

Iniciace úniku oxidu uhličitého z piva a gushing

Initiation of Carbon Dioxide Liberation from Beer and its Gushing

Jan ŠAVEL, Petr KOŠIN, Adam BROŽ

Budějovický Budvar, n.p., Karolíny Světlé 4, 370 21 České Budějovice / *Budějovický Budvar, n.p., Karolíny Světlé 4, CZ-370 21 České Budějovice*

e-mail: jan.savel@budvar.cz

Recenzovaný článek / *Reviewed paper*

Šavel, J. – Košin, P. – Brož, A.: Iniciace úniku oxidu uhličitého z piva a gushing. Kvasny Prum., 60, 2014, č. 2, s. 22–30

Článek pojednává o měření změn hmotnosti láhve piva po jejím otevření a přidavku práškových nebo pevných materiálů do piva nebo po jeho elektrolyze. Pokles hmotnosti láhve odpovídá úniku CO₂ i ostatních těkavých látek včetně vodní páry. Únik CO₂ po přidavku práškových materiálů klesal s jejich zvlhčením. Jako makro- model pro uvolňování CO₂ ze sycených nápojů se použily částečně smáčitelná pryžová zátka a silikonová zátka s hydrofobním povrchem. Pryžová zátka v pivu zvyšovala rychlost úniku CO₂ z piva, přičemž tato schopnost neklesala ani s jejím namočením, povařením, pasterací, pobytem v uzavřené láhvi nebo v kvasící mladině. Uvolňování CO₂ z piva lze vyvolat mechanickým pohybem piva nebo jeho elektrolyzou. Intenzita přenosu CO₂ z kapaliny do plynné fáze závisí na vlastnostech povrchu pevných částic i vlastnostech kapaliny.

Šavel, J. – Košin, P. – Brož, A.: Initiation of carbon dioxide liberation from beer and its gushing. Kvasny Prum., 60, 2014, No. 2, pp. 22–30

The article discusses the measurement of bottle weight changes after its opening followed by addition of a powder or solid materials in beer or electrolysis. Bottle mass loss corresponds to escape of CO₂ and other volatile substances, including water vapor from beer. Escape rate of CO₂ after the addition of powdered materials to beer decreased with their wetting. Partially wettable rubber stopper and silicone stopper with a hydrophobic surface were used as a macro – model for the CO₂ escape from carbonated beverages measurement. The rubber stopper inserted into beer increased escape rate of CO₂ from the beer and this ability was not inhibited by its wetting, boiling, pasteurization or its stay in wort and beer during fermentation. The release of CO₂ from the beer can be induced by mechanical movement of beer, or its electrolysis. The intensity of CO₂ transfer from beer to the gaseous phase depends on the surface properties of solid particles and liquid properties.

Šavel, J. – Košin, P. – Brož, A.: Initiierung des CO₂ Ausströmens aus dem Bier und Gushing. Kvasny Prum., 60, 2014, Nr. 2, S. 22–30

Der Artikel befasst sich mit dem Messen der Massenänderung einer Bierflasche nach der Eröffnung und nach der Feststoffzugabe ins Bier oder nach der Elektrolyse des Bieres. Die Massensenkung der Flasche entspricht dem CO₂-Entweichung, und dem Ausströmen von anderen flüchtigen Stoffen einschließlich Wasserdampf. Das CO₂ Ausströmen ist nach der Feststoffzugabe und ihrem Anfeuchten zurückgegangen. Als Makromodell für das CO₂ Ausströmen aus den kohlenensäurehaltigen Getränken wurden eine teilweise benetzt bare Gummi- und Silikonstöpsel mit einer hydrophoben Oberfläche angewandt. Die Gummistöpsel hat die Geschwindigkeit des CO₂ Entweichens aus dem Bier beschleunigt, diese Fähigkeit ist auch während des Anfeuchtens, Kochens, Pasteurisierung, des Aufenthalts in geschlossener Flasche und in der gärenden Würze geblieben. Durch mechanische Bewegung oder Elektrolyse kann CO₂ Ausströmen hervorgerufen werden. Die Intensität der CO₂ Übertragung aus der flüssigen Phase in die gasartige hängt von der Oberflächeneigenschaften der Festteilchen und von den Flüssigkeitseigenschaften ab.

Klíčová slova: *přesycení, gushing, hydrofobicitá, povrch částic, elektrolyza, oxid uhličitý, vodík, dusík, kyslík*

Keywords: *supersaturation, gushing, hydrophobicity, particle surface, electrolysis, carbon dioxide, hydrogen, nitrogen, oxygen*

1 ÚVOD

Přepěňování piva (gushing, overfoaming, overfobbing) se v pivovarské literatuře zmiňuje přes 110 let, aniž by se dospělo k jednotnému vysvětlení tohoto jevu. Podstatou gushingu je náhlá přeměna rozpuštěného oxidu uhličitého v nápoji na plyn. V současnosti se gushing vyskytuje také u ostatních sycených nápojů a jeho výskyt má negativní ekonomický dopad (Winkelmann a Hinzmann, 2009).

V literatuře lze nalézt jednotlivé i přehledné články o gushingu (Amaha a Kitabatake, 1981; Casey, 1996; Pellaud, 2002; Gastl a Zarnkow, 2009; Deckers a Gebruers, 2010; Christian a Titze, 2011).

Příčiny gushingu spočívají ve vlastnostech a kvalitě sladu nebo složení pivovarských surovin, meziproduktů a pomocných materiálů. Gushing nastává až po dosažení dostatečného stupně přesycení roztoku oxidem uhličitým a důležitým faktorem je i přítomnost jiných plynů, např. kyslíku, dusíku nebo vzduchu v pivu.

Jednou z nejčastějších příčin gushingu je napadení ječmene plísními a produkce jednoduchých bílkovinných faktorů, tzv. hydrofobinů (Shokribousjei a Deckers, 2011; Deckers a Vissers, 2013). Důležitým iniciátorem gushingu je také oxalát vápenatý pocházející z ječmene (Zepf a Geiger, 2000; 2001). Kritické studie však některé z těchto uznávaných příčin nepotvrdily (Běláková a Benešová, 2012).

Výklad gushingu se většinou opírá o popis vzniku a vlastností mikrobublin oxidu uhličitého v nápojích. Pro jejich tvorbu jsou nutná tzv. nukleační centra (Draeger, 1996; Jones a Evans, 1999). Nukle-

1 INTRODUCTION

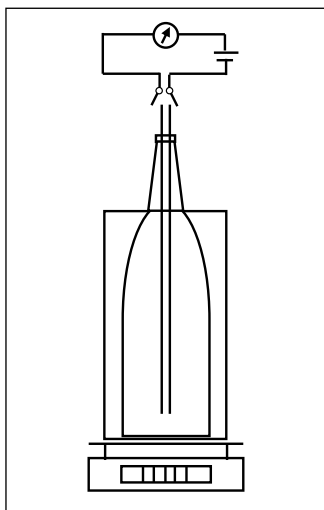
Beer gushing (overfoaming, overfobbing) has been mentioned in the brewer's literature over 110 years without coming to a consistent explanation of this phenomenon. Gushing is based on the transfer of dissolved carbon dioxide from beverage into gas phase. Nowadays gushing occurs also in other carbonated beverages, and its occurrence has a negative economic impact (Winkelmann and Hinzmann, 2009).

In the literature, there are individual and review articles on gushing (Amaha and Kitabatake, 1981; Casey, 1996; Pellaud, 2002; Gastl and Zarnkow, 2009; Deckers and Gebruers, 2010; Christian and Titze, 2011).

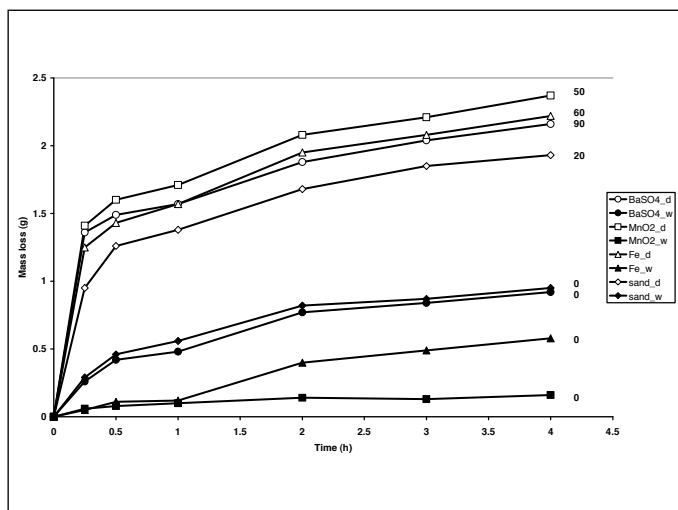
Cause of gushing lies in the malt properties and quality or composition of brewing raw materials, intermediate products and additives. Gushing occurs after reaching a sufficient degree of supersaturation with carbon dioxide and the presence of other gases such as oxygen, nitrogen or air is also an important factor.

One of the most common cause of gushing is a fungal infection of barley connected to production of simple protein factors, called hydrophobins (Shokribousjei and Deckers, 2011; Deckers and Vissers, 2013). An important initiator of gushing is also calcium oxalate coming from barley (Zepf and Geiger, 2000; 2001). However some of these recognized causes were not confirmed in critical studies (Běláková and Benešová, 2012).

