

# Kinetika úniku plynu ze syčeného nápoje

## *Kinetics of Gas Escape from Carbonated Beverages*

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.: Kinetika úniku plynu ze syčeného nápoje.** Kvasny Prum. 61, 2015, č. 1, s. 7–14

Článek se zabývá kinetikou nárůstu tlaku v hrdlovém prostoru láhve naplněné syčeným nápojem po rychlém otevření a uzavření výpustního ventilu, umístěného na hrdle láhve. Rychlost nárůstu tlaku se měřila elektronickým tlakoměrem s rychlou odezvou. Únik  $\text{CO}_2$  se také inicioval elektrolýzou nebo vložením pórovitého materiálu do piva. Nárůst tlaku v hrdle láhve lze popsat jednoduchou kinetickou rovnicí s dvěma parametry, počáteční rychlostí nárůstu tlaku a konstantou popisující potlačení úniku bublin z povrchu pevných částic. Při trvalém odstraňování mikrobublinek  $\text{CO}_2$  vázaných na povrch pevného materiálu např. vytrvalým třepáním je nárůst tlaku omezen rozpustností oxidu uhličitého a teplotou. Tato technika také umožňuje testovat vliv pivovarských substrátů a procesních parametrů na náchylnost k přepěnění piva v láhvi a vyhledávat láhve s narušeným povrchem po naplnění lahvi syčenou vodou.

**Šavel, J. – Košin, P. – Brož, A.: Kinetics of gas escape from carbonated beverages.** Kvasny Prum. 61, 2015, No. 1, pp. 7–14

The article deals with the kinetics of the pressure growth in the headspace of the bottle filled by carbonated beverage after the rapid opening and closing of the output valve placed on the bottle neck. The rate of pressure growth was measured by an electronic pressure recorder with quick response. Escape of  $\text{CO}_2$  was also initiated by electrolysis or by inserting a porous material into beer. The pressure growth in the bottle can be described by a simple kinetic equation with two parameters, the initial rate of pressure growth and the constant describing the suppression of bubbles detachment from the surface of the solid particles. Continuous removal of  $\text{CO}_2$  microbubbles bound to the surface of solid material e.g. by permanent shaking is limited by the solubility of carbon dioxide and temperature. The new technique also allows estimate the effect of various substrates and brewing process parameters to cause gushing. It may also be used to search for bottles with a scuffed surface after filling them with carbonated water.

**Šavel, J. – Košin, P. – Brož, A.: Die Kinetik des Gas-Entweichung aus dem gesättigten Getränk.** Kvasny Prum. 61, 2015, Nr. 1, S. 7–14

Der Artikel befasst sich mit der Kinetik des Druckanstiegs im Halsraum einer mit einem gesättigten Getränk gefüllten Flasche nach einem schnellen Öffnen und Zuschließen des am Flaschenhals befestigten Ablassventils. Die Druckanstiegsgeschwindigkeit wurde durch einen elektronischen Druckmesser mit einer schnellen Reaktionszeit festgestellt. Die  $\text{CO}_2$ -Entweichung wurde auch durch die Elektrolyse oder durch Einführung eines porösen Materials ins Bier initiiert. Der Druckanstieg kann durch eine einfache kinetische Gleichung mit zwei Parametern, Anfangsdruckanstiegsgeschwindigkeit und mit Unterdrückung von Leckblasen aus den Festpartikeloberflächen beschreibende Konstante berechnet werden. Bei der konstanten Beseitigen von an die Feststoffoberfläche gebundenen Mikrobblasen zum Beispiel durch dauernde Schütteln ist der Druckanstieg durch die  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit und Temperatur begrenzt. Diese Technik ermöglicht auch die Einflüsse von Brausubstraten und Prozessparametern zur Tendenz des Flaschenbieres zu Übersäumen festzustellen oder die Innenwandbeschädigte Flasche nach dem Abfüllen mit karbonisiertem Wasser auszuschalten.

**Klíčová slova:** gushing, únik  $\text{CO}_2$ , elektrolýza syčených nápojů, nárůst tlaku, hrdlový prostor, kinetika procesu, pivovarské meziprodukty, narušená sklovina, metoda měření

**Keywords:** gushing,  $\text{CO}_2$  escape, electrolysis carbonated drink, pressure growth, headspace, process kinetics, brewing intermediates, scuffed glass, measuring method

## 1 ÚVOD

Dosavadní teorie přechodu rozpuštěného  $\text{CO}_2$  z nápoje do již odtržených bublinek se opírají o vliv povrchového napětí na jejich stabilitu v kapalině. Povrchové napětí kapaliny zvětšuje v bublinkách vnitřní tlak, který naopak klesá s jejich rostoucím poloměrem. Podmínka stability bubliny předpokládá, že uvnitř bubliny je okolní tlak zvýšený o povrchové napětí (Draeger, 1996; Pellaud, 2002).

Protože se podle fyzikálních měření rozměry bublinek mohou pohybovat v širokém rozmezí od zlomků nanometrů až po mikrometry, označují se v dalším textu souhrnně jako mikrobublinky. Mikrobublinky rozměrů okolo mm se označují jako bublinky, ještě větší jako bubliny.

Stabilní jádra nerozpuštěného plynu mohou být v submikroskopických trhlínkách nesmazivého povrchu nádoby nebo v trhlínkách mikroskopických drobných částic, vznášejících se v kapalině. Klasický výklad většinou předpokládá kuželovité dutinky v pevných materiálech vyplněných plynem, obklopeným kapalinou. Volné bublinky v kapalině zmizí již za několik hodin, ale drobné pevné částice mohou být nositeli stabilních bublin po dlouhou dobu. V dutinkách se může nacházet plynný oxid uhličitý ve směsi s vodní párou a vlivem různého kapilárního tlaku je tlak plynu vyšší, nebo nižší než v okolní kapalině (Brdička a Samek, 1981).

Důležitým parametrem popisu úniku mikrobublinek je kritérium udávající schopnost mikrobublin opustit pevný povrch a stoupat k hladině. Síla potřebná k odtržení bubliny závisí na povrchovém

## 1 INTRODUCTION

Present theories of  $\text{CO}_2$  transfer from the beverage into detached bubble are based on the effect of surface tension on its stability in liquid. Surface tension of liquid increases the bubble internal pressure, which in turn decreases with the growing bubble radius. It is assumed that ambient pressure in liquid is higher about the surface tension of liquid (Draeger, 1996; Pellaud, 2002).

Because the bubbles diameters can vary widely from nanometers to micrometers, they are called generally microbubbles. Microbubbles of dimension about mm are marked as small bubbles, even larger as bubbles.

Stable nuclei of undissolved gas can be hidden in submicroscopic cavities in non-wettable surface of the container or in microscopic small particles suspended in the liquid. The classic interpretation usually assumes a conical cavity filled with gas placed on solid materials surrounded by liquid. Free bubbles in the liquid disappear in a few hours, but small solid particles can be carriers of stable bubbles for a long time. The cavities can contain gaseous carbon dioxide in admixture with water vapor and the bubble inner pressure can be higher or lower due to different capillary pressure in particle cavities dispersed in the surrounding fluid (Brdička and Samek, 1981).

An important parameter for the description of microbubble detachment is criterion indicating the ability of microbubbles to leave the solid surface and rise to the surface. The force required for bubbles to be teared the off depends on the surface tension at the interface

Tab. 1 Konstanty lineární závislosti elektrolytického proudu na teplotě. DI – deionizovaná, BW – varní voda, BE – pivo, P –  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $c = 2 \text{ g/l}$ ) / Table 1 Dependency of linear relation between the voltage and current on the temperature. DI – deionized, BW – brewing water, BE – beer, P –  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $c = 2 \text{ g/l}$ )

| Nápoj / Beverage<br>(5 °C) | a<br>(mA/V) | b<br>(mA) | Nápoj / Beverage<br>(23 °C) | a<br>(mA/V) | b<br>(mA) |
|----------------------------|-------------|-----------|-----------------------------|-------------|-----------|
| DI                         | 0.040       | -0.09     | DI                          | 0.050       | -0.12     |
| BW                         | 0.253       | -0.063    | TW                          | 0.439       | -0.77     |
| BE                         | 2.125       | -12.32    | BE                          | 4.798       | -19.85    |
| DIP                        | 2.630       | -13.05    | DIP                         | 3.796       | -16.96    |
| TWP                        | 2.410       | -12.40    | TWP                         | 3.794       | -16.63    |

napětí na rozhraní pevná látka, plyn, kapalina a na fyzikálním a chemickém složení pevných částic. Během výstupu se mohou mikrobublinky separovat u dna, nebo v hrdle láhve (Benilov a Cummins, 2013).

