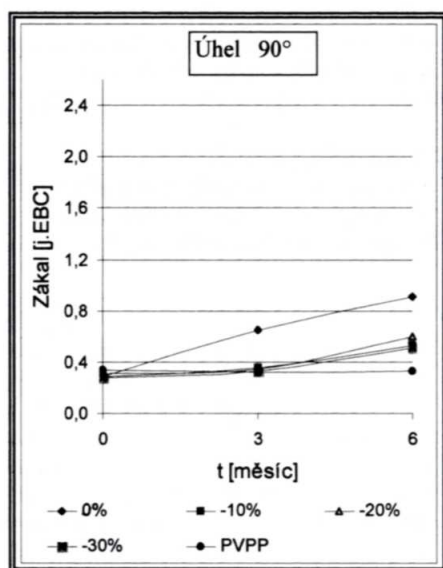
sloupcem stabilizátoru. Stanovené závislosti pro výčepní světlé pivo a světlý ležák znázorňuje v grafické formě obr. 3. Rozdíly mezi pivy dokumentují nutnost provádět kalibraci pro každý druh piva zvlášť. Náznačují rovněž, jak závisí kapacita daného

zařízení na počáteční koncentraci anthokyanogenů. Jestliže u světlého ležáku s výchozím obsahem anthokyanogenů cca 37 mg/l byla sorpční kapacita vyčerpána po 160 hl proteklého piva, tak u výčepního piva s počáteční hodnotou cca 30 mg/l bylo ve stejné fázi adsorbováno ještě cca 15 % anthokyanogenů.

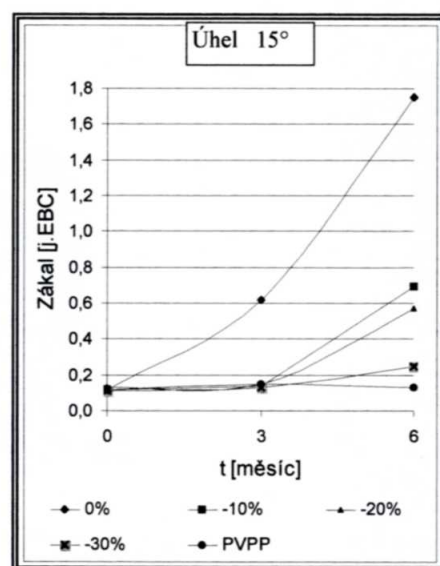
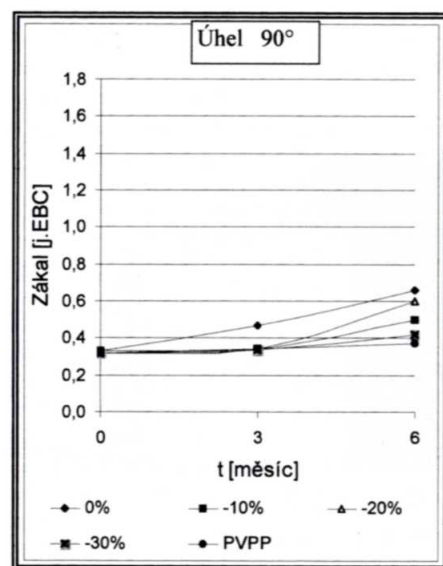
Změny síranového testu sice nejsou podkladem pro kalibraci, ale jelikož se uvádí kombinovaný účinek ionexu na polyfenoly i dusíkaté látky, sledovali jsme i průběh jeho hodnot. Výsledky znázorňuje obr. 4. Zjištěné zvýšení hodnot síranového testu je ve srovnání s běžnou účinností silikagelových sorbentů zřetelně nižší již na počátku kalibračního postupu, při zcela zregenerovaném prostředku. Účinnost však klesá pomaleji než v případě anthokyanogenů, jejichž sorpce je řídicím prvkem, což znamená, že i na konci stabilizačního cyklu lze předpokládat potřebný efekt.

Za podmínek kalibrace se na počátku, při 100% průtoku piva sloupkem prostředku, mohou nejvíce projevit i případné negativní efekty. Proto jsme se zaměřili i na sledování obsahu hořkých látek, celkového dusíku, bílkovinného dusíku, barvy a čirosti piva. V případě hořkých látek, celkového a bílkovinného dusíku jsme nezaznamenali analyticky dokumentovatelné difference. Překvapujícím zjištěním bylo zřetelné zlepšení čirosti piva, které představovalo v úhlu 90° změnu z 0,37 j.EBC na 0,27 j.EBC a v úhlu 15° z 0,23 na 0,12 j.EBC. Tento rozdíl zůstal konstantní po celou dobu kalibrace (160 hl), přičemž se podle sledované tlakové difference neměnila průtočnost proti obvykle zjišťovaným hodnotám. S ohledem na sférický tvar částic ionexu zůstává zejména zlepšení čirosti při 90° otázkou k dalšímu zkoumání.

Z hlediska zákazníka je významnou vlastností barva piva. Její změny během kalibrace pro světlý ležák ukazuje obr. 5. Tak jako u většiny stabilizačních prostředků je prokazatelné snížení barvy, které na počátku kalibrace znamená 1,3 j.EBC. Vzhledem k průběhu směšovacích poměrů při vlastní stabilizaci je reálné snížení barvy stabilizovaného piva na hranici analytické chyby.