Explanation of gushing is mostly based on a description of CO₂ microbubbles properties in beverages. So called nucleation cent-



Obr. 1 Přístroj na elektrolýzu sycených nápojů / Fig. 1 Instrument for electrolysis of beverages



Obr. 2 Ztráta hmotnosti piva (0,33 l, 25 °C) po přidavku suchých (d) a namočených (w) anorganických prášků (3 mg) a vodárenského písku (50 mg). Čísla vedle křivek udávají přepěněný objem (OV) / Fig. 2 Mass loss of beer (0.33 l, 25 °C) after addition of dry (d) and moistened (w) inorganic powders (3 mg) and water supply sand (50 mg). The numbers near the curves gives overflowed volume (OV)

ační centra mohou tvořit pevné hydrofobní částice, plyny adsorbované na povrchu částic nebo stabilizované mikrobubliny (Gardner, 1973).

Gushing piva se tradičně rozděluje na „primární“, způsobený např. sladovými hydrofobiny, tvořícími přirozená nukleační centra a „sekundární“, způsobený iniciací z jiných nukleačních center, tvořených např. oxalátem vápenatým. Náhlé uvolnění oxidu uhličitého je tak možné i u nápoje bez pěnотvorných látek, usnadňujících vynášení nápoje z láhve. Při ještě větší intenzitě úniku oxidu uhličitého je z láhve vynášena i nepěnová kapalina, např. sodová voda.

Měření gushingu se většinou zakládá na stanovení množství přepěněného piva po definovaném pohybu kapaliny s následnou přestávkou (Casey, 1996). Měření průtoku unikajícího CO₂ po otevření láhve je dobrým ukazatelem náchylnosti piva k přepěňování (Šavel a Košin, 2013). Na tento článek navazuje současné sdělení, týkající se sekundárního gushingu, při němž se měření objemu plynu unikajícího ze vzorku nahrazuje měřením změn jeho hmotnosti.

2 MATERIÁL A METODY

2.1 Chemikálie a přístroje

Síran barnatý (BaSO₄), práškovité železo redukováné vodíkem BPC 49, oba Lachema Praha, aktivovaný MnO₂ s částicemi < 5 μm (Sigma Aldrich), vodárenský písek PR1 se zrnitostí 1–2 mm (Provo-dinské písky, ČR).

Přezkové zátky (kat. číslo 2201.1014) s horním průměrem 14,5 mm, dolním průměrem 10,5 mm a hmotností 3,6 g, silikonové zátky (kat. číslo 2202.1015) s horním průměrem 15 mm, dolním průměrem 10 mm a hmotností 2,5 g, obě s výškou 20 mm (Fischer Scientific, ČR).

České ležáky pocházely z různých pivovarů v ČR, sycená voda z maloobchodu a oba nápoje obsahovaly 5 g/l CO₂. K pokusům s přidavkem práškových látek se použil ležák 1 měsíc po stočení, s garanční dobou 1 rok. Pivo s mírným gushingem se získalo výběrem z piv z maloobchodu.

2.2 Laboratorní plynoměr

Laboratorní plynoměr pro měření rychlosti samovolného úniku CO₂ z otevřené láhve (Šavel a Košin, 2013).

2.3 Přístroj na vypěňování nápoje elektrolýzou

Přístroj se skládá z elektrod z nerezavějící oceli (průměr 1 mm), vzdálených od sebe 1 cm, spojených odpojitelnými kontakty s 9V baterií, měřiče proudu a váhy (obr. 1).

2.4 Vážkové stanovení úniku oxidu uhličitého ze syceného nápoje

Láhev s pivem nebo syceným nápojem se zvolna otevře, vloží do kádinky a po přidavku iniciátoru přepěňování se váží v závislosti na čase. Pokud pivo přeteče z láhve do kádinky, po ukončení pokusu se odměrným válcem změří objem přetékající kapaliny (OV – overflowed volume). Úbytek hmotnosti odpovídá množství uniklého CO₂, alko-

ers are necessary for their formation (Draeger, 1996; Jones and Evans, 1999). The nucleation centers may be formed by hydrophobic particles, gases adsorbed on the particle surface or stabilized microbubbles (Gardner, 1973).

Beer gushing is traditionally divided into “primary”, for example caused by malt hydrophobins which form natural nucleation centers and “secondary”, caused by other microbubble nucleation centers such as calcium oxalate. The sudden release of carbon dioxide is thus also possible in the drink without foaming agents, which otherwise facilitate the overflow of beverage from the bottle. When the intensity of CO₂ escape is higher even a low-foaming liquid such as soda water can be carried out of the bottle.

Evaluation of gushing is mostly based on the determination of the quantity overflowed beer after a define shaking of the liquid followed by sudden opening of the bottle (Casey, 1996). Flow rate measurement of CO₂ escape is a good indicator of beer predisposition to gushing (Šavel and Košin, 2013). This previous article is now followed by present study oriented on gravimetric measurement of the secondary gushing.

2 MATERIAL AND METHODS

2.1 Chemicals and instruments

Barium sulfate (BaSO₄), iron powder reduced with hydrogen BPC 49, both Lachema Praha, activated MnO₂ with particles <5 μm (Sigma Aldrich), water industry sand PR1 with grain size 1–2 mm (Provo-din sands, Czech Republic).

Rubber stopper (Cat. No. 2201.1014) with an upper diameter of 14.5 mm, a bottom diameter of 10.5 mm and a weight of 3.6 g, silicone stopper (Cat. No. 2202.1015), with upper diameter of 15 mm, bottom diameter of 10 mm and a weight of 2.5 g, both stoppers had a height of 20 mm (Fisher Scientific, CR).

Different brands of Czech lagers and carbonated water, both containing 5 g/l CO₂, were obtained from the retail. The experiments with the addition of powdered substances were carried out with lager (1 year warranty period) taken one month after the bottling. Beer with a slight gushing was obtained from the retail.

2.2 Laboratory gas meter

Laboratory gas meter for the measurement of CO₂ volume liberated spontaneously from the bottles after its opening (Šavel and Košin, 2013).

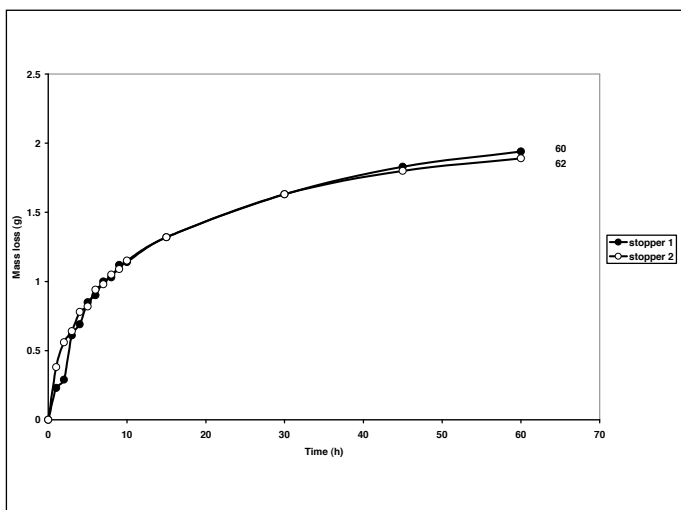
2.3 Instrument for CO₂ liberation from beer by electrolysis

The instrument consisted of a pair of stainless steel electrodes (1 mm diameter, 1 cm distance), with disconnectable contacts, a battery (9 V), ammeter and digital weight (Fig. 1).

2.4 Gravimetric determination of CO₂ liberated from the carbonated beverages

Bottle containing beer or carbonated water placed in a beaker is slowly opened and after addition of a solid initiator the weight changes are recorded in various time intervals. If the beer is overflowed from the bottle into the beaker, the overflowed volume (OV) is measured by graduated cylinder after end of the experiment. Mass loss corresponds to the amount of CO₂, alcohol, volatile substances and water vapor liberated from sample and it is therefore higher than the only weight loss caused by pure CO₂ liberation from carbonated liquid.

The solid initiators are used as dry or wetted powders. Rubber or silicone stoppers are boiled in water for 30 minutes under reflux, then agitated or shaken for 30 min in deionized water and dried in air before use.



Obr. 3 Ztráta hmotnosti po vložení suché pryžové zátky do 0,5 l piva (10 °C). Čísla vedle křivek udávají přepěněný objem (OV) / Fig. 3 Mass loss of beer after putting of the stopper into beer (0.5 l, 10 °C). The numbers near the curves gives overflowed volume (OV)

holu, těkavých látek i vodní páry, a je proto vyšší než ztráta hmotnosti CO_2 ze syčené kapaliny.

Pevné materiály se do piva dávají jako suché, namočené nebo povařené 30 min ve vodě pod zpětným chladičem. Pryžové nebo silikonové zátky se před použitím míchaly nebo třepaly 30 min v deionizované vodě a pak nechaly na vzduchu uschnout.

2.5 Měření přetlaku oxidu uhličitého v hrdle obalu

Přetlak CO_2 v hrdle láhve se měřil manometrickým přístrojem se vstříkací pumpičkou (1-CUBE, ČR). Po propíchnutí uzávěru obalu se odpustil vnitřní přetlak a měřil se opětovný nárůst tlaku CO_2 unikajícího z nápoje (Šavel, 2004).

3 VÝSLEDKY A DISKUSE

3.1 Únik CO_2 z piva po přidavku anorganických materiálů

Do lahví (0,33 l) s pivem (25 °C) se dávkovaly anorganické prášky BaSO_4 , MnO_2 , Fe (3 mg) a vodárenský písek (50 mg) jako suché nebo zvlhčené 1 ml deionizované vody a zaznamenávaly se změny hmotnosti láhve během úniku oxidu uhličitého (obr. 2). Pivo lze vypěnit přidávkou sypkých prášků nebo kusovitých přírodních anorganických materiálů, přičemž účinnost vypěnění klesá jejich namáčením. Částice na svém povrchu obsahují velké množství vzduchu, které zvlhčením vodou klesá. Adsorbovaný vzduch může iniciovat únik CO_2 .