Mnoho úsilí se věnovalo analýze sil působících na mikrobublínu ulpívající na pevném povrchu a stanovení síly, potřebné k jejímu odtržení. K odtržení bubliny postačuje i relativně malý pokles tlaku (Enriquez a Hummelink, 2013). Pro výpočet síly potřebné k odtržení bubliny jsou nutné znalosti smáčivosti pevného povrchu a příslušných kontaktních úhlů (Day, 2010). Bubliny mohou mít před odtržením různý tvar v závislosti na sklonu pevné plochy, na které v kapalině ulpívají (Brabcová a Basařová, 2012).

Podobné problémy se řeší i při popisu a tvorby bublin při varu kapaliny (Yang a Wu, 2000; Siedel a Cioulachtjian 2008; Chung a Cheng, 2011; Yang a Lu, 2013). Stejnými problémy se zabývá práce studující kavitaci (Brdička a Samek, 1981). Růst bubliny i způsob jejího odtržení závisí na difúzi plynu dovnitř bubliny (Mori, 1998; Liger-Belair a Prost 2003).

Bublínky po odtržení stoupají kapalinou. Fyzikální vlastnosti nápoje výrazně ovlivňují přenos  $\text{CO}_2$  z nápoje do hrdlového prostoru, neboť na nich závisí rychlost vzestupu bublinek a tím i doba difúze  $\text{CO}_2$  z nápoje (Schafer a Zare, 1991). S přechodem  $\text{CO}_2$  se zvětšuje poloměr bublinky, klesá v ní tlak a tím se urychluje rychlost difúze, podobně jako pohybem kapaliny okolo bubliny při jejím vzestupu.

Těchto procesů se mohou zúčastnit ostatní plyny přítomné v pivu (Devereux a Lee, 2011). Směs plynů se pak ocitne v pění a ovlivňuje její rozpad (Mitani a Joh, 2002). Iniciaci úniku oxidu uhličitého mohou způsobit plyny, adsorbované na pevném povrchu (Šavel a Košin, 2014a,b). Při míchání kapaliny se nad míchadlem mohou tvořit bublinky plynů, které posléze unikají do kapaliny (Scardina, 2004).

Po dobu výstupu bublinek klesá průměrná hustota nápoje, který je proto snadno vynášen z láhve. Po ukončení výstupu bublin zůstává část  $\text{CO}_2$  ještě v pění, ze které po jejím rozpadu přechází do plynné i kapalně fáze.

Významný vliv mají i silně pěnотvorné látky, tzv. hydrofobiny, které jsou v současné době předmětem rozsáhlého studia (Khalesi a Mandelings, 2014). Doba rozpadu pěny a její hustota rovněž ovlivňuje přepěňování pěnívých nápojů, neboť vrstva pěny se chová jako náboj s ucpávkou v hlavní střelné zbraň. „Ucpávka“ z pěny umožňuje zvýšit v hrdlovém prostoru tlak, vytěšňující pěnu z hrdla láhve. Tuhá pěna opouští hrdlo láhve s větší rychlostí i energií v závislosti na její hustotě a pěnívých schopnosti (Šavel a Košin, 2014a).

Přepěňování obecně vzrůstá s rostoucí koncentrací oxidu uhličitého, takže při koncentracích nad  $7 \text{ g/l}$   $\text{CO}_2$  a pokojové teplotě přetéká z láhve i sodová voda, ve které se přítomnost hydrofobinů nepředpokládá. Tuto schopnost mohou ovlivňovat jednoduché látky, přidané k sycené vodě (Aydin a Illberg, 2014). V pivu se mohou nacházet látky, indukující i potlačující gushing (Christian a Titze, 2011).

Po otevření láhve s přesyceným nápojem dochází k výměně oxidu uhličitého mezi kapalnou a plynnou fází. Počáteční hmotnostní tok oxidu uhličitého z kapalně fáze má v tomto okamžiku nejvyšší hodnotu, která postupně klesá. Při trvale otevřené láhvi klesá hmotnostní tok  $\text{CO}_2$  ještě v souvislosti s poklesem obsahu rozpuštěného oxidu uhličitého v nápoji.

Nápoje se značně liší schopností uvolňovat oxid uhličitý z nasyceného nápoje, od téměř nulového úniku  $\text{CO}_2$ , až po jeho vysoké hodnoty při přepěňování (gushingu) nápoje. Po opětovném uzavření láhve klesá přestup  $\text{CO}_2$  s narůstajícím protitlakem v hrdlovém prostoru. V praxi této situaci odpovídá např. přestávka mezi naplněním láhve a jejím uzavřením.

Na tomto jevu se zakládá stanovení náchylnosti nápojů k přepěňování měřením narůstajícího tlaku  $\text{CO}_2$  po rychlém odpuštění pře-

tlaku ze solid, gas and liquid together with the physical and chemical composition of the solid particles. During their movement in the liquid the microbubbles can be separated at the bottom, or in the bottle neck (Benilov and Cummins, 2013).

Much effort was devoted to analyze the forces acting on microbubbles adhering to a solid surface to determine the force needed to detach. For the bubble detachment the relatively small pressure drop is sufficient (Enriquez and Hummelink, 2013). The knowledge of wettability of the solid surface together with the corresponding contact angles are needed to calculate the force necessary to detach bubbles (Day, 2010). Before the bubbles are detached they can have different shape, which depends on the slope of the solid surface on which the liquid sticks (Brabcová and Basařová, 2012).

Similar problems are also solved to describe a bubble formation in boiling liquids (Yang and Wu, 2000; Siedel and Cioulachtjian 2008; Chung and Cheng, 2011; Yang and Lu, 2013). Various articles dealing with cavitation are devoted to the same problems (Brdička and Samek, 1981). The growth of bubble and its detachment are also influenced by the gas diffusion into the bubbles (Mori, 1998; Liger-Belair and Prost 2003).

After the detachment the bubbles rise through liquid. Physical properties of the beverage significantly affect the transfer of  $\text{CO}_2$  from the liquid to the neck area, because they depend on the rising velocity of bubbles which is connected to the time of  $\text{CO}_2$  diffusion (Schafer and Zare, 1991). Bubble surface increases, its inner pressure drops and the movement of the liquid near the bubbles accelerate and the diffusion rate increases.

Other gases present in beer may participate in this process (Devereux and Lee, 2011). The gas mixture can be found in the foam and affects its decay (Mitani and Joh, 2002). Initiation of carbon dioxide escape may be caused by gases adsorbed on the solid surface (Savel and Kosin, 2014 b). In the course of liquid agitation the gas bubbles can be formed on the stirrer and eventually escape into the surrounding liquid (Scardina, 2004).

With increasing amount of bubbles in the liquid the average density of the mixture decreases, which facilitates the beverage overflowing from the bottle. After bubbles transformation to foam and its destruction the  $\text{CO}_2$  from foam passes into both the gaseous and liquid phases.

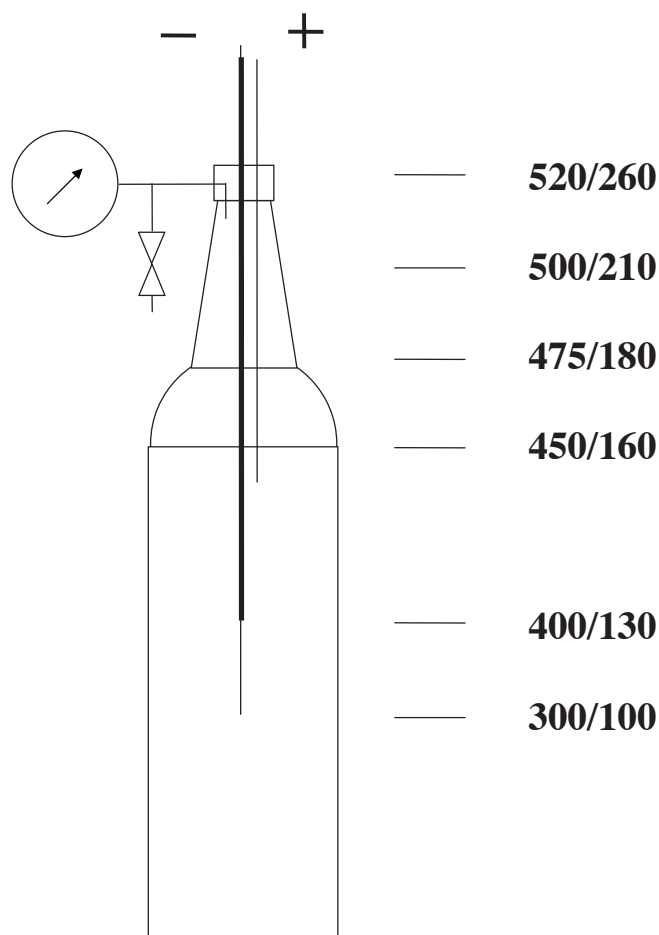
Protein substances called hydrophobins and causing overfoaming are currently the subject of extensive study (Khalesi and Mandelings, 2014). The destruction time of the foam and its density also influence beverages overfoaming as foam layer acts as a seal in the barrel of the gun. Foam "stopper" allows the pressure to be increased in bottle neck and carry out the foam from the bottle. Rigid foam leaves the bottle neck with higher speed and energy, which depends on its density and foamability (Savel and Kosin, 2014).

