

# Náchylnost piva k přepěňování vyvolanému různou dobou třepání láhve

## *The Tendency of Beer to Gushing Initiated by Various Time of Bottle Shaking*

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.: Náchylnost piva k přepěňování vyvolanému různou dobou třepání láhve.** Kvasny Prum., 60, 2014, č. 6, s. 151–159

Gushing, stanovený jako množství přeteklého piva z láhve, závisí na počáteční koncentraci oxidu uhličitého v kapalině a rychlosti úniku tohoto plynu do okolního prostředí. K přenosu rozpuštěného  $\text{CO}_2$  z kapaliny jsou nutné nerozpustné nebo koloidní částice, přítomné v kapalině nebo vázané na vnitřní stěnu obalu. Částice mohou na svém povrchu vázat pouze určité množství mikrobublínek plynu a v rovnováze je povrch částic plněm nasycen. Tento mechanismus formálně odpovídá klasické rovnici adsorpce plynu na pevném povrchu. O rychlosti úniku plynu z pevných částic rozhoduje síla vazby mikrobublínek k pevnému povrchu. Piva z různých pivovarů i různé druhy piv z jednoho pivovaru měly rozdílnou náchylnost ke gushingu. Důležitý je i vliv transportu piva a jeho skladování před otevřením láhve. Stanovení úniku obsahu oxidu uhličitého ze stočeného piva je vhodným ukazatelem pravděpodobnosti výskytu gushingu. Náchylnost ke gushingu se může stanovit měřením nárůstu tlaku v hrdle lahví po otevření a opětovném uzavření láhve. Jednotlivé partie piva se mohou podrobit gushingovému „šokování“, podobně jako se podrobují teplotnímu šokování pro předpověď koloidní stability.

**Šavel, J. – Košin, P. – Brož, A.: The tendency of beer to gushing initiated by various time of bottle shaking.** Kvasny Prum., 60, 2014, No. 6, pp. 151–159

Gushing, determined as the amount of beer overflowed from the bottle after its opening depends on the initial concentration of carbon dioxide in the beer and the rate of escape of this gas into the surrounding atmosphere. Insoluble or colloidal particles floating in beer or placed to the inner wall of the bottle are necessary for beer gushing initiation. The particles can bind only limited amount of gas on their surface which corresponds to equilibrium saturation. This mechanism is formally equivalent to the classical equation of gas adsorption on the solid surface. The rate of gas escape from solid particles is determined by the strength of the bond of microbubbles to a solid particle surface. Beer from different breweries and different kinds of beers from one brewery had different tendency to gushing. The influence of beer transport and storage before opening the bottle is also of great importance. The determination of the escape rate of carbon dioxide from bottled beer could serve as a good indicator of the probability of gushing occurrence. Each batch of beer can be subjected „gushing forced test“, similar to colloidal forcing test for the prediction of colloidal stability.

**Šavel, J. – Košin, P. – Brož, A.: Empfänglichkeit des Bieres zu Gushing.** Kvasny Prum. 60, 2014, Nr. 6, S. 151–159

Gushing, festgestellt als die Menge des aus der Flasche übergelaufenen Bieres, hängt von der ursprünglichen  $\text{CO}_2$  Konzentration im Bier und von der Ausströmungsgeschwindigkeit des  $\text{CO}_2$  aus der Flasche ins Milieu ab. Zur Übertragung des gelösten  $\text{CO}_2$  aus der Flüssigkeit sind die im Bier oder an der inneren Wand vorhanden gebundene unlösliche oder kolloide Partikel notwendig. An ihren Oberflächen können diese Partikel nur eine bestimmte Menge an Gasmikrobläschen binden, im Gleichgewicht wird diese Oberfläche mit dem Gas gesättigt. Dieser Mechanismus formal entspricht der klassischen Gleichung Adsorption des Gases an der festen Oberfläche. Über die Geschwindigkeit der Gasausströmung aus den Festpartikeln entscheidet die Bindungskraft der Gasmikrobläschen zu der Festphase. Die Biere aus den verschiedenen Brauereien und die verschiedene Biersorten aus einer Brauerei wiesen auch eine verschiedene Gushing-Neigung auf. Der Einfluss des Biertransports und der Bierlagerung vor Öffnen der Flasche ist auch wichtig. Die Feststellung der  $\text{CO}_2$  Ausströmungsmenge aus dem Flaschenbier gibt's als einen geeigneten Indikator der Wahrscheinlichkeit zur Gushing-Neigung. Die Gushing-Neigung kann durch die Messung des Druckanstiegs im Flaschenhals nach dem Öffnen und Schließen der Flasche festgestellt werden. Es ist möglich, ähnlich wie für die Vorhersage der kolloidalen Stabilität, die einzelnen Biermuster zur Gushing-Neigung zu testen.