Při přepěňování současně klesá rychlost úniku CO_2 s jeho klesajícím obsahem v kapalně fázi. Jednotlivé částice práškových materiálů mohou mít sice rozměry, umožňující průnik křemelinovým filtrem, jejich shlukování tomu ale zabraňuje. Naproti tomu shlukování částic může posílit uvolňování bublinek plynu.

Práškovité železo a MnO_2 mohou teoreticky uvolňovat z piva vodík nebo kyslík a tím indukovat přepěňování, ale rychlost tohoto procesu je podstatně menší, než únik CO_2 při jejich zvlhčování. Ve vodné suspenzi zbývají po usazení hrubých částic částice menších rozměrů, ale přidavek této jemné suspenze do piva také nevyvolal vypěnění, ať již z důvodu jejich nízké koncentrace nebo úplného zvlhčení.

Hrubé koloidní částice dokvašovaného piva se odstraní filtrací a nemohou tak iniciovat gushing. Podobně mokré, čerstvě srážené oxalát vápenatý prochází papírovým filtrem, ale přidavek této suspenze do piva nevyvolává gushing, zatímco stejný preparát po vysušení na vzduchu je aktivní.

Při modelových pokusech přidávek namočené křemeliny do piva sice zvýšil rychlost úniku oxidu uhličitého, ale až v koncentracích, které se v pivu běžně nevyskytují (Šavel, 2004). Vodárenský písek jako model anorganického materiálu s členitým povrchem sice gushing vyvolával, ale jeho účinnost opět klesala zvlhčením jeho povrchu.

Účinnějšími iniciátory gushingu jsou organické materiály s členitým povrchem, jako jsou aktivní uhlí, mláto, nebo práškovitá celulóza. Namáčení těchto materiálů sice snižuje jejich účinnost jen částečně, ale také tyto materiály se snadno zachytí křemelinovým filtrem. Jiné materiály jako suchý práškový bramborový škrob neuvolňovaly z piva CO_2 ani bez předchozího namočení (Šavel a Košin, 2013).

2.5 Manometric measurement of carbon dioxide pressure in the bottle headspace

The CO_2 pressure in the headspace was measured by manometric instrument with the injection pump (1-CUBE, Czech Republic). After piercing the bottle crown the internal pressure was measured, the headspace was shortly connected to atmosphere, closed again and gauge pressure increase caused by CO_2 liberation was recorded (Šavel, 2004).

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 CO_2 liberation from the beer after addition of inorganic materials

Inorganic powders BaSO_4 , MnO_2 , Fe (3 mg) and water industry sand (50 mg) were used as dry or moistened with 1 ml of deionized water. After the addition to open bottle with beer (0,33 l, 25 °C) the weight changes were measured during carbon dioxide liberation (Fig. 2). Beer can be overfoamed by the addition of powders or solid pieces of natural inorganic materials where their moistening decreases gushing intensity. The solid particles contain a large amount of air adsorbed on their surface, which decreases by water flooding. The evolved air can initiate the release of CO_2 .

At the same time CO_2 liberation rate decreases with the decreasing CO_2 content in the liquid phase. The dimension of some powdered materials such as kieselguhr allows them to pass beer filter but their agglomerates are prevented from it. In contrast, some clustering of particles can support the gas bubbles escape.

Iron and MnO_2 powder can theoretically release hydrogen or oxygen from the beer by a chemical reaction and thereby initiate gushing, but the reaction velocity of this process is considerably slower than its inhibition caused by moistening. The aqueous suspension of fine particles remaining after settling of the coarse ones could not initiate gushing, either because of their low concentrations or complete air elimination.

Coarse colloidal particles are removed from matured beer by kieselguhr filtration thereby they can not initiate gushing. Similarly, wet freshly precipitated calcium oxalate is able to even pass paper filter, but the addition of the fine filtrate suspension into the beer did not induce gushing whereas the same suspension was active after drying off in air.

In model experiments the addition of wetted kieselguhr into beer increased the rate of CO_2 escape, but only at concentrations that are not commonly found in beer (Šavel, 2004). Water industry sand as a model inorganic material with a rugged surface, initiated the gushing, but the effectiveness of this process declined after the surface was moistened.

Efficient gushing initiators are natural organic materials with a porous surface, such as activated coal or powdered cellulose. These materials reduce their gushing activity by wetting only partially, but they are easily removed by kieselguhr filter. Other materials such as dry powdered potato starch did not release CO_2 even without prior moistening (Šavel and Košin, 2013).

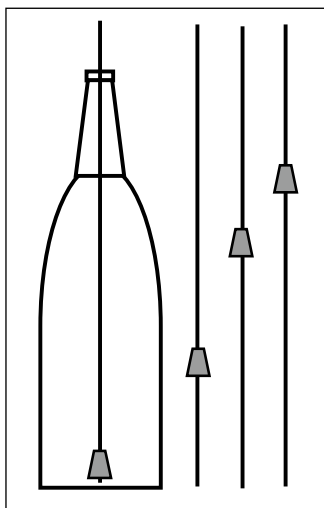
From these experiments follows that microbubbles of air or other gases bound to the surface of solid materials can act as an effective gushing initiator, but after their removal associated with subsequent wetting this ability is lost.

3.2 Gushing initiation by rubber stopper

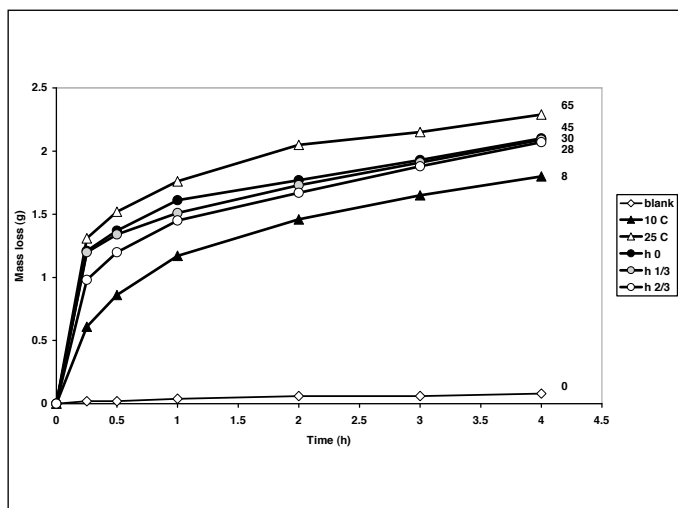
Rubber and silicone stopper, in which the nucleation centers are located on the surface of the one piece of solid material were chosen as model gushing initiators. Similarly, beer gushing may be caused by scratched inner walls of the glass or bottle with tightly localized nucleation centers (Pellaud, 1962).

Silicone stopper has a hydrophobic surface, whereas a rubber stopper is partially water wettable. To assess the reproducibility of gushing measurement the dry rubber stopper was put in the neck of 0.5 l bottle containing beer at 10 °C, let it to fall to the bottom with recording weight changes during carbon dioxide escape. To determine the reproducibility of such measurement the experiment was repeated with another a stopper (Fig. 3).

In another experiment, the rubber stoppers were placed on a thin glass rod at different height, which allowed to place the stopper at the bottom, 1/3, 2/3 and just below the surface of the height of the liquid. The rod with stopper was slowly inserted into the bottle with beer at 25 °C and changes of weight and beer overflowed volume were recorded (Fig. 4a, b).



Obr. 4a Umístění pryžové zátky v různé výšce piva v láhvi / Fig. 4a Rubber stopper position at various height of beer at the bottle



Obr. 4b Ztráta hmotnosti piva (0,33 l, 25 °C, 10 °C) po vložení suchých pryžových zátek a zátek umístěných u dna, v 1/3 a 2/3 výšky piva. Čísla vedle křivek udávají přepěněný objem (OV), slepý vzorek je pivo bez zátky / Fig. 4b Mass loss of beer (0,33 l, 25 °C, 10 °C) after putting of dry rubber stopper placed at the bottom, in 1/3 and 2/3 of beer height. The numbers near the curves gives overflowed volume (OV). Beer without stopper is labeled as blank

Z těchto pokusů plyne, že bublinky vzduchu nebo jiných plynů vázané na povrch pevných materiálů mohou být účinným iniciátorem gushingu, ale po jejich odstranění a následném smočení povrchu částic se tato schopnost ztrácí.

3.2 Iniciace vypěňování piva pryžovou zátkou

Jako iniciátory gushingu se zvolily pryžové a silikonové zátky, u nichž jsou nukleární centra lokalizována na jejich povrchu na stejných místech. Podobně může gushing vyvolat poškrábané sklo vnitřních stěn sklenic, nebo láhví s pevně lokalizovanými nukleárními centry (Pellaud, 1962).

Silikonová zátká má hydrofobní povrch, pryžová zátká je vodou částečně smáčitelná. K posouzení reprodukovatelnosti intenzity gushingu se do hrdla láhve s pivem (0,5 l) vložila suchá pryžová zátká, nechala klesnout na dno a zaznamenávaly se změny hmotnosti po úniku oxidu uhličitého při počáteční teplotě piva 10 °C a pro stanovení reprodukovatelnosti se pokus opakoval s jinou zátkou (obr. 3).

V dalším pokusu se pryžová zátká nasunula na tenkou skleněnou tyčinku v různé výšce, což umožnilo po jejím vložení do láhve umístit zátku u dna, v 1/3, 2/3 výšky kapaliny a těsně pod hladinou. Tyčinky se zátkou se pomalu vsunuly do láhvi s pivem při teplotě 25 °C a zaznamenávaly pokles hmotnosti a přeteklý objem (obr. 4a,b).