Beer containing hydrophobins shows gushing although carbonated water in which no hydrophobin is present also overflows at concentrations above  $7 \text{ g/l}$  of  $\text{CO}_2$  and room temperature. Simple compounds added to carbonated water can influence this process (Aydin and Illberg, 2014). Substances inducing and suppressing gushing can be also found in beer (Christian and Titze, 2011).

When the bottle with a supersaturated beverage is opened, carbon dioxide transfer between the liquid and atmosphere is started. The initial maximal mass flow rate of carbon dioxide gradually decreases with the depletion of dissolved carbon dioxide in beverages.

Beverages vary considerably in the ability to release carbon dioxide from a saturated solution, from almost zero deliberation of  $\text{CO}_2$  to the high value at which overfoaming begins. After re-sealing of the bottle  $\text{CO}_2$  flow decreases with growing overpressure in the headspace. Interval between bottle filling and its recrowning is an example of such situation.

The tendency of beer to gushing can be determined by the pressure growth measurement after opening followed by immediate closing the beer bottle.  $\text{CO}_2$  pressure usually does not reach true equilibrium



Obr. 1 Elektrolyzátor s tlakoměrem a výpustním ventilem. Značky udávají objem nápoje  $V$  (ml)/výška  $h$  (mm) ode dna nádoby / Fig. 1 Electrolyzer equipped with a pressure gauge and output valve. Marks indicate the beverage volume  $V$  (ml) / height  $h$  (mm) measured from the bottom of the bottle

tlaku z láhve. Tlak  $\text{CO}_2$  nedosáhne rovnovážné hodnoty, ale ustálí se na tzv. pseudorovnovážné hodnotě. Schopnost sycených nápojů přepěňovat lze hodnotit podle tlakových změn v hrdle láhve po jejím rychlém otevření a uzavření (Šavel a Košin, 2014b).

Současné sdělení se zabývá kinetikou tohoto procesu s využitím přesné měřicí techniky.

## 2 MATERIÁL A METODY

### 2.1 Elektrolyzátor sycených nápojů

Sycené nápoje se elektrolyzovaly v přístroji, který se skládal z 0,5 l pivní láhve s vnořenými elektrodami, jejichž poloha se udává výškou ( $h$ ) nade dnem láhve spolu s příslušným objemem nápoje ( $V$ ) (obr. 1).

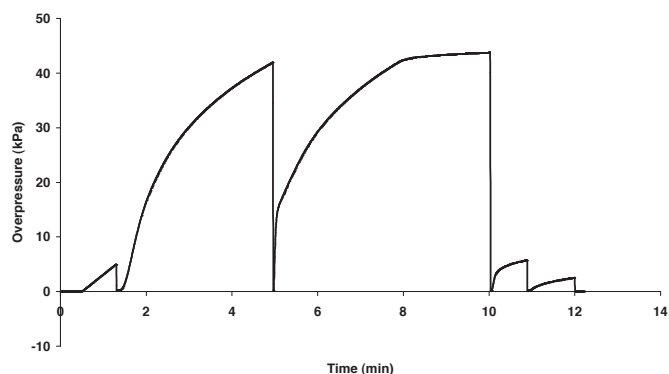
Na dvě elektrody (průměr 2,5 mm) z nerezavějící oceli, vzdálené od sebe 2 mm, se vkládalo stejnosměrné napětí 0–50 V a měřila se intenzita proudu procházejícího roztokem. Katoda byla částečně pokryta izolací, aby mikrobublínky plynu procházely vymezenou vrstvou nápoje, zatímco plyn z anody procházel nízkou vrstvou kapaliny, uvolňoval se poloviční rychlostí, a proto výrazně neovlivňoval únik  $\text{CO}_2$ . Mikrobublínky plynu iniciovaly únik oxidu uhličitého, který přecházel do hrdlového prostoru láhve, v níž se měřil nárůst tlaku. Rychlé otevření a opětovné uzavření výpustního ventilu plynu z hrdlového prostoru umožňovalo elektrolyzu opakovat. Odpojením napěťového zdroje se přerušil vývin iniciačního plynu.

### 2.2 Napěťový zdroj

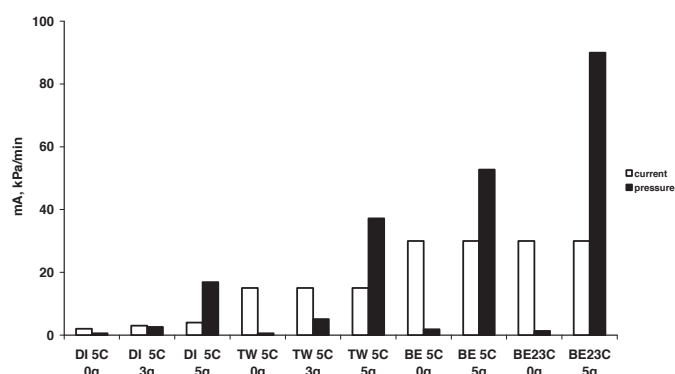
Napěťový zdroj s měřením intenzity proudu, procházejícího nápojem (Votcraft VSP 1605, VC650BT, Německo).

### 2.3 Sytič nápojů a záznamník tlaku

Sytič nápojů (0–10 g/l  $\text{CO}_2$ ) a elektronický záznamník tlaku s intervalem 0,2 až 30 s mezi záznamy (1 CUBE, ČR).



Obr. 2 Tlak v hrdlovém prostoru po vnoření elektrod do piva (5 °C), po odpuštění tlaku a elektrolyze (do 40 kPa). Otevření/uzavření ventilu (1, 5, 10, 11, 12 min), vypnutí elektrolyzy v 7,5 min / Fig. 2 Pressure in the headspace after electrodes immersion into the beer (5 °C) and electrolysis up to 40 kPa overpressure. Opening / closing the valve (1, 5, 10, 11, 12 min), turn off the electrolysis at 7.5 min



Obr. 3 Intenzita proudu a počáteční rychlost nárůstu tlaku v hrdlovém prostoru během elektrolyzy nápoje s obsahem 0, 3 a 5 g/l  $\text{CO}_2$  a teplotách 5 a 23 °C / Fig. 3 Current intensity and the initial rate of pressure growth in the bottle headspace during electrolysis of the beverage containing 0, 3 and 5 g / l of  $\text{CO}_2$  with temperatures 5 and 23 °C

value, but it is stopped on the so-called pseudo-equilibrium value. (Šavel and Kosin, 2014b).

This article deals with the kinetics of this process using precise measuring equipment.

## 2 MATERIAL AND METHODS

### 2.1 Electrolyzer of carbonated beverages

Carbonated beverage was electrolyzed in the device, which consisted of 0.5 l beer bottle equipped with two electrodes, of which position is marked by height ( $h$ ) above the bottom of the bottle along with the appropriate volume of beverage ( $V$ ) (Fig. 1).

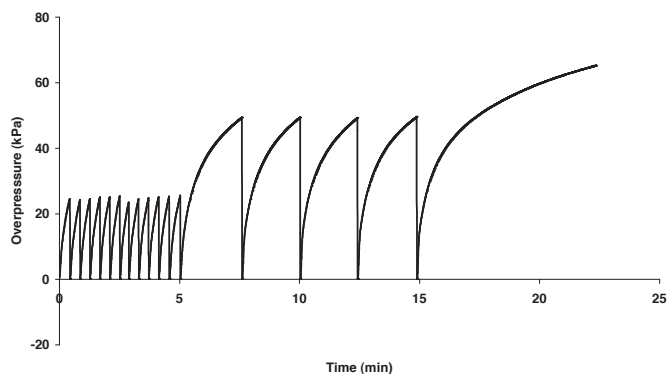
On two stainless steel electrodes (diameter 2.5 mm), distanced 2 mm each to other was put 0 to 50 V voltage and the current intensity going through the solution was measured. The cathode was partially covered with insulation to enable gas microbubbles to pass through the defined layer of beverage. Gas from the anode passed through a low layer of liquid at half rate in comparison to hydrogen and therefore did not influence significantly  $\text{CO}_2$  escape. Microbubbles of hydrogen initiated evolution of carbon dioxide which passed into the headspace of the bottle where the pressure was measured. Rapid opening and re-closing of the output valve placed on the bottle neck enabled the  $\text{CO}_2$  deliberation caused by electrolysis to continue from the beginning. Disconnecting the power supply interrupted the gas deliberation.