**Klíčová slova:** gushing, únik  $\text{CO}_2$ , adsorpce plynu, nukleační částice, transport láhve

**Keywords:** gushing,  $\text{CO}_2$  escape rate, gas adsorption, nucleation particles, bottle transports

## 1 ÚVOD

Sycené nápoje se uchovávají v uzavřených obalech, po jejichž otevření oxid uhličitý uniká do vyrovnání parciálního tlaku rozpuštěného plynu s okolním atmosférickým tlakem. Náhlá ztráta  $\text{CO}_2$  spojená se současným unikem sycené kapaliny se u pěnivých nápojů obvykle nazývá gushing nebo přepěňování (Gastl a Zarnkow, 2009; Winkelmann a Hinzmann, 2009; Poštulková a Vitoušová, 2013).

Pivo obvykle uniká z láhve po předchozím protřepání nebo poklepu a jejím otevřením a ačkoliv tato schopnost se obvykle ztrácí po poměrně krátké době, v některých případech přetrvává déle. V praxi se lze ale setkat s unikem piva z obalu i po dlouhé době skladování v klidu.

Intenzita gushingu dále závisí na teplotě, obsahu oxidu uhličitého a chemickém složení nápoje včetně obsahu ostatních rozpuštěných plynů. Za klíčový faktor se považuje přítomnost tzv. nukleačních center, obvykle submikroskopických částic, rozptýlených v kapalině, nebo umístěných na povrchu větších částic, např. na stěně láhve (Gardner, 1973; Draeger, 1996). Za příčinu gushingu piva se také obvykle považují hydrofobní bílkovinné částice nebo částice oxalátu vápenatého (Decker a Gebruers, 2010; Zepf a Geiger, 2001, Shokribousjens a Deckers, 2011).

## 1 INTRODUCTION

Carbonated beverages are being kept and transported in closed packages. After their opening the  $\text{CO}_2$  escapes to reach ambient atmospheric pressure. Sudden loss of  $\text{CO}_2$  associated with carbonated drinks foaming is usually called gushing (Gastl and Zarnkow, 2009; Winkelmann and Hinzmann, 2009; Poštulková and Vitoušová, 2013).

Beer usually escapes from the bottle after its previous shaking or beating and although this ability is usually lost after a relatively short period of time, in some cases can persist for a longer time. In practice we can meet the beer escape from the package even after long periods of its storage at still position.

The intensity of gushing also depends on the temperature, carbon dioxide content and the chemical composition of beverages including other dissolved gases. A key factor is the presence of nucleation centers, usually submicroscopic particles dispersed in a liquid, or placed on the surface of larger structures, e.g., the bottle wall (Gardner, 1973; Draeger, 1996). As a cause of gushing beer are also usually considered hydrophobic protein particles or particles of calcium oxalate (Decker and Gebruers, 2010; Zepf and Geiger, 2001, Shokribousjens and Deckers, 2011).

Kritické studie však některé z těchto uznávaných příčin nepotvrdily. Výskyt markerů plísňové kontaminace jako jsou 1,3  $\beta$ -glukanasy a ergosterol v ječmenech z vybrané lokality sice částečně souvisel s výskytem gushingu sladu, ale souvislost s obsahem šfavelové kyseliny se nepotvrdila (Běláková a Benešová, 2012).

Stanovení náchylnosti piva ke gushingu má význam pro posouzení stoučeného piva před expedicí. Složitější je předpověď gushingu ze surovin, nebo meziproduktů výroby piva, jako jsou slad, sladina, mladina nebo dokvašované pivo (Ilberg a Titze, 2009; Christian a Titze, 2011; Bamforth, 2009; Rath, 2009). U obou skupin metod je jejich významnou částí příprava směsi pivovarských substrátů s vodou syčenou  $\text{CO}_2$ , nebo s pivem.

Postupy na měření schopnosti piva přepěňovat proto obvykle definují způsob, dobu i teplotu třepání a dobu před otevřením láhve. Hodnoty těchto parametrů se naleznou v přehledných článcích (Amaha a Kitabatake, 1981; Casey, 1996; Pellaud, 2002). K třepání se používají kyvné třepačky nebo houpačky s dobou třepání od jednoho dne až po několik týdnů, teploty se pohybují od  $-1$  do  $25$  °C.

Názory na podmínky testování se dosti liší, např. podle testu pivovaru Stroh je jednodenní třepání následované patnáctiminutovým odpočinkem dostačující a další třepání již intenzitu gushingu nezvyšuje, ale podle jiných autorů je nutné až dvoutýdenní třepání. Rozdílly jsou i v požadovaném obsahu  $\text{CO}_2$  ve sladině nebo pivu, které se liší od nasycení 5 až 9 g/l (Casey, 1996).

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 láhvi. Zimní gushing indukovalo chlazení láhvi v horizontální poloze za přítomnosti kovů a vzduchu (Amaha a Kitabatake, 1981; Casey, 1996).