Nejvíce piva přeteklo hrdlo láhve při volném pádu zátky, menší množství při pomalém vsunutí zátky na skleněné tyčince. Možným vysvětlením je rychlé uvolňování CO₂ a míchání kapaliny během pádu zátky kapalinou. Podobně lze uvolnit bubliny, ulpívající na pevném materiálu zamícháním, třepnutím, nebo i nahnutím láhve a pohybem zátky na dně.

Vliv stupně zvlhčení zátky se sledoval vložení suché nebo namočené zátky a opakováním tohoto pokusu po předchozím povaření zátky, popř. po jejím uschnutí. Ověřovala se také schopnost pryžové zátky uvolňovat CO₂ z piva po jejím skladování 5 dní při 25 °C v uzavřené láhvi s pivem (obr. 5).

Pryžová zátká je vhodným modelem k vyvolání gushingu, neboť umožňuje vizualizaci vzniku bublinek oxidu uhličitého v pivu. Schopnost uvolňovat oxid uhličitý z piva výrazně neklesala zvlhčením, nebo povařením zátky, ale množství přepěněného piva (OV) rostlo s výškou kapaliny nad zátkou. Během stoupání bublin kapalinou se zvětšuje jejich objem difúzí oxidu uhličitého z kapaliny dovnitř bublin. Přepěňovací schopnost zátek výrazně neklesala ani jejich pasterací, ani jejich umístěním v kvasící mladině během hlavního kvašení (výsledky neuvedeny).

Kromě plynu rozpuštěného v kapalině a plynu v hrdlovém prostoru existuje další „fáze“ mikrobublinek plynu na pevných částicích s různou zadržet v kapalině. Jejím obdobou je také „mokrý pění“, rozptýlená v pivu po nalití, způsobující tzv. lavinový efekt.

Při dopravě piva potrubím a jeho stáčení se rovněž zvyšuje obsah mikrobublinek plynu v pivu a klesá s dalším ohřevem vzorku. Podle našeho pozorování některé stáčky nepasterovaného piva po stočení uvolňovaly CO₂ rychlostí 2–20 ml/min, která po pasteraci klesla na méně než 1 ml/min.

Most beer overflowed bottle rim after stopper free fall, smaller amounts escaped at a slow insertion of the stopper placed on the glass rod. A possible explanation for the rapid release of CO₂ is the streaming of the liquid during the stopper fall through liquid. Similarly the bubbles adhering to the solid material are released by stirring, shaking, or tilting the bottle with moving the stopper on the bottom.

Effect of the stopper wetting was measured by inserting dry or wet stoppers into beer and repeating this experiment with previously boiled or dried stopper. The ability of the rubber stopper to release CO₂ from beer was also measured after 5 days storage in closed bottle with beer at 25 °C (Fig. 5).

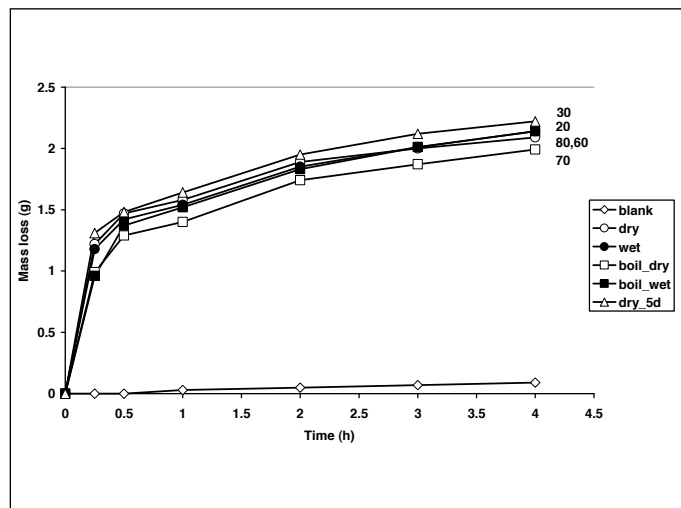
The rubber stopper is suitable model of a gushing initiator, because it allows the visualization of CO₂ bubbles adhered to the solid surface immersed in beer.

The ability to release CO₂ from the beer did not decline significantly by stopper wetting or boiling, but the amount of overflowed beer (OV) grew with the decreasing distance of the stopper above the bottom of the bottle. The bubble increases its volume by diffusion of dissolved CO₂ during the moving up through liquid. Gushing ability of stoppers did not decline significantly by pasteurization, or placing them in the fermenting wort during primary fermentation (results not shown).

Besides beer dissolved in the liquid and gas in the headspace, there is another “phase” of gas microbubbles adhered on solid particles which form a certain free volume in the liquid. It is similar to very rare dispersion of wet foam in liquid after its dispensing beer with the mixture CO₂ and nitrogen, which is called avalanche effect.

During beer transport in pipe and its bottling the content of gas microbubbles in beer increases but with further sample heating the bubbles disappear. According to our observations, some batches of unpasteurized beer release CO₂ at speed 2–20 ml/min after opening the bottle, which declines to less than 1 ml/min after pasteurization.

The experimental results showed the gushing initiation by various materials, which are not usually present in beer. An important factor influencing gushing is the residence time of bubbles during their ascent, which depends on the physical properties of the liquid. Other beer attributes, such as its viscosity is related to the content of polymeric materials, e.g. β-glucans may significantly affect gushing. The gushing intensity is also dependent on the ability of



Obr. 5 Ztráta hmotnosti piva (0,33 l, 25 °C) po vložení suchých (d) a namočených (w) pryžových zátek před a po povaření / Fig. 5 Mass loss of beer (0,33 l, 25 °C) after putting of dry (d) and wetted (w) rubber stopper before and after boiling



Obr. 6a Únik CO_2 ze syčené vody a piva po vložení pryžové a silikonové zátky / Fig. 6a CO_2 escape from carbonated water and beer after putting of rubber and silicone stoppers

Obr. 6b Únik CO_2 z piva po vložení pryžové zátky do 0,33 l piva / Fig. 6b CO_2 escape from beer after putting of rubber stopper into beer (0.33 l)

Výsledky měření prokázaly iniciaci gushingu také u odlišných materiálů, původně nepřítomných v pivu. Vznik nových koloidních zákalů různého složení proto může způsobit gushing. Významným faktorem je i doba pobytu bublinek během jejich výstupu k hladině, závisející na fyzikálních vlastnostech kapaliny. Složení piva, např. jeho viskozita související s obsahem polymerních látek (např. β -glukanů), může gushing výrazně ovlivnit. Intenzita přepěňování navíc závisí i na sedimentační schopnosti částic, vyloučených z piva během skladování. Relativně těžké komplexy oxalátů s polymerními látkami piva mohou účinně iniciovat gushing.

3.3 Vizualizace uvolňování CO_2 na pevných materiálech

Do kádinky se syčenou vodou se vložily pryžová a silikonová zátky stejné velikosti. Na obou zátkách se objevily bublinky CO_2 , které se postupně uvolňovaly a stoupaly k hladině. Bubliny na pryžové zátkě měly menší průměr a uvolňovaly se rychleji, větší bubliny dále setrvaly na silikonové zátkě. Vzhledem k nižší hmotnosti silikonové zátky ulpívající bubliny vynesly zátku k povrchu, kde bubliny posléze praskly, zátky se opět ponořila a tento proces se opakoval.

Bubliny lze ze zátek odstranit zamícháním nebo poklepáním. Z tohoto chování lze odvodit intuitivní představy o „lepidlu“, bránícímu odtržení bublin a jeho postupné rozpouštění v pivu. K vypěnění je nutné překonat aktivací energii, nutnou k vazbě bublinek.

Podobně jako zátky v makro- modelu se pravděpodobně chovají i mikro- i nano- koloidní částice s různým povrchem. O rozdílném chování obou zátek rozhodovala přilnavost bublinek k jejich povrchu (obr. 6a,b). Pryžová zátky zůstávaly na dně a trvale z ní unikaly bublinky, pokud neklesl obsah CO_2 v kapalině.

Povrch pryžové zátky se v syčené vodě i pivu choval jako katalyzátor přenosu CO_2 z kapalně do plynné fáze. O intenzitě přenosu CO_2 z kapalně do plynné fáze rozhoduje rychlost odtrhávání mikrobublin z pevných částic, doba jejich existence v kapalině a rychlost destrukce bublin na hladině.

Tento druh chování se vyskytuje u různých částic, např. u kvasinek spodního a svrchního kvašení. Kvasničné buňky jsou vynášeny proudem produkovaného CO_2 k hladině, kde CO_2 z kvasinek spodního kvašení unikne do pěny a buňky opět klesají ke dnu, zatímco kvasinky svrchního kvašení zůstávají na hladině. Shluky cizích kvasinek na dně láhve mohou vyvolávat perlení piva. Výskyt gushingu souvisel také s předčasnou flokulací kvasnic (Blechová a Havlová, 2005).

Významným iniciátorem gushingu mohou být i bubliny iniciačních plynů, jiných než oxid uhličitý. Základní model komplexu pevné částice s bublinkami plynů předpokládá růst bubliny na povrchu pevné částice spolu s další produkcí CO_2 kvašením, nebo difúzí CO_2 do bublin jiných plynů s rozdílnou rozpustností (kyslík, dusík, vodík), (Amaha a Kitabatake, 1981). Vzárostající tlak plynu uvnitř bubliny způsobí zvětšování jejího objemu, čímž se zvyšuje její vztlaková síla, která překoná povrchové napětí na rozhraní mezi bublinou a pevným povrchem. Bublina se odtrhne, což lze opět urychlit klepnutím, nebo zamícháním a proces se opakuje.

Při tomto procesu se může inertní plyn vyčerpávat, popř. po jeho naředění na optimální koncentraci zůstává jeho zbytkový obsah konstantní, což bylo popsáno u celulosového vlákna, do něhož oxid



the excluded particles to settle during beer storage. Relatively heavy complexes with oxalate compounds can effectively initiate beer gushing.

