

## OBSAH A VÝZNAM KOVŮ V KŘEMELINĚ

### LEVEL AND IMPACT OF METALS IN KIESELGUHR

PAVEL ČEJKA<sup>1</sup>, VLADIMÍR KELLNER<sup>1</sup>, JIŘÍ ČULÍK<sup>1</sup>, MARIE JURKOVÁ<sup>1</sup>, TOMÁŠ HORÁK<sup>1</sup>, MARTIN RATKOŠ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, a. s., Pivovarský ústav Praha, Lípová 15, 120 44 Praha 2

<sup>2</sup>VŠCHT, FPBT, Ústav kvasné chemie a bioinženýrství, Technická 5, 166 28 Praha 6-Dejvice

Čejka, P. – Kellner, V. – Čulík, J. – Jurková, M. – Horák, T. – Ratkoš, M.: **Obsah a význam kovů v křemelině**. Kvasny Prum. 50, 2004, č. 4, str. 97–101.

V předkládané práci jsou porovnávány laboratorní metody ASBC, EBC a MEBAK předepsané pro stanovení železa rozpustného v pivu (u metody EBC též vápníku a hliníku) z pomocných filtračních prostředků. Tyto uznané metody se vzájemně liší v podmínkách stanovení. Byl sledován vliv změny parametrů (teplota, pH, extrakční doba, druh piva aj.) na množství rozpustných kovů. Bylo zjištěno, že zkoumané parametry významně ovlivňují stanovený obsah kovů, a proto jednotlivé metody poskytují rozdílné výsledky. Bylo rovněž zjištěno, že při provozních podmínkách se uvolní do piva jen část Fe zjištěného laboratorními metodami.

Dále byl proveden monitoring průměrného obsahu kovů rozpustných v pivu z běžně dostupných křemelin a perlitů včetně obsahu toxických kovů.

Při provozní filtraci byly naměřeny vyšší hodnoty přestupu železa z křemeliny do piva pouze během první hodiny filtrace.

Čejka, P. – Kellner, V. – Čulík, J. – Jurková, M. – Horák, T. – Ratkoš, M.: **Level and Impact of Metals in Kieselguhr**. Kvasny Prum. 50, 2004, No. 4, p. 97–101.

Laboratory methods of ASBC, EBC and MEBAK recommended for the determination of beer soluble iron (calcium and aluminium in case EBC as well) from the filter aids are compared in the presented article. These official methods diverge under different conditions of analysis. Influence of several parameters (temperature, pH, extraction time,

beer sort, etc) on the amount of beer soluble metal ions was examined. Research data demonstrated that the watched parameters influenced the determination of beer soluble ions, therefore these methods give different results. The amount of beer soluble metal ions in industrial scale is lower compared to ones detected in laboratory.

Average content of beer soluble metal ions including toxic ones from available kieselguhr and perlites was monitored.

Higher values of iron extraction from kieselguhr were observed only during the first hour of industrial filtration.

Čejka, P. – Kellner, V. – Čulík, J. – Jurková, M. – Horák, T. – Ratkoš, M.: **Der Metallinhalt und Bedeutung in der Kieselguhr**. Kvasny Prum. 50, 2004, Nr. 4, S. 97–101.

Die für Bestimmung des im Bier gelösten Eisens aus den Filtrationshilfsmitteln geeignete Labormethoden ASB, EBC und MEBAK (bei der Labormethode EBC wird auch Kalzium und Aluminium verfolgt) werden in diesem Artikel verglichen. Diese Usancenmethoden weichen sich in den Bestimmungsbedingungen untereinander ab. Der Einfluss von Parameteränderungen (Temperatur, pH Wert, Extraktionszeit, Biersorte, u.a.) auf die der gelösten Metalle Menge wurde verfolgt. Es wurde jedoch festgestellt, dass die angewandte Parameter den bestimmten Metallinhalt wesentlich beeinflussen, dadurch auch einzelne Messmethode eine verschiedenen Resultate auswiesen. Weiterhin wurde es festgestellt, dass nur ein Teil der gesamten Eisenmenge, die durch Labormethode im Hilfsmittel gemessen wurde, im Bier gelöst wird.

Es wurde auch Monitoring des im Bier gemessenen einen durchschnittlichen löslichen Inhalt von obererwähnten und toxischen Metalls aus den gebräuchlichen Kieselguhren und Perlits angeführt.

Bei der industriellen Filtration wurde einen erhöhten Eiseninhalt im Bier nur binnen der ersten Stunde des Prozesses gemessen.

Чейка, П. – Келлер, В. – Чулик, И. – Юркова, М. – Горак, Т. – Раткош, М.: **Содержание металлов в кизельгуре и их значение**. Kvasny Prum. 50, 2004, No. 4, стр. 97–101.

В работе сравниваются лабораторные методы ASBC, EBC и MEBAK, установленные для определения железа растворимого в пиве (в случае метода EBC также для кальция и алюминия) из вспомогательных средств для фильтрования. Указанные установленные методы взаимно отличаются в условиях их использования. Было исследовано влияние изменения параметров (температуры, pH, времени экстрагирования, сорта пива и др.) на количество растворимых металлов. Было определено, что исследуемые параметры в значительной степени влияют на определенное содержание металлов, в следствие чего отдельные методы предоставляют разные результаты. Далее было определено, что в производственных условиях выделяется в пиве только часть железа определенного лабораторными методами.