### 2.2 Voltage source

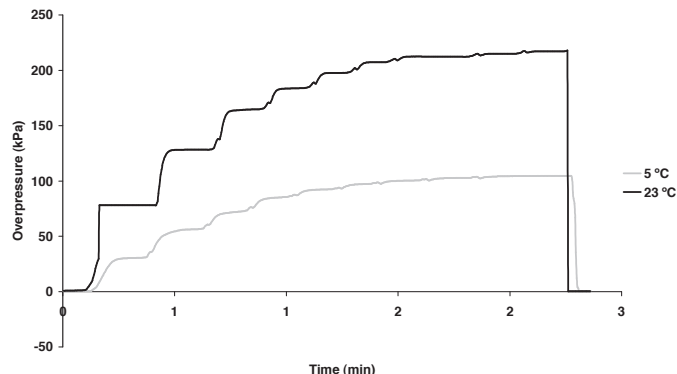
The voltage source with measuring the current passing through beverage (Votcraft VSP 1605 VC650BT, Germany).

### 2.3 Beverage carbonator and pressure recorder

Beverage carbonator (0–10 g/l  $\text{CO}_2$ ) and digital pressure recorder with an interval of 0.2 to 30 s between records (1 CUBE, Czech Republic).



Obr. 4 Nárůst tlaku v hrdlovém prostoru po vložení pryžové zátky do piva (5 °C, 5 g/l CO<sub>2</sub>). Otevření/uzavření ventilu při 25 kPa (0–5 min), 50 kPa (5–15 min), trvale uzavřený ventil (po 15 min) / Fig. 4 Pressure growth in the bottle headspace after rubber stopper inserting into beer (5 °C, 5 g / l CO<sub>2</sub>). Opening / closing the valve at 25 kPa (0–5 min), 50 kPa (5–15 min), permanently closed valve (after 15 min)



Obr. 5 Nárůst tlaku při desetinásobném obrácení láhve s pivem při teplotě 5 °C a 23 °C / Fig. 5 Pressure growth after tenfold turnover of bottle containing beer at 5 °C and 23 °C

## 2.4 Pryžové zátky pro iniciaci úniku CO<sub>2</sub>

Pryžové zátky (kat. číslo 2201.1014) s horním průměrem 14,5 mm, dolním průměrem 10,5 mm, výškou 20 mm a hmotností 3,6 g (Fischer Scientific, ČR) (Šavel a Košin, 2014a).

## 2.5 Dekarbonizace piva

Pivo (12% ležák) se zbavilo oxidu uhličitého na posuvné třepačce (10 min, 150/min)

## 2.4 Rubber stoppers for the initiation of CO<sub>2</sub> escape

Rubber stoppers (cat. No. 2201.1014) with 14.5 mm upper diameter, 10.5 mm bottom diameter mm, height of 20 mm and a weight of 3.6 g (Fischer Scientific, CR) (Šavel and Košin, 2014a).

## 2.5 Beer decarbonisation

Beer (12% lager) was decarbonized using shaker (10 min, 150 / min)

# 3 VÝSLEDKY A DISKUSE

## 3.1 Záznam tlaku v hrdle láhve při elektrolýze piva

Po vnoření elektrod do láhve s pivem (5 °C) se po otevření a uzavření ventilu zahájila elektrolýza, během níž se opět otevřel a uzavřel výpustní ventil, a nakonec vypnul proud s následným opakovaným otevřením/uzavřením výpustního ventilu (obr. 2).

Mikrobublínky vodíku se odtrhávaly od katody a stoupaly pivem, přičemž do nich difundoval oxid uhličitý. Po vypnutí proudu se nárůst tlaku zastavil a po jeho odpuštění se z katody uvolnily již vytvořené mikrobublínky.

## 3.2 Vodivost vody a dekarbonizovaného piva

Vodivost destilované, varní vody a dekarbonizovaného piva se v elektrolýzě měřila jako závislost proudu na vloženém napětí podle vztahu (1).

$$i = a \cdot U + b \quad (1)$$

kde  $i$  je intenzita proudu,  $U$  je napětí,  $a$ ,  $b$  jsou konstanty lineární závislosti.

Pro zvýšení vodivosti vody se přidal KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ( $c = 2$  g/l) (tab. 1).

Z tabulky je patrné, že k lineárnímu nárůstu proudu dochází až po překročení „polarizačního napětí“ o velikosti  $-b/a$ .

Deionizovaná voda vykazovala nenulovou vodivost způsobenou nečistotami na stěnách láhve a elektrodách, narušených předchozími elektrolýzami.

## 3.3 Nárůst tlaku CO<sub>2</sub> při elektrolýze piva a sycené vody

Při elektrolýze deionizované, varní vody a piva se měřil nárůst tlaku v hrdle láhve po jeho opatrném odpuštění. Po ponoření elektrod do syceného nápoje se v malé míře samovolně uvolňoval CO<sub>2</sub> vlivem narušeného povrchu elektrod a po odpuštění tlaku se zahájila elektrolýza.

Počáteční rychlost nárůstu tlaku elektrolýzou se měřila v lineární části tlakové křivky maximálně do tlaku 15 kPa, aby se nápoj neochuzoval unikem CO<sub>2</sub>. Nárůst tlaku vzrůstal podle očekávání s rostoucí intenzitou proudu, obsahem oxidu uhličitého a teplotou nápoje (obr. 3).

## 3.4 Nárůst tlaku CO<sub>2</sub> po vložení pórovitého materiálu do piva

Do vychlazeného piva (5 °C) se vložila pryžová zátka s pórovitým povrchem, na němž se při opakovaném otevření a uzavření výpust-

# 3 RESULTS AND DISCUSSION

## 3.1 Pressure record the in the bottle headspace during electrolysis

After immersion of the electrodes into a bottle of beer (5 °C) and opening/closing the valve the electrolysis was started. During electrolysis the valve was repeatedly opened and closed, which was followed by current circuit disconnection (Fig. 2).

Hydrogen microbubbles got detached from the cathode and carbon dioxide diffused into them. After current switch off the remaining bubbles were released from the cathode.

## 3.2 Conductivity of water and decarbonized beer

The conductivity of distilled, brewing water and decarbonized beer were measured in the electrolyzer to determine the dependence of current on the applied voltage according to equation (1).

$$i = a \cdot U + b \quad (1)$$

where  $i$  is the current,  $U$  is the voltage, and  $a$ ,  $b$  are constants of the linear relation.

KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ( $c = 2$  g/l) was added to increase the conductivity of the water (Table 1)

The linear relations was reached after exceeding „polarization voltage“  $-b/a$ .

Deionized water showed a non-zero conductivity caused by impurities on the walls of the bottle and the electrodes eroded by previous electrolysis.

## 3.3 Growth of CO<sub>2</sub> pressure in the course of electrolysis of beer and carbonated water

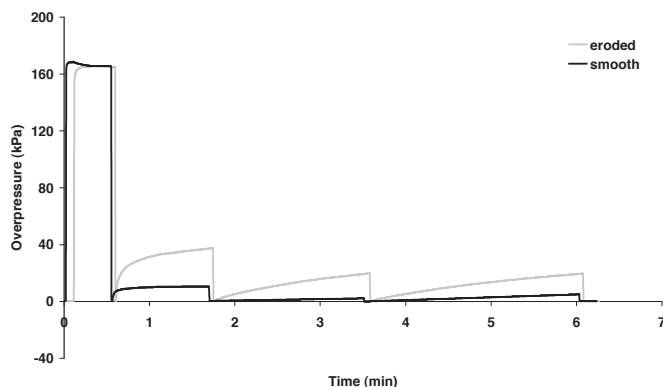
During electrolysis of deionized, brewing water or beer the pressure growth was measured in the bottle neck. After electrodes immersion into a carbonated beverage a small amount of CO<sub>2</sub> was released from the eroded surface of the electrodes and the electrolysis was started.

The initial rate of pressure growth was measured in the linear part of the pressure curve until 15 kPa pressure to prevent higher CO<sub>2</sub> escape from the liquid. The pressure increases with growing current, CO<sub>2</sub> concentration and the temperature (Fig. 3).