3.3 Visualization of the CO_2 liberation from solid materials

Rubber and silicone stoppers of the same size were put into the beaker with carbonated water. At both stoppers the bubbles of CO_2 appeared, gradually abandoned them and rose up to the surface. Bubbles on the rubber stopper had a smaller diameter and were released faster, larger bubbles partially remained on the silicone stopper. Due to the lower weight the silicone stopper was brought with adhering bubbles to the surface, where the bubbles eventually burst,

the stopper sank again and the process was repeated.

Bubbles can be removed from the stoppers by stirring or knocking. This behavior responds to an intuitive idea of some “glue” defending bubble separation and its gradual dissolution in beer. For bubble release it is necessary to overcome the activation energy required for bubbles to be bound.

Micro- and nano- colloidal particles with different kind of surface probably behave as our stoppers in the macro – model. The different behavior of the two materials is caused by different adhesion of bubbles to their surface (Fig. 6a,b). The rubber stopper stayed at the bottom, bubbles permanently escaped from it until the CO_2 content in the liquid decreased.

The surface of the rubber stopper immersed in carbonated water or beer acted as a catalyst for the transfer of CO_2 from a liquid to a gaseous phase. The intensity of the transfer of CO_2 from the liquid to gaseous phase depends on ability of microbubbles tearing off from solid particles, their existence time in the liquid and the destruction of bubbles on the surface.

This type of behavior occurs in different particles, such as bottom and top yeast during fermentation. Yeast cells are taken up by CO_2 stream to the surface where the CO_2 from the bottom fermenting yeast comes into foam and yeast again sink to the bottom, while the top fermented yeasts remain on the surface. Flocks of some foreign yeast at the bottom of the bottle can cause effervescence of beer. The occurrence of gushing is also associated with premature yeast flocculation (Blechová and Havlová, 2005).

An important initiator of gushing may be bubbles of other gases e.g. air. The basic model of gas solid conglomerates supposes the gas bubbles growth on the particle surface caused by the CO_2 production by fermentation, or by diffusion of CO_2 into bubbles containing gases with different solubility (oxygen, nitrogen, hydrogen) (Amaha and Kitabatake, 1981). Increasing gas pressure inside the bubble will cause enlarging its volume, thereby growth of the buoyancy force, which overcomes the surface tension at the interface between the bubble and the solid surface. The bubble tears off, which can be facilitated by click, knock or shaking and the process is repeated.

In this process, non CO_2 gas may be gradually exhausted or after dilution by CO_2 on the optimal concentration remains constant, which was described in the case of cellulose fiber to which the carbon dioxide diffused through the walls (Devereux and Lee, 2011). Other gas participation in gushing initiation was confirmed by purging beer with carbon dioxide, which removed other gases and the susceptibility of beer to beer gushing was reduced (Ilberg and Titz, 2009). If the gas pressure in the headspace grows, CO_2 escape decreases.

Effect of adsorption of air on a solid surface of the particles corresponds to the observation that the CO_2 escape can be suppressed by pressurized air even at low partial pressure of CO_2 in the headspace and high partial pressure of CO_2 in the liquid.

3.4 Initiation of overfoaming beer by electrolysis

Two electrodes made of stainless steel were immersed into beer in the bottle (0.5 l) placed in a beaker. The beer was electrolyzed

uhličitý difundoval přes jeho stěny (Devereux a Lee, 2011). Účast iniciačních plynů při vzniku gushingu potvrzuje snížení náchylnosti piva ke gushingu probubláváním piva oxidem uhličitým bez přítomnosti vzduchu (Ilberg a Titze, 2009). Pokud navíc roste tlak v uzavřeném plynovém prostoru nad hladinou, únik CO_2 se dále zpomaluje.

Vliv adsorpce vzduchu na pevném povrchu částic souhlasí s pozorováním, že únik CO_2 lze potlačit i vnějším přetlakem vzduchu při jinak nízkém parciálním tlaku CO_2 v plyném prostoru a jeho vysokém tlaku v kapalině.

3.4 Iniciace vypěňování piva elektrolýzou

Do láhve s pivem (0,5 l) v kádince se vsunuly elektrody z nerezavějící oceli, pivo při jeho počáteční teplotě 10 °C se po dobu 1 min elektrolýzovalo proudem 80–100 mA a postup se opakoval s přestávkami po 3 min. V průběhu pokusu se zaznamenávaly změny hmotnosti po úniku oxidu uhličitého a množství přetékajícího piva OV.

Výsledky potvrzují význam plynů pro uvolňování CO_2 . Nejvíce bublinek se uvolňovalo na katodě v souladu s tím, že bublinky vodíku vznikají proti kyslíku v dvojnásobném množství, jsou v pivu prakticky nerozpustné a nemohou reagovat s pivem. Přepěňování piva bylo velmi intenzivní (obr. 7). Při přerušení elektrického obvodu se únik CO_2 prakticky zastavil. Pohybem elektrod při elektrolýze rychlost úniku CO_2 výrazně vzrostla. Bublinky vodíku, uvolněné ze staniolu na vnitřním povrchu korunek, iniciovaly gushing za přítomnosti dusíku (Ferdinandus a Gombert, 1962).

Elektrolýza piva opět prokázala význam bublinek dalších plynů pro uvolňování oxidu uhličitého z piva. Proto lze varovat před dodatečným rozpouštěním vzduchu v pivu, ačkoliv jeho část se spotřebuje jako kyslík a zbytek může v podobě mikrobublin přejít do hrdlového prostoru.

3.5 Vliv stárnutí piva na jeho přepěňování

Dlouhodobé skladování piv z různých pivovarů prokázalo zvyšování rychlosti úniku CO_2 z piva po překročení jejich stability (Šavel a Košin, 2013). Schopnost uvolňovat CO_2 v klidu často souvisela s výskytem koloidní sedimenty na dně láhve. Tento trend se vyskytoval pravidelně u piv ze stejného pivovaru a souvisel pravděpodobně s jeho technologickým postupem. Po přidavku vzduchu do hrdlového prostoru těchto piv a 48 h třepání (100 kvů/min) při 25 °C se u některých z těchto piv zvýšil výskyt a množství přepěněného piva. Podobně výskyt zimního gushingu vzrůstal se skladováním piva po alespoň 3 měsíce (Amaha a Horiuchi, 1978).

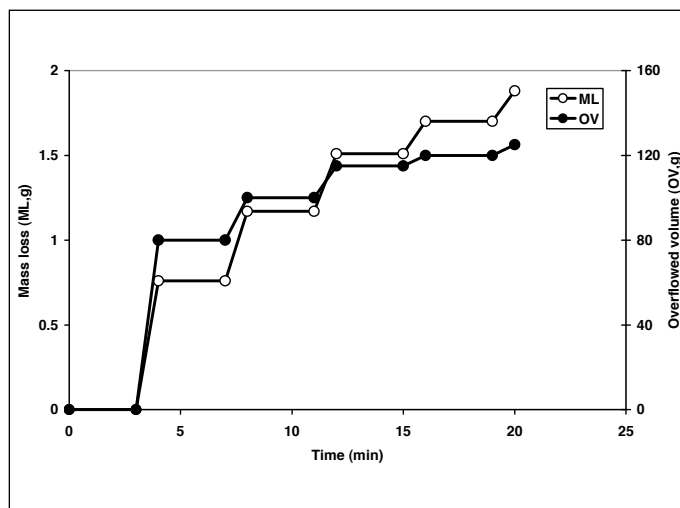
Tyto výsledky souvisejí s pozorováním, že gushing některých piv vzrůstá s jeho stárnutím a je ho možné omezit účinnou stabilizací. Lze těžko rozhodnout, zda náchylnost ke gushingu roste zrychlením stárnutí piva mechanickým třepáním, rychlým přestupem kyslíku nebo dusíku ze vzduchu z hrdlového prostoru do piva, popř. opětovnou vazbou dusíku a kyslíku z hrdla láhve na povrch koloidních částic po třepání piva.

Spekulativní vysvětlení předpokládá i možnost vzniku mikrobublin kyslíku oxidačními a redukčními reakcemi v pivu jako iniciátorů pro vznik bublinek CO_2 . Je zajímavé, že hydrofobiny, na kterých ulpívají mikrobublinky CO_2 , obsahují sirmé aminokyseliny a hydrofobní částice vulkanizovaného kaučuku obsahují disulfidické můstky. Sirmé sloučeniny se zúčastňují oxidace a redukce v biochemických reakcích. Při sledování vlivu proteáz, obsahujících sirmé aminokyseliny, se jejich inaktivací potlačil gushing (Amaha a Horiuchi, 1978). Jako zdroj plynného kyslíku na koloidních částicích v pivu může působit rozkládající se peroxid vodíku, vznikajícího při skladování piva.

Klasický článek popisuje pokles gushingu po stabilizaci nylonem (Hudson, 1962). Výskyt gushingu bylo možné potlačit filtrací mladiny, což předpokládá spojení gushingu s tvorbou koloidních částic (Titze a Christian, 2010). V pivu a nápojích se vyskytují částice velikosti nanometrů až mikrometrů, na kterých se mohou zachycovat mikrobublinky plynů, rovněž s širokým rozmezím velikosti a různou dobou stoupání v kapalině. Experimentálně se zjistilo, že třepáním piva, obsahujícího oxalát vápenatý, výrazně vzrůstala náchylnost ke gushingu (Brenner, 1957).