Далее проводился мониторинг среднего содержания металлов растворимых в пиве из обыкновенно доступных кизельгуров и перлитов, включая токсические металлы.

В условиях производственного фильтрования были определены более высокие величины выделения железа из кизельгура в пиве только в течение первого часа фильтрования.

**Klíčová slova:** filtrační prostředky, křemelina, kovy, železo, vápník, hliník  
**Keywords:** filter aids, kieselguhr, metals, iron, calcium, aluminium

## 1 ÚVOD

Cílem filtrace je odstranění kalicích látek, docílení požadované čirosti a zvýšení biologické a koloidní trvanlivosti piva. Zatím nejpožívanějším způsobem je filtrace naplavo-  
vací, jejíž průběh je závislý na volbě filtračního prostředku a způsobu dávkování. Nejvíce se pro tento účel využívá křemelina, i když námitky ekologů a stoupající nároky na stabilitu piva nutí hledat nové filtrační systémy (membránová filtrace). Obecně platí, že základním požadavkem na použitý filtrační prostředek je jeho inertnost k filtrovanému pivu. Zcela inertní materiál ale prakticky neexistuje. Např. křemelina obsahuje určitý podíl vyluhovatelných látek, mezi které patří především ionty kovů. Ty mohou v hotovém pivu negativně působit na stabilitu piva a jeho senziorické vlastnosti. Jedná se zejména o železo, které v pivu katalyzuje oxidační reakce.

Cílem práce bylo zodpovědět následující otázky:

- 1) porovnat analytické metody stanovení obsahu kovů v křemelině,
- 2) provést monitoring kovů v běžně používaných křemelinách (včetně toxických kovů),
- 3) zjistit, zda podmínky, za kterých se získají výsledky analytických metod, jsou v souladu s podmínkami provozní filtrace,
- 4) posoudit, zda vyšší obsah některých kovů v křemelině (zejména Fe) může nepříznivě ovlivnit kvalitu piva.

## 2 STRUČNÝ LITERÁRNÍ PŘEHLED

Důležitým kritériem hodnocení filtračních prostředků je jejich inertnost vůči pivu. Nejčastěji se posuzuje vliv na organoleptické vlastnosti piva a obsah kovů, zejména železa, které snáze může přecházet z křemeliny do piva [1]. Perlit je v tomto smyslu pova-

žován za inertnější než křemelina, neboť obsahuje nižší podíl v pivu rozpustných iontů jako je železo, vápník aj. [2]. Při porovnání perlitu a křemelin vyráběných společností Celite zjistili Batchvarov et al. [3] metodou ASBC [4], že z perlitu přechází do piva třikrát méně železa a desetkrát méně vápníku než z křemeliny.

Heyse et al. [5] uvádějí, že pivo s obsahem železa přes 0,4 mg.l<sup>-1</sup> má nežádoucí kovovou příchuť. Označují křemelinu jako hlavní zdroj železa v pivu, přičemž ke zjištění v pivu rozpustného železa doporučují extrakci s 1% roztokem hydrogenftalátu draselného. Pro jemné křemeliny naměřili rozmezí hodnot železa rozpustného v pivu 1–24 mg.kg<sup>-1</sup> křemeliny, pro střední křemeliny 3–86 mg.kg<sup>-1</sup> křemeliny a pro hrubé křemeliny 9–26 mg.kg<sup>-1</sup> křemeliny. Z těchto velkých rozsahů autoři usuzují, že koncentrace železa záleží na množství a kvalitě použité křemeliny, přičemž

zvláště na začátku filtrace můžeme očekávat vyšší koncentrace železa.

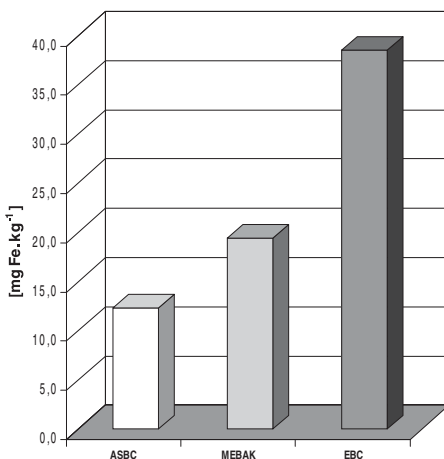
Donhauser [6] ve svém článku uvádí, že koncentrace železa v pivo by neměla přesáhnout 0,2 mg.l<sup>-1</sup>. Obsah železa je ovlivněn kontaktem se železným zařízením a nádobami během výroby, přičemž tento zdroj může být redukován užíváním vhodných materiálů. Jako další zdroj je uváděna křemelina. Pro udržení obsahu železa v pivo pod požadovaným limitem doporučuje Donhauser za filtr zařadit přetlačný tank s vhodně zvolenou kapacitou tak, aby mohl být filtrát z prvních dvou hodin filtrace dostatečně rozředěn.