## 3.4 The increase of CO<sub>2</sub> pressure after insertion of a porous material into beer

The rubber stopper was put into cold beer (5 °C) and the CO<sub>2</sub> pressure was measured in the bottle neck with opening/closing pro-





Obr. 6 Odpouštění tlaku z láhví s narušenou a nenarušenou sklovinou, naplněných syčenou (5 g/l CO<sub>2</sub>) varní vodou, třepaných 3 h a ponechaných do druhého dne v klidu při 23 °C / Fig. 6 Pressure growth in smooth and scuffed bottles filled with carbonated brewing water (5 g / l CO<sub>2</sub>). Bottles were shaken for 3 hours and let 24 h at rest 23 °C

ního tlaku uvolňoval oxid uhličitý a měřil se nárůst tlaku v hrdle láhve. U stejného vzorku se postupně zvyšoval odpouštěcí tlak, přičemž se nárůst tlaku snižoval (obr. 4).

Pro měření „útlumu“ úniku CO<sub>2</sub> je možné měření opakovat po dosažení určitého tlaku, nebo naopak při stejném časovém intervalu odpouštění.

Pryžová zátka obsahuje velké množství aktivních míst pro uvolňování mikrobublinek CO<sub>2</sub>, jejichž počet klesá jen pomalu, ale při opakovaném odpouštění se nápoj postupně ochuzuje o oxid uhličitý.

### 3.5 Nárůst tlaku CO<sub>2</sub> v hrdle láhve po jejím převrácení

Láhev s pivem se desetkrát obrátila dnem vzhůru a zpět při záznamu tlaku v hrdle láhve (obr. 5). Po každém obrácení láhve se jednorázově uvolnily mikrobubliny CO<sub>2</sub>, které při průchodu kapalinou přenesly CO<sub>2</sub> z kapaliny do hrdlového prostoru. Narůstající protitlak rychle blokoval uvolňování mikrobublinek z aktivních míst pevného povrchu. Rychlost procesu vzrůstala s teplotou, protože rovnovážný tlak CO<sub>2</sub> v kapalině je teplotně závislý na jeho rozpustnosti.

### 3.6 Vliv sklovinu láhve na nárůst tlaku v láhvi

Předchozím výběrem získaná láhev s narušenou sklovinou a srovnávací láhev se naplnily varní vodou (5 °C), která se v láhvi nasýtila v laboratorním karbonizátoru na 5 g/l CO<sub>2</sub>. Po uzavření se láhve třepaly (2 h) a ponechaly do druhého dne při 23 °C, po jejich otevření se měřil nárůst tlaku s jeho opakovaným odpouštěním (obr. 6). V láhvi s narušenou sklovinou CO<sub>2</sub> přecházel z vody do hrdla rychleji. Tento postup může odhalit láhve s narušenou sklovinou před naplněním pivem.

### 3.7 Nárůst tlaku CO<sub>2</sub> po přidavku sladiny a mladiny do piva

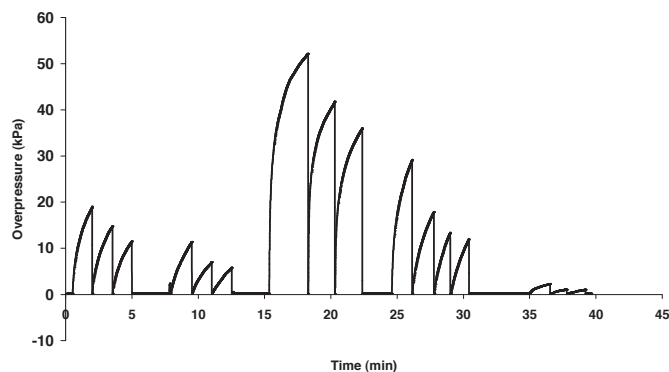
Do láhví s pivem (5 g/l CO<sub>2</sub>) vychlazeným na 5 °C se po odebrání 20 ml piva dávkovalo 20 ml nefiltrované a filtrované sladiny nebo mladiny a po uzavření láhve se měřil nárůst tlaku po jeho opakovaném odpouštění (obr. 7). Na úniku CO<sub>2</sub> z piva se podílely pevné částice sladiny i mladiny, jejich odstranění filtrací tento vliv potlačuje. Běžně používané měření gushingu s aplikací kalného extraktu sladu do syčené vody mohou proto ovlivňovat výsledky měření. Naproti tomu podle předchozích pokusů přidavek některých kalných mokřých suspenzí pevných částic, např. čerstvě vysráženého oxalátu vápenatého nebo škrobu nezvyšoval výrazně únik CO<sub>2</sub>.

### 3.8 Mechanismus úniku CO<sub>2</sub> z láhve

Měření přetlaku v hrdle láhve po jejím náhlém otevření a následujícím uzavření je jednou z metod pro měření náchylnosti nápoje k přepěňování. Mechanismus úniku CO<sub>2</sub> z láhve zahrnuje několik kroků:

Plyn rozpuštěný v kapalině → plyn vázaný na pevných částicích → plyn v bublinách stoupajících kapalinou → difúze plynu do bublin během jejich výstupu → tvorba pěny na hladině kapaliny → rozpad pěny → únik plynu do prostoru nad kapalinou.

Neustálé obnovování vrstvy mikrobublinek na pevném povrchu urychluje přestup plynu, tvorba pěny naopak přenos zpomaluje. Směs bublin a kapaliny se může vynést z hrdla láhve, což opět ovliv-



Obr. 7 Otevření/uzavření ventilu u 4 láhví s pivem (5 °C, 5g/l CO<sub>2</sub>) s přidavkem 20 ml: filtrované sladiny (0–5 min), filtrované mladiny (8–12 min), nefiltrované sladiny (15–22 min), nefiltrované mladiny (25–30 min) a varní vody (35–40 min) / Fig. 7 Opening / closing valve procedure performed with 4 bottles of beer (5 °C, 5 g / l CO<sub>2</sub>) with 20 ml addition of: filtered sweet wort (0–5 min), filtered hopped wort (8–12 min), unfiltered sweet wort (15–22 min), unfiltered hopped wort (25–30 min) and brewing water (35–40 min)

cedure repetition. Output pressure was increased which caused the pressure growth to be slower (Fig. 4).

To estimate the damping of the pressure growth the measurement was repeated after reaching an adjusted pressure, or vice versa using the same time interval between individual valve opening / closing procedures. The rubber stopper contained a large number of active sites which were exhausted gradually in combination with decreasing CO<sub>2</sub> content.

### 3.5 Pressure growth during bottle turnover

A bottle of beer was turned upside down and back ten times and the pressure in the bottle neck was recorded (Fig. 5). Each turnover of the bottle detached CO<sub>2</sub> microbubbles, which passed through the liquid and transferred dissolved CO<sub>2</sub> into the gas in the headspace. Increasing overpressure blocked the release of microbubbles from active sites of solid surface. The rate of the process increased with temperature because the equilibrium pressure of CO<sub>2</sub> and its solubility depend on the temperature

### 3.6 Effect of glass quality on pressure growth in the bottle

On the base of previous selection scuffed and smooth bottles were filled by brewing water saturated on 5 g/l of CO<sub>2</sub> at 5 °C and crowned. The bottles were shaken (2 h) and left until the next day at 23 °C. Pressure growth was measured with opening/closing procedure (Fig. 6). Scuffed glass initiated CO<sub>2</sub> deliberation more efficiently. This procedure could reveal scuffed bottles before filling beer.

### 3.7 Pressure growth after the of addition of sweet and hopped wort into beer

After removal of 20 ml of beer from the bottle filled with cold beer (0,5 l, 5 g/l CO<sub>2</sub>, 5 °C) 20 ml of unfiltered or filtered wort was added and pressure growth was measured using opening/closing procedure (Fig. 7). Solid particles in wort initiated CO<sub>2</sub> evolution, which was blocked by their removal by filtration. Commonly used measurement methods of gushing based on malt extract addition into carbonated water may therefore be influenced by its colloidal haze. In contrast, previous attempts with the addition of wet suspensions of insoluble particles, e.g. freshly precipitated calcium oxalate or starch did not increase significantly CO<sub>2</sub> evolution.

### 3.8 Mechanism of CO<sub>2</sub> evolution

Pressure measurement in the bottle headspace can estimate the beverage tendency to gushing. Mechanism of CO<sub>2</sub> evolution from the beer includes several steps:

Gas dissolved in the liquid → gas bound to the solid particles → gas bubbles rising in liquid → gas diffusion into bubbles during their way → foam formation on the surface of the liquid → foam decay → gas transfer into the space above the liquid

Repeated generation of the microbubbles from a solid surface accelerates the transfer of gas from the liquid into headspace while foam formation blocks this process. A mixture of bubbles and liquid with low density can be carried off from the bottle easily while foam

ňuje hustota pěny, stejně jako její přilnavost ke sklu (utěsnění pěnové „zátky“). Všechny zmíněné faktory proto ovlivňují tak rozdílné projevy přestupu oxidu uhličitého z kapalně do plynné fáze, jako jsou dekarbonizace, pěnivost nebo gushing.