Uplatňují se povrchové napětí i povrchová viskozita na fázovém rozhraní mezi pevnou fází, kapalinou a plynem (Gardner, 1972). Na fyzikálních vlastnostech kapaliny také závisí rychlost pohybu uvolněných bublin, do kterých CO_2 difunduje z kapaliny během cesty k jejímu povrchu. Mikrobublinky CO_2 mohou zůstat na povrchu piva i hromadit se u dna nádoby v závislosti na fyzikálních vlastnostech mikrobublin i kapaliny (Benilov a Cummins, 2012).

Představa ulpívajících bublin odpovídá zastavení úniku CO_2 z kapaliny po jejím zamíchání. Naopak samovolné uvolňování CO_2 z piva se po uzavření láhve a dosažení pseudorovnovážného tlaku zastaví.



Obr. 7 Ztráta hmotnosti piva (0,5 l, 10 °C) po 1 min elektrolýzy s 3 min přestávkami / Fig. 7 Mass loss of beer (0,5 l, 10 °C) after 1 min electrolysis with 3 min breaks

at 9 V voltage with 80 to 100 mA current for 1 min at the initial temperature of 10 °C and the procedure was repeated with breaks after 3 min. During the experiment, the weight changes were recorded together with amount of overflowed beer (OV).

The results confirm the importance of kind of gas for the release of CO_2 . Most bubbles released at the cathode in accordance with the fact that hydrogen bubbles were generated in a double amount compared to oxygen, they are in beer practically insoluble and can not react with beer. Beer overfoaming was very intensive (Fig. 7). When the electrical circuit was disconnected the CO_2 escape stopped immediately. By moving the electrodes during electrolysis CO_2 gas escape rate increased significantly. Bubbles of hydrogen released from the inner surface of crown covered with aluminium spot initiated gushing in the presence of nitrogen (Ferdinandus and Gombert, 1962).

Electrolysis of beer bubbles demonstrated again the importance of other gases for the liberation of carbon dioxide from the beer. Therefore, it is recommended to prevent air entrance into beer, although part of the oxygen is consumed but its residue can move through beer to the headspace in the form of microbubbles.

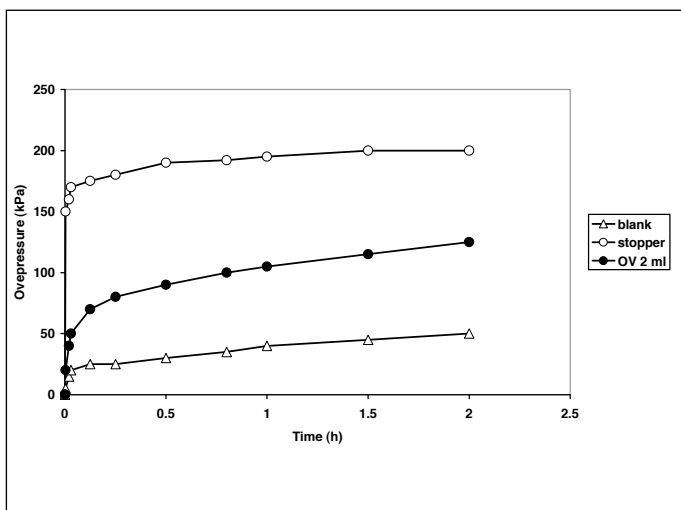
3.5 Effect of beer ageing on gushing occurrence

Long-term storage of beers from different breweries showed increasing rate of CO_2 escape from the beer after exceeding their warranty period (Šavel and Košin, 2013). Ability to release CO_2 was often related to the occurrence of colloidal sediment on the bottom of the bottle. This trend occurred regularly for beer from the same brewery and it was attributed to the technological procedure. After the addition of air into headspace of some beers followed by 48 h shaking (100 swings/min) at 25 °C increased tendency to beer overfoaming. Similarly, the occurrence of winter gushing increased with storage of beer for at least 3 months (Amaha and Horiuchi, 1978).

These results are related to the observation that beer gushing increases with the storage period, which is possible to be reduced by effective beer stabilization. It is difficult to decide whether the gushing tendency increases with mechanical shaking, rapid transfer of oxygen or nitrogen in air from the headspace to beer or adsorption gases on colloidal particles during shaking beer.

A speculative explanation supposes the possibility of formation of oxygen microbubbles by oxidation and reduction reactions, which can act as initiators for the formation of CO_2 bubbles. Interestingly, the gas microbubbles adhere to hydrophobins, containing sulfur amino acids or to surface of vulcanized rubber containing disulfide bridges. Sulfur compounds usually participate in oxidation and reduction biochemical reactions. Inactivation of proteases, containing sulfur amino acids, suppressed beer gushing (Amaha and Horiuchi, 1978). Gaseous oxygen adhered to colloidal particles can be formed during beer ageing by hydrogen peroxide decomposition.

A classic article describes the decline of gushing after stabilization by nylon (Hudson, 1962). Filtration of wort suppresses the occurrence of gushing, which implies connection between formation of colloidal particles and gushing (Titze and Christian, 2010). Micro- and nano-particles with a wide range of sizes can bond gas



Obr. 8 Nárůst tlaku CO_2 v hrdle láhve po vložení suché pryžové zátky do 0,33 l piva (25 °C). Pro porovnání srovnávací pivo bez zátky (blank) a pivo s mírným přepěněním (OV = 2 ml) bez zátky / Fig. 8 The pressure growth of CO_2 in the headspace after putting of dry rubber stopper into beer (0,33 l, 25 °C). Blank – the sample without beer. For the comparison beer with slight gushing (OV = 2 ml) without stopper

Během skladování piva se mění struktura vznikajících koloidních částic a jejich schopnost vázat mikrobublinky plynů. Tento proces může ovlivňovat i teplota a mechanický pohyb částic. V původních pracích o gushingu se rozlišoval „zimní“ a „letní“ gushing podle teploty skladování i vertikální i horizontální polohy lahví. Zimní gushing indukovalo chlazení lahví v horizontální poloze za přítomnosti kovů a vzduchu (Casey, 1996).

V době těchto historických experimentů lahvové pivo obsahovalo vysoký obsah rozpuštěného kyslíku. Na tvorbě bílkovinných zákalo-
tvorných částic se podílel také vápník (Hopkins a Berridge, 1949). Lze předpokládat, že za přítomnosti oxalátu mohou vznikat směsné konglomeráty částic s vyšší hustotou a indukovat tvorbu bublin ze dna láhve.

Základní představa ulpívání bublin plynů na pevném povrchu různě pevnou vazbou souhlasí s dosavadními představami na mikro i makro úrovni. Nezávisí pouze na velikosti částic pevného materiálu a jejich elektrickém náboji, ale také na jejich struktuře. Hydrofobiny fixované na slídě vytvářely typickou vláknitou strukturu popř. s bublinkami CO_2 , které se uvolňovaly do kapaliny (Deckers a Gebruers, 2010; Shokribousjei a Deckers, 2011; Deckers a Venken, 2012). Povrch pryže rovněž vykazoval podobnou vláknitou strukturu (Setua a Awasthi, 2010).

Výsledky měření prokazují význam účinné stabilizace piva, neboť vznikající koloidní částice s vhodnou strukturou mohou vázat bublinky plynů a iniciovat gushing. Jejich vyloučení snižuje pravděpodobnost vzniku aktivních částic, ačkoliv u většiny piv s koloidním zákal-
em se gushing nevyskytuje.

3.6 Manometrické měření přestupu CO_2 mezi kapalnou a plynou fází

Do hrdla láhve s pivem (0,33 l) se vložila suchá pryžová zátky, nechala se klesnout na dno a po odpuštění plynu z hrdla láhve se měřil opětovný nárůst tlaku uvolněného CO_2 při počáteční teplotě piva 25 °C (obr. 8). V slepém pokusu se měřil nárůst tlaku CO_2 bez vložení zátky u stejného piva a ležáku s mírným přepěněním (OV = 1 ml, bez zátky).

Po otevření láhve s pivem se oxid uhličitý obvykle neuvolňuje, ale po jejím mírném pohybu, např. lehkým potřesením nebo klepnutím, unikne malé množství CO_2 , popř. se hrdlo láhve vyplní pěnou a znovu se ustaví původní rovnováha, pokud okolní tlak zůstane stejný. Po opětovném uzavření láhve a pohybu se ustaví nová pseudo rovnováha. Tento postup lze vícekrát opakovat, až do dosažení rovnovážného tlaku (Šavel, 2004).

Koncentrace oxidu uhličitého se obvykle vyjadřuje jeho rozpustností:

$$c_{\text{CO}_2} = P_{\text{eq}} \cdot K(t) \quad (1)$$

kde c_{CO_2} je koncentrace rozpuštěného oxidu uhličitého, $K(t)$ je teplotní závislost rozpustnosti oxidu uhličitého, P_{eq} je parciální tlak CO_2 .

microbubbles, which respond to various residential times in beer and beverages. Experimentally it has been found that agitation of beer containing calcium oxalate significantly increased tendency to gushing (Brenner, 1957).

Surface tension and surface viscosity of the interface between the solid, liquid and gas are also important (Gardner, 1972). The physical properties of the liquid also determine the rise rate of bubbles into which CO_2 diffuses from the liquid during their movement to liquid surface. CO_2 microbubbles can remain on the surface of the beer or accumulate at the bottom of the glass, which depends on the physical properties of liquid and microbubbles density (Benilov and Cummins, 2012).

The idea of adhering bubbles corresponds to CO_2 escape from the liquid during stirring which ended when stirring was stopped. Conversely, the spontaneous release of CO_2 from the beer ended after the bottle is recrowned pseudo steady pressure was achieved.

During beer storage structure and gas bounding ability of colloidal particles are changed. This process can also be affected by the temperature and the mechanical movement of the particles. Original works distinguish between “winter” and “summer” gushing which was given by storage temperature and the vertical and horizontal position of the bottles. Winter gushing was induced in beer containing metals and air by cold storage of bottles in a horizontal a horizontal position in refrigeration (Casey, 1996).