Ve svém rozsáhlém výzkumu publikovali Häntze a Penot [7] následující závěry: z obsahu železa extrahovaného 1% roztokem hydrogenftalátu draselného nelze určit obsah železa vyluhovaného do piva. Ve všech měřených pivech bylo nalezeno zřetelně méně železa než v hydrogenftalátovém výluhu, a to průměrně o 35 %. Obsah naměřeného železa v pivo závisí na druhu křemeliny a piva, přičemž významnější je druh křemeliny. Během samotné filtrace byla mezní hodnota 0,2 mg.l<sup>-1</sup> pro široké spektrum křemelín překročena jen prvních 15 minut filtrace, pak se obsah železa v pivo ustálil na konstantní hodnotě v rozmezí od 0,04 do 0,14 mg.l<sup>-1</sup>.

K podobným závěrům jako Häntze a Penot dospěl ve svém článku i Portier [8], který dále hlouběji zkoumal vliv druhu piva na rozpustné železo. Zjistil, že množství železa rozpustného v pivo je funkcí pH a zdánlivého extraktu. Zatímco s vyšším pH klesá obsah železa, s vyšším zdánlivým extraktem obsah železa roste. Vliv zdánlivého extraktu je významnější, neboť rozsah hodnot, v kterých se mění, je větší než rozsah hodnot pH piva.

Nehradt et al. [9] zkoumali různé metody extrakce kovů s využitím různých extrakčních prostředků, od 6% kyseliny chlorovodíkové přes 1% kyselinu vinnou, 0,025 M roztok kyseliny sírové, 1% roztok hydrogenftalátu draselného až po bílé víno a pivo. Dospěli k závěru, že pro určení kritéria čistoty křemelín nejsou vhodné extrakční metody se silnými kyselinami, neboť rozpouštějí daleko více kationtů než víno. Roztok hydrogenftalátu draselného s hodnotou pH 4 extrahuje sotva polovinu množství hliníku a železa než víno, z piva se pak těchto kovů extrahuje ještě méně.

Zipf a Oechsle [10] porovnávali dvě metody stanovení rozpustných kovů, a to metodu EBC [11], která používá 1% roztok hydrogenftalátu draselného, a metodu FDA [12] (U.S. Food and Drug Administration), která používá 5% roztok kyseliny octové. Došli k závěru, že pro křemeliny a perlitu poskytuje EBC metoda srovná-



Obr. 1 Porovnání výsledků stanovení rozpustného Fe v křemelině různými metodami

telné výsledky s reálnými hodnotami získanými během filtrace, pro filtrační desky pak jednoznačně doporučují metodu FDA.

Glas a Lutz [13] se ve svém článku zabývali měřením rozpustného železa, hliníku, barya a niklu metodou EBC [11], a navíc metodou MEBAK [14] pro rozpustné železo. Zjištěné koncentrace železa metodou MEBAK byly nižší než při použití metody EBC s hydrogenftalátem draselným.

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1 Analytické postupy

Pro stanovení rozpustného železa z křemeliny a perlitu byly použity metodiky EBC [11], ASBC [4] a MEBAK [14]. Při měření rozpustnosti dalších kovů (vápník, hliník aj.) bylo použito stejných metodik jako pro železo.

Stanovení vyextrahovaného železa a dalších kovů včetně toxických se provádělo na atomovém absorpčním spektrometru firmy Varian SpectraAA-30, plamenovou technikou s možností nastavení směsi acetylen – vzduch nebo acetylen – oxid dusný [15].

Analýza rtuti byla prováděna na přístroji Trace Mercury Analyser TMA 254, VŠCHT Praha. Přístroj pracuje na principu atomové absorpční spektrometrie na základě tzv. techniky studených par [16].

#### 3.2 Použité materiály

Pro měření extrakce kovů z pomocných filtračních prostředků byly použity následující křemeliny a perlitu: od výrobce Calofrig Borovany

křemeliny F 4, F 10, F 15, F 50, F 60 a F 70, od firmy Celite křemeliny FC-E, SSC a HSC, od firmy Dicalite křemeliny FHM 100 a FHM 700, od firmy CECA křemeliny CBL, CBL 3, CBR a DIC B a belgické perlitu 4108 a 438.

#### 3.3 Extrakční média

Extrakce kovů z křemeliny a perlitu byly prováděny do:

*tlumicího roztoku hydrogenftalátu draselného*; pH = 4±0,02,  
složení: 10 g hydrogenftalátu draselného, 3 g kyseliny ftalové a 1 g hydroxidu draselného v 1 l tlumicího roztoku, hodnota pH byla kontrolována pH-metrem,

*piva (světlý ležák)*,  
zdánlivý extrakt 2,31 %, skutečný extrakt 4,07 %, alkohol 3,79 % hm., pH = 4,62,  
0,1 mol.l<sup>-1</sup> kyseliny chlorovodíkové, pH = 1,18.

Při sledování vlivu pH byla v příslušném médiu hodnota pH upravena pomocí přidavku kyseliny chlorovodíkové nebo hydroxidu draselného.