Elektrolytické uvolňování  $\text{CO}_2$  zahrnuje fázi již odtržených bublin během průchodu kapalinou. Po odpoutání mikrobublinek vodíku do nich intenzivně difunduje  $\text{CO}_2$ . Stejný proces lze předpokládat u mikrobublinek, upoutaných na pevných částicích, přičemž se jejich objem zvětšuje. V nápoji, zbaveném  $\text{CO}_2$  je nárůst tlaku v hrdle láhve způsobený uvolněným vodíkem zanedbatelný. Iniciace úniku  $\text{CO}_2$  tímto způsobem lze vyvolat i u sycené vody, bez ohledu na přítomnost dalších látek.

Z tohoto mechanismu vyplývá klíčový význam parametru doby pobytu uvolněné bubliny v kapalině, neboť během ní se bubliny obohacují difúzí rozpuštěného plynu dovnitř bubliny. Mechanismus přenosu proto závisí jak na rychlosti difúze, tak na překonání síly poutající mikrobubliny k pevnému povrchu částice.

Většina teorií předpokládá přestup rozpuštěného plynu do již existujících mikrobublin, vázaných na pevných částicích v kapalině, nebo na vnitřním povrchu obalu. Růst primárních mikrobublin je ovládán tlakem v kapalině a působením kapilárních sil, které určují mikroskopickou rovnováhu mezi plynem a kapalinou v okolí bubliny.

Literatura většinou popisuje dutinu v pevném materiálu tvaru mikrokruhu, u nějž rozhoduje styk tří fází, zda tlak uvnitř mikrokruhu bude nižší, nebo vyšší, než okolní tlak v kapalině. Na úrovni mikročástic neplatí tedy rovnováha popisovaná Henryho zákonem, neboť parciální tlak plynu uvnitř bubliny neodpovídá tlaku rozpuštěného plynu v okolním prostředí.

I po dosažení rovnovážného tlaku v uzavřené láhvi se předpokládá vrstva mikrobublinek, vázaných na pevném povrchu.

Při poklesu tlaku v kapalině fázi po otevření láhve se zvětšuje objem mikrobublin, jejichž odtržení může nastat z různých příčin, nejčastěji vlivem vztahové síly za klidu, nebo hydrodynamickou silou za pohybu kapaliny. U piva nevyskytujícího gushing se po odtržení části mikrobublin ustaví rovnováha, protože difúze plynu dovnitř bubliny nestačí kompenzovat pokles tlaku, spojený s jejím rozpínáním. Nepravá rovnováha mezi kapalnou a plynnou fází se označuje jako pseudorovnováha, která může existovat i v otevřené láhvi.

Po novém uzavření láhve se třepáním zvyšuje tlak v hrdle láhve, což zmenšuje objem bublin vázaných na pevném povrchu, a plyn se opět rozpouští v kapalině. Po dosažení skutečné rovnováhy se ani při intenzivním třepání nemohou odtrhnout další mikrobubliny.

U piva s tendencí ke gushingu přechází oxid uhličitý rozpuštěný v kapalině trvale do plynné fáze.

Proto musí existovat mechanismus, který zaručuje odtržení mikrobublin s následnou tvorbou nové bubliny a opakováním tohoto procesu. Při otevření láhve se tento proces zastaví až po poklesu  $\text{CO}_2$  v nápoji a dosažení nové pseudorovnováhy. Po uzavření láhve se pseudorovnováha ustaví dříve, neboť rostoucí tlak blokuje odtržení bublin.

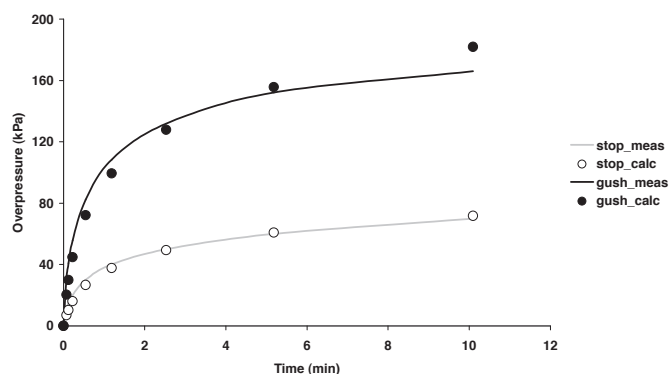
Přestup plynu z kapaliny do hrdla láhve se uskutečňuje prostřednictvím aktivních míst („pórů“), která se mohou blokovat nárůstem tlaku v hrdle láhve, nebo poklesem obsahu  $\text{CO}_2$  v nápoji, přičemž tyto mechanismy jsou vratné a lze je obnovit poklesem tlaku v hrdle, nebo zvýšením koncentrace  $\text{CO}_2$  v nápoji. Z pevného povrchu stoupají mikrobublinky často ze stejného místa, takže toto místo slouží jako pumpa, čerpající plyn rozpuštěný v kapalině do plynné fáze bubliny, která po odtržení stoupá kapalinou. Při zvýšení okolního tlaku se tento přenos zablokuje zmenšením bubliny, takže její vztlak nestačí k odtržení od pevné částice.

Mechanismus je podobný blokování pórů na povrchu filtrační membrány, při němž se rovněž postupně blokuje počet pórů, které se mohou obnovit odstraněním blokujících částic. Proto lze využít vztah popisující blokování filtrační vrstvy (Hermia, 1982).

Rychlost úniku  $\text{CO}_2$  z nápoje lze studovat měřením nárůstu tlaku v hrdle obalu po jeho odpuštění do okolní atmosféry a novém uzavření láhve. Pro tento účel je vhodné měřit nový nárůst tlaku přetlakovým manometrem, s nulovou hodnotou přetlaku při atmosférickém tlaku 101,325 kPa. Vhodnou veličinou je rychlost změny přetlaku po odpuštění a opětovném uzavření obalu:

$$q = \frac{dp}{dt} \quad (2)$$

kde  $p$  je přetlak v hrdlovém prostoru obalu,  $q$  je tzv. tok tlaku plynu z nápoje do hrdlového prostoru, který je úměrný hmotnostnímu toku oxidu uhličitého z nápoje do hrdla. Po dosažení pseudorovnovážného přetlaku se  $q = 0$ , naproti tomu v počátku nárůstu tlaku je hodnota „tlakového toku“ nejvyšší a označuje se  $q_0$ . Za start pokusu se poklá-



Obr. 8 Změřené (meas) a vypočtené (calc) hodnoty pro nárůst tlaku po vložení pryžové zátky (stop = stopper) do piva (5 °C), ( $k_1 = 0,06/\text{min}$ ,  $q_0 = 120 \text{ kPa}/\text{min}$ ) a pro pivo vykazující přirozený gushing (gush) při 23 °C ( $k_1 = 0,025/\text{min}$ ,  $q_0 = 370 \text{ kPa}/\text{min}$ ) / Fig. 8 Measured (meas) and calculated (calc) values for the pressure growth after the insertion of the rubber stopper (stopper = stop) into the bottled beer ( $\text{CO}_2$  5 g / l, 5 °C), ( $k_1 = 0.06 / \text{min}$ ,  $q_0 = 120 \text{ kPa} / \text{min}$ ) and for beer exhibiting natural gushing (Gush) at 23 °C ( $k_1 = 0.025 / \text{min}$ ,  $q_0 = 370 \text{ kPa} / \text{min}$ )

adhesion to glass (foam „lid“ formation) enables pressure to be increased. All these factors therefore affect the different manifestations of carbon dioxide transfer from a liquid to a gaseous phase, such as decarbonization, foaming or gushing.

Electrolysis releases  $\text{CO}_2$  bubbles while pass through the liquid. After detachment of hydrogen microbubbles  $\text{CO}_2$  diffuses into them intensively. Volume growth of microbubbles bound to solid particles caused by  $\text{CO}_2$  diffusion can also be expected. In decarbonated beverages the pressure growth in the bottle neck caused by released hydrogen is negligible. Rapid  $\text{CO}_2$  escape from carbonated water can also be initiated.

Bubbles are enriched during their ascent by diffusion of dissolved gas so that their residence time is of great importance. Transfer mechanism therefore depends both on the rate of diffusion and overcoming of the force binding the microbubbles to the solid particle surface.

Most theories assume transfer of dissolved gas in existing microbubbles bound to the solid particles in. The growth of primary microbubbles is controlled by the pressure above the liquid together with the action of capillary forces which determine the microscopic equilibrium between the inner gas in the bubble and pressure in liquid around the bubble.