At the time of these historical experiments bottled beer contained a high content of dissolved air. The formation of protein haze particles was also related to calcium content (Hopkins and Berridge, 1949). We can assume that in the presence of oxalate heavy particles may be formed capable of bubble formation from the bottom of the bottle.

The basic idea of gas bubbles adhered with different strength to solid surface agrees with previous ideas at the micro and macro level. Hydrophobins fixed on mica formed typical fibrous structure with bubbles of CO_2 which were able to be released into the liquid (Deckers and Gebruers, 2010; Shokribousjei and Deckers, 2011; Deckers and Venken, 2012). Rubber surface also showed a similar fibrous structure (Setua and Awasthi, 2010).

The results confirm the importance of effective stabilization of beer, since the colloidal particles may bind gas microbubbles and take part in gushing initiation. Their elimination decreases the probability of gushing active particles occurrence, although the majority of beers with colloidal haze does not overfoam.

3.6 Manometric measurement of CO_2 transfer between the liquid and gas phase

Dry rubber stopper was put in the neck of the bottle with beer (0.33 l), let fall to the bottom and pressure growth in closed bottle was recorded at an initial temperature of beer 25 °C (Fig. 8). The blank bottle without stopper was used to measure pressure growth of CO_2 in the same beer and in another lager showing mild gushing (OV = 1 ml, without stopper).

After opening a bottle with non gushing beer carbon dioxide is not usually released, only small amount of foam appears in the neck of the bottle eventually and CO_2 remains dissolved at atmospheric pressure. After resealing the bottle and its movement new pseudo equilibrium pressure is established. This procedure can be repeated for several times, until the final equilibrium pressure responding to CO_2 solubility is reached (Savel, 2004).

The carbon dioxide concentration in beer is usually expressed by its solubility:

$$c_{\text{CO}_2} = P_{\text{eq}} \cdot K(t) \quad (1)$$

where c_{CO_2} is the concentration of dissolved carbon dioxide, $K(t)$ is the temperature dependence of carbon dioxide solubility, P_{eq} is the partial pressure of CO_2 .

The brewers traditionally use Haffmansův formula for calculating the concentration of carbon dioxide in beer:

$$c_{\text{CO}_2} = P_{\text{eq}} \cdot K_{\text{atm}}(t) = \left(\frac{P_{\text{eq}} + 101.325}{100} \right) \cdot \exp \left(-10.7397 + \frac{2617.25}{t + 273.15} \right) \quad (2)$$

where c_{CO_2} is the carbon dioxide concentration in % wt., P_{eq} is the equilibrium pressure of carbon dioxide in the gaseous phase in kPa. K_{atm} gives the concentration of CO_2 in the beer at zero gauge pressure i.e. at normal atmospheric pressure $P_{\text{atm}} = 101.325$ kPa.

V pivovarství se tradičně pro výpočet koncentrace oxidu uhličitého používá tzv. Haffmansův vzorec:

$$c_{\text{CO}_2} = P_{\text{eq}} \cdot K_{\text{atm}}(t) = \left(\frac{p_{\text{eq}} + 101,325}{100} \right) \cdot \exp \left(-10,7397 + \frac{2617,25}{t + 273,15} \right) \quad (2)$$

kde c_{CO_2} je koncentrace oxidu uhličitého v % hm., p_{eq} je rovnovážný přetlak oxidu uhličitého v plynné fázi v kPa. K_{atm} udává koncentraci CO_2 v pivu při jeho nulovém přetlaku, tj. normálním atmosférickém tlaku $P_{\text{atm}} = 101,325$ kPa.

Náchylnost piva ke gushingu souvisí se stupněm nasycení piva oxidem uhličitým vzhledem k normálnímu atmosférickému tlaku. Koncentrace CO_2 v okolním vzduchu je sice poměrně nízká, ale po otevření láhve se jím vzduch z hrdla láhve odstraní. Proto lze stupeň nasycení kapaliny oxidem uhličitým definovat jako:

$$s = \frac{P_{\text{eq}}}{P_{\text{atm}}} = \frac{p_{\text{eq}} + 101,325}{101,325} \quad (3)$$

Pro přesycený roztok je $s > 1$. Podle tohoto vzorce závisí stupeň přesycení na teplotě podle vztahu:

$$s = c_{\text{CO}_2} \cdot \exp \left(10,7397 - \frac{2617,25}{t + 273,15} \right) \quad (4)$$

kde c_{CO_2} (%) je obsah CO_2 v roztoku, t je teplota ($^{\circ}\text{C}$).

Oxid uhličitý se při pokojové teplotě obvykle samovolně uvolňuje ze syčené vody již při obsahu nad 0,5 % ($s = 3,1$) při nižším stupni nasycení než z piva, u něhož se CO_2 samovolně uvolní až při koncentraci nad 1 % ($s = 6,1$). Přesto přídavek piva k syčené vodě podporuje uvolňování CO_2 ze syčené vody.

U některých piv (známé belgické pivo Orwal) je možné dosáhnout koncentrace CO_2 až 10 g/l, aniž by pivo po otevření láhve přepěnilo. Pivo zřejmě obsahuje látky potlačující i podporující únik CO_2 . Vrstva bublin na povrchu pevného materiálu brání přechodu rozpuštěného CO_2 do plynné fáze, ale jejich odstranění zvyšuje proto jeho přenos mezi kapalinou a plynnou fází.

Stejný účinek mohou mít látky a zásahy, uvolňující (odlepující) bublinky CO_2 z povrchu materiálu.

Potlačení úniku oxidu uhličitého z pevného povrchu v jeho přesyceném roztoku formálně odpovídá nižšímu parciálnímu tlaku CO_2 , vázanému k pevnému povrchu, což se zdánlivě projeví jako nižší koncentrace CO_2 v kapalině a nižší pseudorovnovážný tlak. Odstraněním bublin CO_2 z povrchu se zvýší pseudorovnovážný tlak CO_2 nad kapalinou. Opakováním tohoto postupu se přes zvyšující se pseudorovnovážné tlaky dosáhne rovnovážného tlaku, odpovídajícího rozpustnosti CO_2 v kapalině.

Např. při sledování vlivu koncentrace křemelin na dosažení pseudorovnovážného tlaku v láhvi s pivem odpovídaly výsledky měření vztahu (Šavel, 2004):

$$(p^* - p) = (p^* - p_0) \cdot e^{-\frac{k}{v} \tau} \quad (5)$$

kde p je aktuální parciální přetlak CO_2 s pseudorovnovážnou hodnotou p^* nad kapalinou, k je kinetická konstanta přenosu CO_2 , V je objem hrdlového prostoru, a p_0 je počáteční přetlak CO_2 nad kapalinou. Po otevření láhve při normálním atmosférickém tlaku je $p_0 = 0$ a po dosažení rovnovážného přetlaku např. třepáním je $p^* = p_{\text{eq}}$ podle vztahu (2).

Manometrická metoda představuje další možnost měření náklonnosti piva ke gushingu. Její výhodou je možnost opakovat měření s jediným vzorkem, neboť odpuštění tlaku z hrdla způsobí jen malý pokles obsahu oxidu uhličitého v pivu.

4 ZÁVĚR

- Nově navržená metoda rychlosti úniku CO_2 využívá měření ztráty hmotnosti piva po otevření láhve.
- Rychlost úniku CO_2 z piva souvisí s náchylností piva ke gushingu, a proto se může využít k jeho předpovědi.
- Další plyny (dusík, kyslík), vázané na pevné částice v pivu, iniciují únik oxidu uhličitého z piva a jeho gushing.
- Odstranění bublinek těchto plynů z pevných částic může potlačit vznik gushingu.
- Přenos oxidu uhličitého z kapaliny do plynné fáze závisí na době pobytu mikrobublin v kapalině během jejich výstupu ke hladině, což lze ovlivnit složením piva.

Susceptibility to beer gushing depends on degree of saturation of beer with carbon dioxide in relation to normal atmospheric pressure. CO_2 concentration in ambient air is relatively low, but after the bottle is opened air from the bottle is removed. Therefore, the saturation level of the liquid with carbon dioxide is defined as:

$$s = \frac{P_{\text{eq}}}{P_{\text{atm}}} = \frac{p_{\text{eq}} + 101,325}{101,325} \quad (3)$$

For the supersaturated solution is $s > 1$. According to this formula the degree of supersaturation depends on the temperature according to the relation:

$$s = c_{\text{CO}_2} \cdot \exp \left(10,7397 - \frac{2617,25}{t + 273,15} \right) \quad (4)$$

where c_{CO_2} (%) is the CO_2 content in the solution. t is the temperature ($^{\circ}\text{C}$).

Carbon dioxide is usually spontaneously released from the carbonated water even at ambient temperature which responds to content above 0.5% wt ($s = 3.1$) which is lower level than the saturation of beer, in which CO_2 is spontaneously released only at concentrations above 1% ($s = 6.1$). Despite the addition of beer to carbonated water promotes the release of CO_2 from carbonated water.

In some beers (i.g. Belgian beer Orwal) the CO_2 concentration to 10 g/l can be achieved without a beer overfoaming after opening the bottle. The beer probably contains compounds supporting or inhibiting CO_2 escape. The layer of bubbles on the surface of the solid material prevents the transfer of dissolved CO_2 into gas phase, but bubbles removal recovers transfer between liquid and vapor phases.

The same effect may have substance and interventions, releasing (peeling) CO_2 bubbles from the surface of the material.