Při zjišťování vlivu piva na množství extrahovaného železa bylo použito 24 na trhu běžně dostupných piv, a to 12 ležáků a 12 výčepních piv.

#### 3.4 Vliv různých faktorů na extrakci kovů

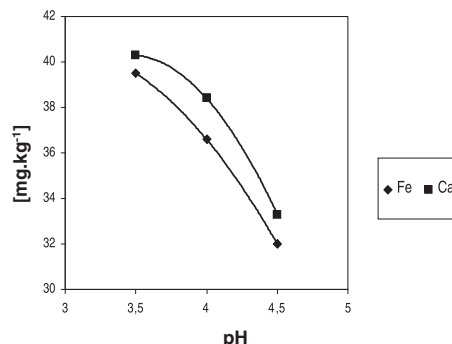
Pokud si zákazník nechá provést např. rozbor obsahu Fe v křemelině, může dostat výsledky uvedené na obr. 1. Pro stanovení obsahu železa v křemelině existují tři oficiální metody (EBC, MEBAK a ASBC), které poskytují odlišné výsledky. Hlavní příčinou těchto rozdílů jsou podmínky extrakce.

Způsob extrakce se u jednotlivých metod liší. Rozdíly jsou způsobeny chemickými vlastnostmi extrakčního činidla a dále hodnotou pH, dobou extrakce, intenzitou míchání a teplotou.

Pro základní orientaci jsou nejvíce používané typy extrakčních činidel uvedeny v tab. 1.

Tab. 2 charakterizuje hlavní rozdíly ve způsobech extrakce mezi jednotlivými oficiálními metodami (EBC, MEBAK, ASBC).

Dále byly experimentálně sledovány další parametry, které ovlivňují množství vyextrahovaných kovů.



Obr. 2 Vliv pH na obsah rozpuštěného Fe a Ca stanoveného metodou EBC ve vzorku křemeliny F15

Na obr. 2 je znázorněn vliv pH na obsah rozpuštěného železa a vápníku metodou EBC. Je patrné, že malý posun pH může mít na výsledek podstatný vliv.

Co se týká vlivu teploty, obecně lze konstatovat, že s rostoucí teplotou roste i množství extrahovaných kovů z křemeliny. Zatímco laboratorní měření jsou prováděna při teplotě

Tab. 1 Základní typy extrakčních činidel

Extrakční činidlo	pH	Obsah kovů
Minerální kyselina (např. 0,1 M HCl)	cca 1	celkový
Ftalátový pufr (1% ftalát draselný)	4	potenciálně dostupný
Pivo	4–5	vyluhovatelný

Tab. 2 Použitá extrakční činidla a podmínky extrakce

Metoda	Extrakční činidlo	Míchání	Čas	Reprodukovatelnost
EBC	ftalát draselný pivo+kys. askorbová (jen pro Fe)	třepačka	2 h	velmi dobrá
MEBAK	Pivo	rmut. lázeň	5 min	dobrá
ASBC	Pivo	občasné ruční protřepání	6 min	horší

v rozmezí 20–26 °C, v provozních podmínkách na křemelinovém filtru teplota piva nepřekračuje 5 °C. Z měření vyplynulo, že při laboratorní teplotě se vyluhuje průměrně o 40 % více kovů než při teplotě dosahované v praxi.

Na přechod kovů do roztoku má vliv i extrakční doba. Bylo zjištěno, že s rostoucí dobou extrakce narůstá i množství rozpustných kovů v extrakčním médiu. Nárůst rozpustných kovů je nejintenzivnější na začátku extrakce, a s dobou vyluhování se postupně snižuje. Na obr. 3 je jako příklad uveden vliv extrakční doby na hodnotu rozpustného železa metodou MEBAK. Je zřejmé, že prodloužení extrakční doby na 15–20 min by zvýšilo reprodukovatelnost výsledků.

Dále byla sledována intenzita míchání, a to u metody EBC, kdy byly postupně provedeny extrakce při nastavení tří rychlostí třepání: pomalu 60 kvů za minutu, středně 120 kvů za minutu a rychle 200 kvů za minutu. S vyšší intenzitou míchání roste i množství rozpustných kovů. Relativně největší nárůst byl naměřen u vápníku. Vedle vlivu teploty a pH je však vliv intenzity míchání mnohem menší.

Stanovení Fe metodou EBC může být provedeno dvěma způsoby. K extrakci lze kromě hydrogenftalátového roztoku užít jako extrakční médium i pivo, které metoda blíže nespecifikuje, pouze uvádí nutnost přidavku 25 mg kyseliny askorbové do piva. Naměřené hodnoty rozpustného železa s přidavkem a bez přidavku kyseliny askorbové (spolu s hodnotou získanou použitím ftalátu) jsou uvedeny na obr. 4. V tomto měření nebyla výjimečně použita křemelina F 15, ale křemelina od firmy Celite FC-E, která byla vhodnější pro svůj vyšší obsah rozpustného železa. Z výsledků stanovení je jednoznačně patrné, že piva s přidavkem kyseliny askorbové dávají v průměru o 10 % vyšší hodnoty rozpustného železa z křemeliny. Tato skutečnost bude pravděpodobně způsobena redukčními vlastnostmi kyseliny askorbové, která převádí ionty trojmocného železa na ionty dvojmocné, které mají lepší rozpustnost.