The literature usually describes a small conical cavity in a solid material where three phases interface determines, whether the pressure inside cavity will be lower or higher than the ambient pressure in the liquid. At the level of the microparticles is not possible to apply equilibrium described by Henry's Law, since the partial pressure of the gas inside the bubble does not correspond to the pressure of the dissolved gas in the surrounding liquid.

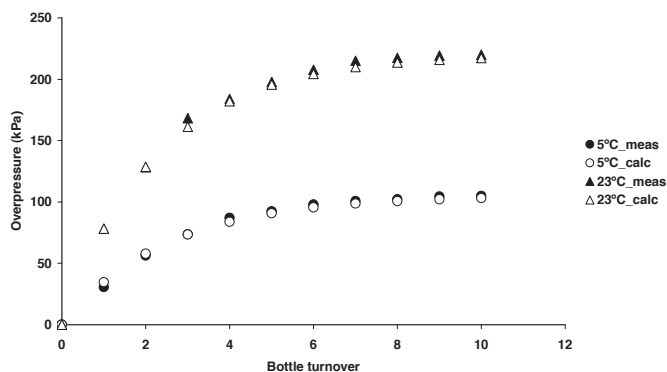
Even after reaching the equilibrium pressure in the closed bottle microbubble layer is assumed to be bound to the solid surface.

When inner pressure decreases after opening the bottle the volume of microbubble increases, their bubble detachment can come for various reasons, mostly due to the buoyancy force at the rest or hydrodynamic force in the moving liquid. In non-gushing beer bubbles evolution does not continue and pseudo-equilibrium is reached, because the diffusion of the gas inside the bubble is not sufficient to compensate pressure drop associated with the expansion. That is the reason why the system can not reach real equilibrium in the opened bottle of such beer.

After new closing of the bottle the pressure in the bottle neck increases, which reduces the volume of bubbles bound to a solid surface and the gas is redissolved in the liquid. After achieving the real equilibrium using intense shaking no microbubble can be detached.

In beer with the tendency to gushing dissolved  $\text{CO}_2$  passes through liquid into the gas phase continuously at rest.

Therefore, there is a mechanism that in this case provides microbubble detachment which is followed by formation of new bubble and repeating this process. In opened bottle the process is stopped when the beverage  $\text{CO}_2$  concentration reaches new pseudo-equilibrium. In closed bottle the pseudo-equilibrium is reached earlier, as rising pressure blocks the bubble separation.



Obr. 9 Změřené (meas) a vypočtené (calc) hodnoty pro nárůst tlaku při postupném převracení láhve s pivem do dosažení rovnováhy při 5 °C ( $k_2 = 0,4$ /otočení,  $p_e = 105$  kPa) a 23 °C ( $k_2 = 0,44$ /otočení, rovnovážný přetlak  $p_e = 220$  kPa) / Fig. 9 Measured (meas) and calculated (calc) values for the pressure growth during tenfold turnover at 5 °C ( $k_2 = 0.4$  / turnover,  $p_e = 105$  kPa) and 23 °C ( $k_2 = 0.44$  / turnover, the equilibrium pressure  $p_e = 220$  kPa)

dá nové uzavření láhve, které musí následovat v co nejkratší době po jejím otevření.

Při trvalém úniku oxidu uhličitého z nápoje v klidu po otevření láhve blokování úniku bublin vyhovuje rovnicím:

$$q = q_0 \cdot e^{-k_1 p} \quad (3)$$

$$k_1 p = \ln(1 + k_1 q_0 \tau) \quad (4)$$

kde  $k_1$  je konstanta charakterizující samovolné odtrhávání bublin, neboť částice iniciující uvolňování bublinek narušují ustavení rovnováhy a  $\text{CO}_2$  uniká i bez pohybu kapaliny. I v tomto případě rostoucí tlak v hrdle láhve unik  $\text{CO}_2$  posléze vratně blokuje. Kromě toho se mohou aktivní místa pro přenos plynu blokovat nevratně (zanikát), což odpovídá pomalejšímu nárůstu tlaku po jeho opakovaném odpuštění.

U piva bez náchylnosti ke gushingu po odpuštění tlaku a uzavření láhve se samovolně neuvolňuje  $\text{CO}_2$  a přetlak v hrdlovém prostoru neroste. Oxid uhličitý lze uvolnit klepnutím do láhve, nebo jejím obrácením, čímž se odtrhne část mikrobublin z pevného povrchu.

Při jednorázovém odtržení bublin se nárůst tlaku zastaví po dosažení pseudorovnováhy:

$$q = q_0 \cdot e^{-k_2 \tau} \quad (5)$$

$$k_2 p = q_0 (1 - e^{-k_2 \tau}) \quad (6)$$

$$p = \frac{q_0}{k_1} (1 - e^{-k_2 \tau}) = p^* \cdot (1 - e^{-k_2 \tau}) \quad (7)$$

kde  $k_2$  je konstanta charakterizující blokování odtrhávání bublin,  $p^*$  je pseudorovnovážný přetlak. Při trvalém třepání přechází přetlak  $p^*$  na rovnovážný přetlak  $p_e$ .

Platnost vztahu (4) se ověřovala porovnáním vypočtených a změřených hodnot nárůstu tlaku u poslední křivky z obr. 4, znázorňující nárůst tlaku po vložení pryžové zátky do studeného piva. Pro porovnání se zobrazila křivka u piva, vykazující přirozený gushing při 23 °C (obr. 8). Platnost vztahu (7) se podobně ověřovala pro křivky z obr. 5 (obr. 9).

Vztahy (4) a (7) vyhovují počáteční podmínce nulového přetlaku pro začátek měření. Konečná podmínka  $p = p_e$  je splněna v reálném čase pouze po intenzivním protřepávání. Při nízké hodnotě  $q_0$  se nárůst tlaku snadno zastaví na pseudorovnovážné hodnotě a rovnovážná hodnota tlaku se ustaví až po delším třepání.

V rovnicích, popisujících blokování úniku plynu ze syčeného nápoje, se vyskytuje důležitý parametr  $q_0$ , který lze odečíst z křivky nárůstu tlaku a udávající počáteční nárůst tlaku po uzavření láhve. Hodnota parametru závisí rovněž na velikosti hrdlového prostoru, v tomto článku se předpokládá 20 ml pro standardní plnění pивní láhve 0,5 l.

Rychlost přestupu plynu do hrdlového prostoru se zvýší za přítomnosti látek urychlujících unik plynu z nápoje, které mohou být anorganického i organického původu a často jsou vázány na pevné

The transfer of gas from the liquid into the bottle neck is realized with the help of active sites („pores“), which can be blocked by the pressure rise in the bottle neck, or  $\text{CO}_2$  drop in the beverage. The mechanism is reversible and can be reset by new pressure drop in the headspace, or increasing the concentration of  $\text{CO}_2$  in the beverage. Microbubble often rises from the same place, so that this active place („pore“) serves as a pump transferring gas dissolved in the liquid with the help of microbubble, which rises through liquid. This transfer is blocked if the bubble diameter dropped that much so that bubble buoyancy is not sufficient to leave the solid particle.

The mechanism is similar to the blocking of the filtration membrane, whose pores are gradually blocked, which can be reset by removing the blocking particles. Therefore, relations describing filter layer blocking can be used (Hermia, 1982).

The tendency to deliberate  $\text{CO}_2$  from the saturated beverage can be studied by the pressure growth measurement using opening/closing procedure. For this purpose the classical overpressure gauge is recommended with zero pressure value at atmospheric pressure 101,325 kPa. The rate of pressure growth after opening/closing procedure is suitable value for the process description:

$$q = \frac{dp}{dt} \quad (2)$$

where  $p$  is the overpressure in the package,  $q$  is gas „pressure flow value – PFV“, which is proportional to the mass flow of carbon dioxide from the beverage into the headspace. At pseudo-equilibrium or equilibrium pressure the  $q = 0$  whereas at the start of the measurement  $q$  is  $q_0$ . Starting time of the measurement is defined at valve open/close moment.

Continuous escape of carbon dioxide from the beverage at rest after opening the bottle can be described by the blocking law:

$$q = q_0 \cdot e^{-k_1 p} \quad (3)$$

$$k_1 p = \ln(1 + k_1 q_0 \tau) \quad (4)$$

where  $k_1$  is a constant characterizing the spontaneous detachment of the bubbles followed by permanent disturbing of pseudo-equilibrium even at rest of liquid.  $\text{CO}_2$  escape is gradually reversibly blocked. In addition the  $\text{CO}_2$  escape can be blocked irreversibly after active sites termination.

The non-gushing beer does not release  $\text{CO}_2$  and the headspace pressure does not rise. Carbon dioxide can be released by knocking at the bottle, or its overturning, which deliberates another part of the microbubbles from the solid surface.