Suppression of carbon dioxide liberation from the solid surface in a supersaturated solution formally corresponds to a lower partial pressure of CO_2 bound to a solid surface, which is apparently manifested as a lower concentration of CO_2 in the liquid and lower pseudo equilibrium pressure. Removal of CO_2 from the surface of bubbles increases pseudo equilibrium pressure of CO_2 above the liquid. By repeating this procedure, despite the increasing pseudo-equilibrium reaches equilibrium pressure corresponding to the solubility of CO_2 in the liquid.

Addition of kiesulguhr to beer enables to reach pseudo equilibrium pressure in a bottle of beer which responds to relationship (Šavel, 2004):

$$(p^* - p) = (p^* - p_0) \cdot e^{-\frac{k}{v} \tau} \quad (5)$$

where p is the actual partial overpressure (gauge pressure) of CO_2 with a pseudo equilibrium value p^* to be reached above the liquid, k is the kinetic constant of the transfer of CO_2 into headspace, and p_0 is the initial CO_2 pressure above the liquid. After opening the bottle at normal atmospheric pressure, $p_0 = 0$ and equilibrium pressure may be reached for example by shaking the $P_{\text{eq}} = p^*$ by equation (2).

Manometric method is another possibility to measure the tendency to beer gushing. Its advantage is the ability to repeat the measurement with the same sample, because CO_2 escaped from the headspace before measurement repetition causes only a small decrease of the carbon dioxide content in beer.

4 CONCLUSIONS

- The newly proposed method uses CO_2 escape rate measurement based on weight loss determination after opening bottle of beer.
- The escape rate of CO_2 is related to the tendency of beer to gushing and therefore it can be used for its prediction.
- Other gases (nitrogen, oxygen) bound to solid particles in beer initiate carbon dioxide escape from the beer and the gushing.
- Removal of the gas bubbles from solid particles could suppress beer gushing.
- Transfer of carbon dioxide from the liquid to the gaseous phase depends on the residence time of microbubbles in the liquid during their rising up to the surface, which can be affected by the composition of the beer.
- The particles formed during beer ageing can take part in gushing and the beer effective stabilization might suppress the tendency to it.

- Rozhodující význam pro vznik gushingu má povaha částic, vznikajících při jeho stárnutí, a proto může účinná stabilizace piva gushing potlačit.
- Vyšší sedimentační rychlost vznikajících částic, např. komplexu oxalátu s bílkovinami piva podporuje únik CO₂ piva a gushing, neboť se prodlužuje dráha bublinek stoupajících v láhvi s pivem.

Seznam symbolů

Jednotky symbolů se uvádějí ve tvaru, obvykle používaném v kontrolní praxi. Výpočtové vzorce předpokládají platnost mezinárodní měrovou soustavu (SI), při použití technických jednotek se vzorce musí doplnit o přepočtové faktory.

c_{CO_2}	koncentrace rozpuštěného CO ₂	% hm.
P_{eq}	rovnovážný tlak CO ₂	kPa
p_{eq}	rovnovážný přetlak CO ₂	kPa
P_{atm}	normální atmosférický tlak	101,325 kPa
$K_{\text{atm}}(t)$	rozpuštnost CO ₂ při tlaku P_{atm} a teplotě t	% hm.
t	teplota	°C
s	stupeň nasycení kapaliny CO ₂	

- Increased sedimentation rate of heavy particles, such as oxalate complex with beer proteins supports the escape rate of CO₂ and beer gushing, because it prolongs the path of rising bubbles in a bottle of beer.

List of symbols

Unit symbols are given in the form commonly used in laboratory practice. Calculation formulas assume the validity of the international measurement system (SI), using the technical units thereby the formula must be supplemented by conversion factors.

c_{CO_2}	concentration of dissolved CO ₂	wt%
P_{eq}	the equilibrium pressure of CO ₂	kPa
p_{eq}	equilibrium overpressure CO ₂	kPa
P_{atm}	normal atmospheric pressure	101,325 kPa
$K_{\text{atm}}(t)$	the solubility of CO ₂ at the pressure P_{atm} and temperature t	wt%
t	temperature	°C
s	the degree of saturation of the liquid by CO ₂	

LITERATURA / REFERENCES

- Amaha, M., Horiuchi, G., Yabuuchi, S., 1978: Involvement of chitinase in the winter-type gushing of bottled beer. *Tech. Q. Master Brew. Assoc. Am.*, 15(1): 15–22.
- Amaha, M., Kitabatake, K., 1981: Gushing in beer. In: *Brewing Science*. Ed. J.R.A. Pollock, Academic Press London: 457–489. ISBN 978-0125610025.
- Běláková, S., Benešová, K., Mikulíková, R., Svoboda, Z., 2012: Faktory ovlivňující gushing. *Kvasny Prum.*, 58(3): 62–65.
- Benilov, E. S., Cummins, C. P., Lee, W. T., 2013: Why do bubbles in Guinness sink? *Am. J. Phys.* 81(2): 88. arXiv:1205.5233.
- Blechová, P., Havlová, P., Havel, J., 2005: The study of premature yeast flocculation and its relationship with gushing of beer. *Monatsschr. Brauwiss.*, 58(9/10): 64–78.
- Brenner, M. W., 1957: Gushing beer II. Causes and some means of prevention. *Eur. Brew. Conv.: Proc. 6th Copenhagen*: 349–362.
- Casey, G. P., 1996: Primary versus secondary gushing and assay procedures used to assess malt/beer gushing potential. *Tech. Q. Master Brew. Assoc. Am.*, 33(4): 229–235.
- Deckers, S. M., Gebruers, K., Baggerman, G., Lorgouiloux, Y., Delcour, J. A., Michiels, C., Derdelinckx, G., Martens, J., Neven, H., 2010: CO₂-hydrophobin structures acting as nanobombs in beer. Part 1: A critical review of hypotheses and mechanisms. *BrewingScience*, 63(3/4): 54–61.
- Deckers, S. M., Vissers, L., et al., 2013: Thermodynamic view of primary gushing. *J. Am. Soc. Brew. Chem.* 71(3): 149–152.
- Deckers, S. M., Venken, T., et al., 2012: Combined modelling and biophysical characterisation of CO₂ interaction with class II hydrophobins: new insight into the mechanism underpinning primary gushing. *J. Am. Soc. Brew. Chem.*, 70(4): 249–256.
- Devereux, M. G., Lee, W. T., 2011: Mathematical modelling of bubble nucleation in stout beers and experimental verification. *Proc. World Congr. Engin. WCE 2011*, Vol. I. ISBN 978-988-18210-6-5.
- Draeger, M., 1996: Physical observation on the subject of gushing. *Brauwelt Int.*, 14(4): 363–367.
- Ferdinandus, A., Gombert, J., Jansen, H. E., 1962: Contribution to the problem of gushing. *J. Inst. Brew.*, 68(3): 250–253.
- Gardner, R. J., 1972: Surface viscosity and gushing. *J. Inst. Brew.*, 78(5): 391–398.
- Gardner, R. J., 1973: The mechanism of gushing – A review., *J. Inst. Brew.* 79(4): 275–286.
- Gastl, M., Zarnkow, M., Back, W., 2009: Gushing – a multicausal problem. *Brauwelt Int.* 27(1): 16–20.
- Hopkins, R. H., Berridge, N. J., 1949: The coagulable protein of sweet wort. *J. Inst. Brew.*, 55(5): 306–315.
- Hudson, J. R., 1962: Some observations on the treatment of gushing beers with nylon powder. *J. Inst. Brew.*, 68(6): 460–468.
- Christian, M., Titze, J., Ilberg, V., Jacob, F., 2011: Novel perspectives in gushing analysis: A review. *J. Inst. Brew.*, 117(3): 295–313.
- Ilberg, V., Titze, J., Christian, M., Jacob, F., Parlar, H., 2009: Current developments and findings in rapid gushing test analysis. *Brauwelt Int.*, 27(1): 22–24.
- Jones, S. F., Evans, G. M., Galvin, K. P., 1999: Bubble nucleation from gas cavities – a review. *Advances Coll. Interface Sci.*, 80(1): 27–50.
- Pellaud, J., 2002: Gushing: state of the art. *Cerevisia*, 27(4): 189–205.
- Setua, D. K., Awasthi, R., Kumar, S., Prasad, M., Agarwal, K., 2010: Scanning electron microscopy of natural rubber surfaces: quantitative statistical and spectral texture analysis using digital image processing. In: *Microscopy: science, technology, applications and education*. Eds: Méndez-Vilas and Diaz, Formatex research center. 4. vyd., vol. 3: 1642–1651.
- Shokribousjein, Z., Deckers, S. M., Gebruers, K., Lorgouiloux, A., Baggerman, G., Verachtert, H., Delcour, J. A., Etienne, P., Rock, J., Michiels, G., Derdelinckx, G., 2011: Hydrophobins, beer foaming and gushing. *Cerevisia*, 35(4), 85–101.
- Šavel, J., 2004: Měření vzdušného kyslíku a nadměrného pění piva v obalech. *Kvasny Prum.* 50(3): 66–69.
- Šavel, J., Košin, P., Brož, A., 2013: Samovolný únik oxidu uhličitého z piva a gushing. *Kvasny Prum.* 59(2): 34–41.
- Titze, J., Christian, M., Ilberg, V., Jacob, F.: Particle analysis – a combined method to analyze the colloidal characteristics of particles. *BrewingScience* 2010, 63(5/6): 62–71.
- Winkelmann, L., Hinzmann, E.: The gushing puzzle – parts are still missing. *Brauwelt Int.* 2009, 27(1): 13–15.
- Zepf, M., Geiger, E., 2000: Gushing problems caused by calcium oxalate, Part 1, *Brauwelt Int.* 18(6): 473–475.
- Zepf, M., Geiger, E., 2001: Gushing problems caused by calcium oxalate (2), *Brauwelt Int.* 19(5): 420–425.