Jako poslední byl zkoumán vliv různého množství navážené křemeliny (v tomto případě FC-E) do 150 ml piva metodou MEBAK (ta předepisuje 3 g křemeliny do 150 ml piva). Podíl rozpustného železa v pivu stoupá proporcionálně s rostoucí navázkou křemeliny, zatímco u vápníku s rostoucí navázkou jeho

Tab. 3 Vliv složení piva na hodnotu rozpustného Fe stanoveného metodami EBC a MEBAK

Vzorek	EBC [mg.kg <sup>-1</sup> ]	MEBAK [mg.kg <sup>-1</sup> ]	Skutečný extrakt [%]	pH	Alkohol [%hm.]
1	248	186	4,22	4,52	2,75
2	248	147	3,62	4,45	2,99
3	240	148	3,65	4,54	3,18
4	240	134	3,38	4,51	3,48
5	227	142	3,69	4,34	3,64
6	238	153	3,18	4,55	3,81
7	230	125	3,05	4,34	3,41
8	227	140	3,39	4,61	3,26
9	258	149	3,45	4,64	3,20
10	274	152	3,76	4,63	3,15
11	278	160	3,44	4,35	3,15
12	251	146	3,64	4,52	3,04
13	273	169	4,38	4,60	4,03
14	266	160	4,68	4,47	3,53
15	260	153	4,08	4,54	4,11
16	257	150	3,85	4,61	3,79
17	269	163	3,64	4,63	4,11
18	284	178	4,35	4,41	3,73
19	263	165	3,60	4,38	3,99
20	266	153	4,00	4,64	3,86
21	270	163	4,42	4,60	3,74
22	231	140	4,38	4,60	3,80
23	236	131	4,34	4,71	3,77
24	250	150	4,30	4,50	3,75

rozpuštěný podíl klesá. Tento jev je zřejmě způsoben saturací vápníku v pivu, tj. jeho vazbou v nerozpustných sloučeninách (pravděpodobně na fosforečnany).

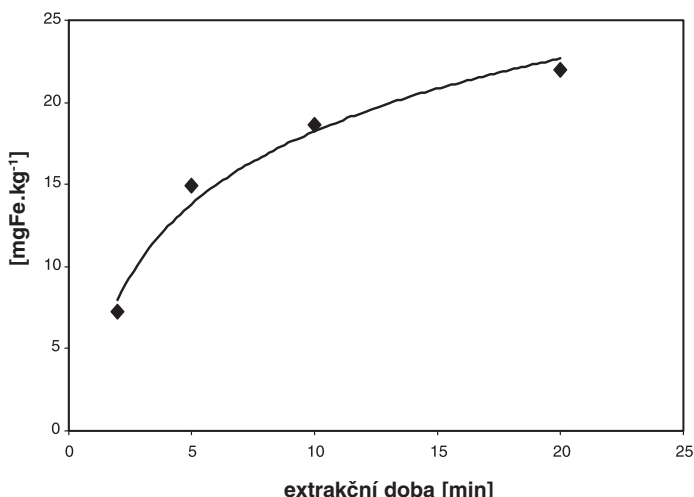
### 3.5 Vliv složení piva

V další části práce byl zkoumán vliv složení piva (pH, skutečný extrakt, alkohol aj.) na obsah rozpustného železa metodou EBC a MEBAK (tab. 3). Bylo použito 24 různých piv. Z tabulky vyplývá, že vyluhovatelný obsah Fe se může měnit v závislosti na složení piva i o více než 20 procent. Aby bylo možné určit faktory, které výsledek ovlivňují nejvíce, byla data zpracována metodou vícenásobné regrese statistickým programem S-PLUS

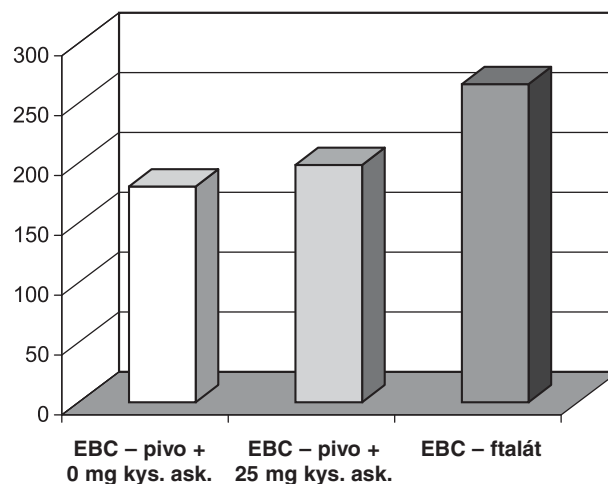
2000. U obou metod byla zjištěna závislost množství rozpustného železa na hodnotě skutečného extraktu, tedy že s rostoucím skutečným extraktem roste i množství v pivu rozpustného železa. Závislost množství v pivu rozpustného železa na pH a obsahu alkoholu byla statisticky neprůkazná. Hodnota pH se u sledovaných piv pohybovala v malém rozmezí 4,34 až 4,71, zatímco skutečný extrakt byl od 3,05 do 4,68 %.