Obr. 9 Změny zákalu u světlého výčepního piva při skladování



Obr. 10 Změny zákalu světlého ležáku při skladování

Tab.1 Spotřeba médií a energií na jednu regeneraci

| | | |
|--------------------|-----------------------|-----|
| Voda studená | [hl] | 100 |
| Voda horká | [hl] | 7 |
| Hydroxid sodný | [kg] | 40 |
| Chlorid sodný | [kg] | 133 |
| Elektrická energie | [kW.h ⁻¹] | 25 |

3.2 Stabilizace piva

Pokusné stabilizační filtrace byly provedeny na výčepním světlém pivu a na světlém ležáku. Jelikož změny sledovaných základních prekurzorů koloidních zákalů vykazovaly prakticky shodné průběhy, jsou na obr. 6 až 8 uvedeny charakteristiky antihokyanogenů, celkových polyfenolů a síranového testu pouze pro jeden druh piva. Výsledky dokumentují proporcionální rozdíly mezi zvolenými variantami. Změna barvy piva v případě maximálního stabilizačního zásahu, označeného jako -30 %, byla -0,2 j.EBC proti zcela nestabilizovanému pivu.

Rozhodujícími ukazateli pro volbu stabilizačního postupu jsou účinnost, výsledné senzorycké vlastnosti hotového výrobku a samozřejmě nutné náklady.

Účinnost ověřovaného principu stabilizace byla hodnocena na základě změn čírosti piva při skladování po dobu 6 měsíců. Zjištěné výsledky shrnují obr. 9 a 10. Je zřejmé, že do 3 měsíců skladování se nepodařilo stanovit rozdíly jak mezi pokusnými variantami navzájem, tak při porovnání se srovnávací variantou, která je označena PVPP a ve skutečnosti představuje kombinaci PVPP se silikagelovým sorbentem. V období 3 až 6 měsíců se postupně jedno-

tlivé varianty diferencují. V případě světlého ležáku je pokusná varianta označená -30 % srovnatelná s kombinovanou srovnávací provozní stabilizací. V případě světlého výčepního piva se žádná z pokusných variant po 6 měsících neblíží srovnávacímu provoznímu pivu. Důvodem zřejmě bude problematické zpracování vzorků při ručním stáčení. V neprospěch pokusných vzorků hovoří i přečerpávání z tanku do tanku při realizaci stabilizačních variant, kterým se však nebylo možno z provozních důvodů vyhnout.

Pro vyhodnocení vlivu stabilizační technologie na senzorycké vlastnosti byly připravené vzorky pomocí trojúhelníkových degustačních testů srovnávány se stejným pivem opět stabilizovaným standardním postupem Pivovaru Velké Popovice, a.s. Degustace proběhly u čerstvých vzorků, dále pak po 3 a po 6 měsících.

V případě čerstvých vzorků piv dokázali degustátoři rozlišit trojúhelníky všech stabilizovaných piv s nestabilizovaným pivem s vysokou pravděpodobností. Zajímavá byla skutečnost, že hodnotili stabilizovaná piva lépe než nestabilizovaná. Piva stabilizovaná iontoměníčem od piv stabilizovaných kombinací PVPP a silikagelu nerozlišili. Při degustacích piv deponovaných 3 a 6 měsíců degustátoři také nedokázali rozlišit piva stabilizovaná iontoměníčem a PVPP.

Srovnání provozních nákladů ionexové stabilizace, prováděné na pilotním zařízení, s běžným provozem stabilizačního filtru pro aplikaci PVPP, je nereálné, stejně jako odhad investičních nákladů. Proto se omezujeme pouze na informaci o zjištěné spotřebě

medií a energie na jednu regeneraci v použitém pilotním zařízení (tab.1).

4 ZÁVĚR

Ověřovaný nový technologický princip koloidní stabilizace piva představuje zajímavou, velmi dobře využitelnou variantu k postupu v současnosti běžně používanému. Případné ekonomické výhody, vyplývající z výrobcem udávaných údajů o nižších investičních i provozních nákladech, bude možno ověřit až při běžném provozu.

Poděkování: Děkujeme všem spolupracovníkům z Pivovaru Velké Popovice, a.s., kteří se s námi podíleli na realizaci a analytickém hodnocení zkoušek a také p. Katzkemu, zástupci firmy Amersham Pharmacia Biotech za spolupráci při provozu testovaného zařízení.

Literatura

- [1] BAMFORTH, C.W.: Brauwelt Int. **17**, 1999, s. 98
- [2] KUNZE, W.: Technologie Brauer und Mälzer, 8.vyd., VLB Berlin, 1998, s. 460
- [3] KATZKE, M.-NENDZA, R.-OECHSLE, D.: Brauwelt **138**, 1998, s. 1628
- [4] KATZKE, M.-NENDZA, R.-OECHSLE, D.: Brauwelt **138**, 1998, s. 991
- [5] Analytika-EBC, Verlag Hans Carl Göttinger-Fachverlag, Nürnberg, 1998
- [6] BASAŘOVÁ, G. a kol.: Pivovarsko-sladařská analytika, Merkanta, Praha, 1992

Podle přednášky na 18. pivovarsko-sladařských dnech, Průhonice, říjen 1999