After one-time detachment of the bubbles the pressure growth stops after pseudo-equilibrium reaching:

$$q = q_0 \cdot e^{-k_2 \tau} \quad (5)$$

$$k_2 p = q_0 (1 - e^{-k_2 \tau}) \quad (6)$$

$$p = \frac{q_0}{k_1} (1 - e^{-k_2 \tau}) = p^* \cdot (1 - e^{-k_2 \tau}) \quad (7)$$

where  $k_2$  is a constant characterizing the sudden blockage of the bubbles detachment,  $p^*$  is pseudo-equilibrium overpressure. In the course of continuous bottle shaking the pressure  $p^*$  comes into real equilibrium pressure  $p_e$ .

Validity of equation (4) was verified by comparing the calculated and measured values in the case of the last curve from Fig. 4, which shows a pressure increase after insertion of the rubber stopper into the cold beer in comparison to the curve of naturally gushing at 23 °C (Fig. 8). Validity of equation (7) is shown on Fig. 5 (Fig. 9).

Relations (4) and (7) satisfy the initial zero pressure condition, which responds to the start of the measurement. The final condition  $p = p_e$  can be fulfilled in real time just after intense shaking. At low value of  $q_0$  the pressure growth stops at pseudo-equilibrium value and the real equilibrium is established after a prolonged shaking.

The equations describing the blocking of gas escape from the carbonated beverage uses parameter  $q_0$  that can be determined with the help of pressure growth curve at the start of measurement. This value depends also on the headspace volume, but it was the same for one kind of the bottle filled up to constant level (20 ml of headspace for bottle filling 0.5 liters) in our experiments.

The rate of spontaneous  $\text{CO}_2$  transfer from the beer to headspace increases with the presence of  $\text{CO}_2$  transfer accelerating substances, which can be of inorganic or organic origin often in the form of the solid particles of suitable size and electrical charge.



částice, přičemž závisí nejen na velikosti částic, ale také na jejich elektrickém náboji.

Většinou se tyto látky ztotožňují s hydrofobiny, které do piva přecházejí ze surovin. Podle našich zkušeností mohou částice vhodných vlastností vznikat také skladováním piva v klidu i za pohybu jako částice koloidního zákalu specifické velikosti i náboje.

U některých vzorků rostla náchylnost k přepěňování s dobou skladování, ale po dosažení stálé hodnoty se již dále nezvyšovala, přičemž záviselo na druhu pivovaru, kde bylo pivo vyrobeno (Šavel a Košin, 2014b).

Spekulativní vysvětlení zahrnuje i možnou tvorbu mikrobublinek kyslíku, vznikajících rozpadem peroxidu vodíku, tvořeného při stárnutí piva. V úvahu přichází i adsorpce ostatních plynů kromě CO<sub>2</sub> na pevný povrch částic, kde tvoří iniciační místa pro uvolňování oxidu uhličitého.

## 4 ZÁVĚR

Měření nárůstu tlaku oxidu uhličitého v hrdlovém prostoru láhve podle nárůstu tlaku v hrdlovém prostoru je jednoduchá technika pro stanovení náchylnosti piva k přepěnění.

Tato technika také umožňuje testovat vliv pivovarských substrátů a procesních parametrů na náchylnost piva k přepěnění piva v láhvi. Rovněž se může použít k vyhledávání lahví s narušeným povrchem po naplnění lahví sycenou vodou.

Most of these substances are associated with hydrophobins, which come into the beer from raw materials. In our experience, such substances forming colloidal haze of specific size and charge can also be generated in the course of beer storage and transport.

For some samples the tendency to gushing increases with the storage time, but it stopped after reaching constant value which depended on brewery where the beer was produced (Šavel a Košin, 2014b).

Speculative possible explanation involves the formation of micro-bubbles of oxygen as a result of the degradation of hydrogen peroxide formed during beer aging. A further possibility is the existence of non-CO<sub>2</sub> gases adsorbed on solid particle surface, where they form the initiation sites for the release of carbon dioxide.

## 4 CONCLUSIONS

The rate of pressure growth measurement in headspace after the opening/closing of the bottle is a simple technique to determine the tendency to overfoaming.

This technique also allows estimate the effect of various substrates and brewing process parameters on beer gushing. It may also be used to search for bottles with a scuffed surface causing gushing after filling them with carbonated water.

## LITERATURA / REFERENCES

- Aydin, A., Illberg, V., Titze, J., 2014: Investigation of overfoaming activities and gushing mechanisms of individual beer ingredients as a model substance in bottled carbonated water. *J. Sci. Food Agric.* 94(10): 2083–2089.
- 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.
- Brabcová, Z., Basařová, P., Váchová, T., 2012: Description of the bubble shape on a planar solid surface with variable inclination angle. *Procedia Eng.*, 42, 358–367. DOI: 10.1016/j.proeng.2012.07.427
- Brdička, M., Samek, L., Taraba, O.: Kavítace. Diagnostika a technické využití. 1. vyd., SNTL, Praha, 1981, 336 s.
- Day, J., 2010: A study of bubble wetting on surfaces. Doctoral Thesis 2010, MIT, Cambridge, USA.
- Draeger, M., 1996: Physical observation on the subject of gushing. *Brauwelt Int.* 1996, 14(4): 363–367.
- 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.
- Enriquez, O. R., Hummelink, C., Bruggert, G. W., Lohse, D., Prosperetti, A., van der Meer, D., Sun, C., 2013: Growing bubbles in a slightly supersaturated liquid solution. *Rev. Sci. Instrum.*, 84(6): 065111.
- Gooijer, B. M., 2013: Sudden bubble formation in carbonated drinks. Bachelor Thesis, University of Twente, Enschede, Nizozemsko.
- Hermia, J., 1982: Constant pressure blocking filtration laws-application to power-law non-newtonian fluids. *Trans. IChemE*, 60a: 183–187.
- Christian, M., Titze, J., Illberg, V., 2011: Chemical structure of model substances related to their gushing-inducing and -suppressing activity. *J. Am. Soc. Brew. Chem.* 69(3): 170–179.
- Chung, J. N., Chen, T., Maroo, S., 2011: A review of recent progress on nano/micro scale nucleation boiling fundamentals. *Front. Heat Mass Transfer*, DOI: 10.5098/hmt.v2.2.3004.
- Khalesi, M., Mandelings, N., Shokribousjein, Z., Riveros-Galan, D., Verachtert, H., Gebruers, K., Delvigne, F., Vankelecom, I., Derdelinckx, G., 2014: Biophysical characterisation of hydrophobin enriched foamate. *Cerevisia* 38(4): 129–134
- Liger-Belair, Prost, E., Parmentier, M., Jeandet, P., Nuzzillard, J. M., 2003: Diffusion coefficient of CO<sub>2</sub> molecules as determined by <sup>13</sup>C NMR in various carbonated beverages. *J. Agric. Food Chem.* 51(26): 7560–7563.
- Mitani, Y., Joh, M., Segawa, S., Shinotsuka, K., Ohgaki, K., 2002.: Dynamic behavior of carbon dioxide gas related to formation and diminution of beer foam. *J. Am. Soc. Brew. Chem.* 60(1): 1–9.
- Mori, B. K., 1998: Studies of bubble growth and departure from artificial nucleation sites. Doctoral Thesis 1998, University of Toronto, Canada.
- Pellaud, J., 2002: Gushing: state of the art. *Cerevisia* 27(4): 189–205.
- Scardina, P., 2004: Effects of dissolved gas supersaturation and bubble formation on water treatment plant performance. Doctoral Thesis 2004. Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, USA.
- Šavel, J., Košin, P., Brož, A., 2014a: Iniciační úniku oxidu uhličitého z piva a gushing. *Kvasny Prum.*, 60(2): 22–30.
- Šavel, J., Košin, P., Brož, A., 2014b: Náchylnost piva k přepěňování vyvolanému různou dobou třepání láhve. *Kvasny Prum.*, 60(6): 151–159.
- Siedel, S., Cioulachtjian, S., Bonjour, J., 2008: Experimental analysis of bubble growth, departure and interactions during pool boiling on artificial nucleation sites. *Exp. Therm. Fluid Sci.* 32, 1504–151. <http://dx.doi.org/10.1080/10407790.2010.522871>
- Schafer, E., Zare, R. N., 1991: Through a beer glass darkly. *Phys. Today*, 44(10): 48–52.
- Yang, Ch., Lu, Y. H., Hwang, I. S., 2013: Condensation of dissolved gas molecules at a hydrophobic/water interface. *Chin. J. Phys.*, 51(1): 174–186.
- Yang, Ch., Wu, Y., Juan, X., Ma, Ch., 2000: Study on bubble dynamics for pool nucleate boiling. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 43(2): 203–208.