### 3.6 Použití ultrazvuku

Metoda EBC je se svou dvěma hodinami trvající extrakční dobou příliš zdlouhavá, proto byl vyzkoušen ultrazvuk jako náhrada klasického postupu. Suspenze křemeliny a hydrogenfta-



Obr. 3 Vliv extrakční doby u metody MEBAK na hodnotu rozpustného Fe



Obr. 4 Vliv přidavku kyseliny askorbové na množství rozp. Fe stanoveného metodou EBC



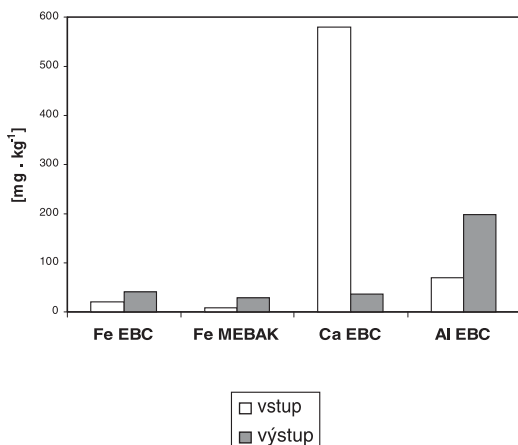
Tab. 4 Orientační přehled obsahů rozpustného Al, Ca a Fe metodou EBC a rozpustného Fe metodou MEBAK v křemelinách a perlitech

Křemelina	Ca EBC [mg.kg <sup>-1</sup> ]	Al EBC [mg.kg <sup>-1</sup> ]	Fe EBC (řtálát) [mg.kg <sup>-1</sup> ]	Fe MEBAK [mg.kg <sup>-1</sup> ]
FC-E	338	216	265	160
HSC	65	40	120	56
FHM 100	2566	115	88	34
FHM 700	190	48	47	27
CBL	1370	83	115	47
CBL 3	350	38		43
CBR	120	31		20
78	1240	49		43
DIC B	1356	29	174	78
SSC	170	40	103	24
F 4	560	99	20	7
F 10	17	135	35	16
F 15	25	220	35	17
F 50	12	141	32	21
F 60	9	102	32	18
F 70	8,4	65	20	11
Perlit 4108	74	74	18	5
Perlit 438	40	33	31	9

Pozn.: kurzívou jsou uvedena data, kde byl k dispozici pouze 1 vzorek, jinak se jedná o průměr několika stanovení

Tab. 5 Rozpustné těžké a toxické kovy v hydrogenftalátu draselném z křemelin F 15, HSC a FHM 100

Křemelina Kov	F 15 [mg.kg <sup>-1</sup> ]	HSC [mg.kg <sup>-1</sup> ]	FHM 100 [mg.kg <sup>-1</sup> ]
Cu	0,54	0,16	0,46
Zn	0,12	0,43	7,38
Mn	0,56	2,64	1,62
Ni	< 0,08	3,28	< 0,08
Cd	< 0,04	< 0,04	0,04
Pb	0,27	< 0,2	< 0,2
Cr	0,15	4,46	0,102
Sn	< 0,8	< 0,8	< 0,8
Sr	3,174	1,1	3,43
Ba	13,8	1,48	2,8
Co	< 0,012	0,02	< 0,012
Li	0,75	0,012	0,46
Hg	0,012	0,004	0,012



Obr. 5 Změna množství rozpustného Fe, Ca a Al během kalcinace v rotační peci s tavidlem

třech vybraných křemelinách. I když některé obsahy jsou vyšší, nárůst koncentrace těchto kovů v pivu po filtraci je nepatrný a hluboko pod přípustným limitem.

### 3.8 Kalcinace křemeliny

Při sledování změny množství rozpustných kovů u křemeliny po kalcinaci byly provedeny odběry vzorků křemeliny na vstupu do rotační pece a po hodině na výstupu z pece (obr. 5). Teplota v peci byla mezi 967 až 971 °C. Jako tavidlo byl přidán uhlíčan sodný v množství 1,6 %. Rotační pec se otáčela rychlostí 50 h<sup>-1</sup>. Zatímco obsah rozpustného vápníku se po kalcinaci s tavidlem výrazně snížil, hodnoty rozpustného železa a hliníku se zvýšily.

### 3.9 Provozní filtrace

Přímo v provozních podmínkách byla provedena modelová filtrace. Přírůstek koncentrace Fe v pivu je znázorněn na obr. 6.

Je patrné, že obsah Fe dosahující po začátku filtrace hodnot až 0,2 mg.l<sup>-1</sup> je nepříznivě vysoký. Během jedné hodiny však následoval strmý pokles. Aby nedocházelo ke zbytečnému zvýšení hladiny rozpustného železa, je vhodné za filtrační linku zařadit přetlačný tank o dostatečně velké kapacitě, ve kterém může být pivo z první hodiny rozředěno později filtrovaným pivem.

Současně bylo sledováno chování vápníku. Jeho obsah vykazoval vysokou nepravidelnost přírůstků, ale i úbytku na svíčkovém filtru. Tento jev byl pravděpodobně způsoben měnící se koncentrací na samotném vstupu do filtru, zadržováním vápníku ve filtrační vrstvě na kvasinkách a kalech a vazbou vápníku na nerozpustné fosforečnany.

Tento příklad provozní filtrace lze chápat jako ukázkový, neboť je samozřejmé, že velikost nárůstu Fe závisí na mnoha faktorech. V literatuře [32, 33] se uvádí vzrůst koncentrace železa po začátku filtrace v širokém rozmezí od několika setin až po asi 0,4 mg.l<sup>-1</sup> piva po začátku filtrace.

V případech, že pivovar má obavu z vyššího nárůstu Fe po filtraci, je nejvhodnější odebrat vzorky piva po filtraci v přiměřených časových intervalech a obsah železa nechat stanovit.

## 4 ZÁVĚR

Při porovnání tří extrakčních postupů podle metodik EBC, ASBC a MEBAK bylo zjištěno, že poskytují rozdílné výsledky stanovení železa rozpustného v pivu. Tento fakt je dán skutečností, že se metodiky mezi sebou navzájem liší podmínkami extrakce. Obsah vyluhovatelných kovů roste s nižším pH extrakčního činidla, s extrakční dobou, teplotou a intenzitou míchání.

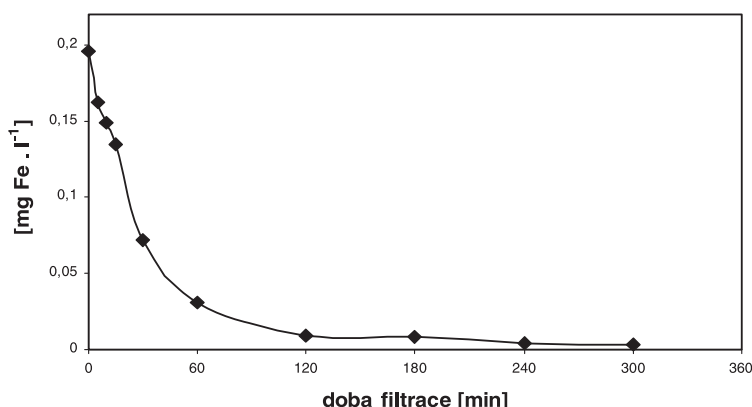
Pro vzájemné porovnání filtračních prostředků je nejvhodnější metoda EBC, neboť používá roztok hydrogenftalátu draselného, který má nižší pH, než je obvyklé u piva, a proto extrahuje i více kovů než pivo. Pro zjištění, kolik železa se z křemeliny vyluhuje pivem, jsou naopak vhodnější metody MEBAK a ASBC s použitím konkrétního piva. Musí se ale vzít v úvahu, že laboratorní měření jsou prováděna při teplotě v rozmezí 20–26 °C, zatímco v provozních podmínkách na křemelinovém filtru teplota piva nepřekračuje 5 °C. V provozních podmínkách se vyluhuje z křemeliny jen asi 30–50 % kovů zjištěných metodou EBC.

látového roztoku byla sonifikována po dobu 2, 5 a 10 minut. Získané výsledky prokázaly, že po 10 minutách na ultrazvukové lázni se hodnoty rozpustného železa, vápníku a hliníku blíží hodnotám získaným po 2 hodinách míchání. Tohoto způsobu extrakce lze s výhodou využít k rychlejšímu získání výsledků.

### 3.7 Monitoring rozpustných kovů v křemelinách a perlitech

Dále byl proveden monitoring obsahu Fe, Ca a Al v nejběžnějších křemelinách (tab. 4). Je patrné, že obsah jednotlivých kovů kolísá v řádovém rozmezí. Hladina kovů je závislá na původu křemeliny, způsobu zpracování a hrubosti. Velmi přibližně platí, že obsah kovů v jemných křemelinách je vyšší než v hrubých.

V tab. 5 je uveden monitoring obsahu některých toxických kovů ve



Obr. 6 Přírůstek koncentrace Fe v pivu po průchodu svíčkovým filtrem

Podmínky filtrace: měření extrakce železa a vápníku při naplavovací filtraci s použitím křemeliny v provozních podmínkách bylo provedeno na svíčkovém filtru firmy FILTROX, tvořeném stojatou válcovou nádobou z nerezové oceli. Filtrační přepážku tvoří 478 zavěšených svíček o filtrační ploše 98 m<sup>2</sup>. Suspenze křemeliny a odplyněné vody se připravuje v menší ze dvou samostatných nádob s míchadly. Objem menší nádoby je 5 hl. Z větší nádoby o objemu 40 hl je během filtrace suspenze dávkována a naplavována na svíčkový filtr. Pro první naplavení bylo použito 45,4 kg hrubé křemeliny HSC, pro druhé naplavení 45,4 kg hrubé křemeliny HSC a 60 kg jemné křemeliny FC-E. V průběhu filtrace pak bylo dávkováno průměrně 90 g.h<sup>-1</sup> křemeliny v poměru 2,5 dílu hrubé HSC na 1 díl jemné FC-E.

Pivo jako extrakční médium používají metody MEBAK a ASBC. Obecně platí, že piva s vyšším skutečným extraktem vyluhují více železa z křemeliny, vliv pH se vedle skutečného extraktu ve většině případů neprojeví, protože pH se v českých pivech pohybuje v poměrně úzkém rozmezí hodnot.

Monitoring rozpustného železa, vápníku a hliníku potvrdil, že množství rozpustných kovů kolísá v řádových rozmezích a je závislé na druhu použité křemeliny. Obsah kovů i v jednotlivých typech křemelin se může měnit až o desítky procent.

Z výsledků stanovení rozpustných těžkých a toxických kovů je dobře viditelný rozdíl mezi jednotlivými křemelinami, avšak vzhledem k velkému objemu piva (500 hl.h<sup>-1</sup>), které se přes křemelinu filtruje, jsou koncentrace kovů natolik rozředěny, že jejich přírůstek v pivu může být zanedbán.

Během provozní filtrace se na jejím začátku mohou objevit vyšší hodnoty extrakce železa z křemeliny do piva, ty ale výrazně poklesnou po hodině filtrace. Aby nedocházelo ke zbytečnému zvýšení hladiny rozpustného železa v pivu, je vhodné za filtrační linku zařadit přetlačný tank o dostatečně velké kapacitě.

Zpracováno podle přednášky na 20. PS dnech, Frýdek-Místek, 9–10. 10. 2003  
Do redakce došlo 22. 1. 2004

## Literatura

- [1] Kahler, M., Voborský, J.: Filtrace piva. SNTL, 1981.
- [2] Voborský, J.: Možnosti aplikace perlitů při filtraci piva. Kvasny Prum. **44**, 1998, s. 347.
- [3] Batchvarov, V., Velinov, D., Marinova, G.: Perlite partial substitution of kieselguhr for beer filtration. Monatsschr. Brauwiss. **48**, 1995, s. 397.
- [4] Analytica ASBC, American Society of Brewing Chemists, ASBC, USA, 1999.
- [5] Heyse, K.U., Angerer, J., Zobel, P.: Der Einfluss des Eisengehaltes von Filterhilfsmitteln auf die Bierqualität. Brauwelt **119**, 1979, s. 1037.
- [6] Donhauser, S.: The influence of filter aids on the iron content of the beer. Brauwelt **123**, 1983, s. 1226.
- [7] Häntze, G., Penot, J.: Eisen in Kieselguhr und Bier. Brauwelt **130**, 1990, s. 108.
- [8] Portier, F.: Relation between Iron in Filter Aids and Soluble Iron in Beer. Monograph 16, Symposium Separation Processes, Leuven, 1990, s. 240.
- [9] Nehradt, F., Vosseberg, J.: Die Extraktion von Metallionen aus Kieselguhr. Weinwirtschaft Technik, 1992, s. 67.
- [10] Zipf, J., Oechsle, D.: Lösliche Mineralstoffe in Filtermitteln. Brauwelt **134**, 1994, s. 225–232.
- [11] Analytica EBC, 5. European Brewery Convention, 5. vydání. Hans Carl Gertrank-Fachverlag Nürnberg 1998.
- [12] U.S. Food and Drug Administration, Code of Federal Regulations, Bd. 21, Washington D. C., 1992.
- [13] Glas, K., Lutz, T.: Verhalten von Aluminium, Barium und Nickel bei der Filtration. Brauindustrie **82**, 1997, s. 490–495.
- [14] Brautechnische Analysenmethoden MEBAK, Freising-Weihenstephan, 1998.
- [15] Standardní operační postup č. 14, Analytická zkušební laboratoř, VÚPS Praha, 2001.
- [16] Standardní operační postup č. 15, Analytická zkušební laboratoř, VÚPS Praha, 2001.

## Technologie

- Vzorkovací systémy
- Filtrace
- Odplynění vody
- HGB
- Dosycování CO<sub>2</sub>
- CIP stanice
- PT tanky
- Automatizace
- Jímání CO<sub>2</sub>



**Haffmans**

**SÜDMO**



**NORIT**  
PROCESS TECHNOLOGY

**NORIT**  
MEMBRANE TECHNOLOGY



The Purification Company

## Bottle Monitor



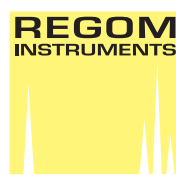
Víte jak pracují Vaše myčky lahví?

Využijte naší nabídky

**Audit myčky lahví**



Provede kontrolu a analýzu mytí lahví a vystavíme ověřovací certifikát pro Vaši myčku. Nebo Vám přímo Bottle Monitor zapůjčíme. Využijte naší nabídky a kontaktujte naše servisní oddělení.



**REGOM**  
**INSTRUMENTS s.r.o.**

Brabcova 2 / 1159  
147 00 PRAHA 4

☎ 241 402 206, 241 433 152, 241 433 153  
☎ 241 400 290, 241 433 151  
✉ regom@regom.cz  
🌐 www.regom.cz