Intenzita gushingu se vyjadřuje množstvím kapaliny, přeteklé z láhve po jejím otevření, někdy se toto množství vztahuje k množství piva v láhvi. Náchylnost piva ke gushingu se obvykle označuje jako gushingový potenciál. Gushing nutně souvisí s rychlostí úniku  $\text{CO}_2$  ze syceného nápoje, což umožňuje měřit gushingový potenciál piva i v případě, že pivo z hrdla láhve nepřeteče (Šavel a Košín, 2014). Typickými příznaky jsou pouhé vyplnění hrdla láhve piva pěnou po jejím otevření, tvorba čepičky pивní pěny na hrdle otevřené láhve, popř. perlení piva nalitého do sklenice.

Gushingový potenciál piv se může výrazně lišit i v rámci jednotlivých várek, popř. i jednotlivých ležáckých tanků, takže kromě složení surovin se mohou uplatňovat i místní vlivy a technologické postupy pivovaru. Tato skutečnost umožňuje snižovat riziko gushingu mísením piva z jednotlivých ležáckých tanků před filtrací a stáčením (Brož a Košín, 2012).

V předchozím sdělení jsme popsali měření rychlosti úniku  $\text{CO}_2$  z piva objemovou, gravimetrickou nebo manometrickou analýzou. Jako iniciátory gushingu mohly působit anorganické i organické pevné látky, které tuto schopnost ztrácely v různé míře v závislosti na stupni jejich smáčení. Ideálním modelovým iniciátorem byla pryžová zátka, která po vložení do piva intenzivně uvolňovala  $\text{CO}_2$  (Šavel a Košín, 2013; 2014).

Protože uměle vyvolaný únik  $\text{CO}_2$  z piva způsobovaly vždy větší částice pevných materiálů přírodního i umělého původu, nejsou dosud uspokojivě vysvětleny příčiny gushingu čirého piva po jeho filtraci a stočení. Tento článek se zabývá faktory, ovlivňujícími výsledky testu na gushing a návrhem mechanismu jeho vzniku.

## 2 MATERIÁL A METODY

### 2.1 Vázkové stanovení úniku oxidu uhličitého ze syceného nápoje

Láhev s pivem nebo syceným nápojem se vložila do plastové kádinky a spolu s ní zvážila. Po otevření a vložení korunky do kádinky se zaznamenávaly změny její hmotnosti v čase. Úbytek hmotnosti odpovídá množství uniklého  $\text{CO}_2$ , alkoholu, těkavých látek i vodní páry a je proto vyšší než ztráta hmotnosti  $\text{CO}_2$  ze syceného kapaliny. Pokud pivo přeteklo z láhve do kádinky, po ukončení pokusu se odměrným válcem změřil objem přeteklé kapaliny (OV – overflowed volume).

### 2.2 Měření změn přetlaku oxidu uhličitého v hrdle obalu

Přetlak  $\text{CO}_2$  v hrdle láhve se měřil manometrickým přístrojem s propichovacím zařízením (1-CUBE, ČR). Přístroj umožňuje rychlé odpuštění přetlaku s okamžitým opětovným uzavřením (pod 1 s).

Critical studies did not confirm some of these recognized causes. The occurrence of fungal contamination markers such as 1,3  $\beta$ -glucanase or ergosterol in barley from the selected site was partially related to occurrence of gushing malt, but the relation to the content of oxalic acid was not confirmed (Běláková and Benešová, 2012).

Determination of the predisposition to gushing is important to be assessed for bottled beer before distribution. Gushing predisposition determined from raw materials or intermediates of beer production such as malt, sweet wort, hopped wort or beer lagering is more complicated (Rath, 2009; Ilberg and Titze, 2009; Christian and Titze, 2011; Bamforth, 2009). For both groups of methods it is important to prepare a mixture of beer intermediate products with carbonated water or beer.

The methods for the gushing potential determination therefore usually define the way of shaking and the time and the temperature before opening the bottle. The values of these parameters can be found in review articles (Amaha and Kitabatake, 1981; Casey, 1996; Pellaud, 2002). The period of time and the temperature range vary from one day to several weeks and  $-1$  to  $25$  °C using horizontal shaker or rocking device.

There are quite different opinions on testing conditions e.g. the Stroh Brewery test uses one day shaking followed by 15 min of rest which is considered to be sufficient so that further shaking does not increase gushing amount. According to other authors up to two weeks shaking is required. There are also differences in the desired  $\text{CO}_2$  content in wort or beer, which varies from 5 to 9 g/l (Casey, 1996).

The structure of colloidal particles and their ability to bind the gas microbubbles changes during beer storage. This process can be also affected by the temperature and mechanical movement of the particles. In the original works “winter” and “summer” gushing is distinguished according to storage temperature and the vertical and horizontal position of the bottles. Winter gushing was induced by cooling of bottles in a horizontal position in the presence of metals and air (Amaha and Kitabatake, 1981; Casey, 1996).

Gushing intensity is expressed by the amount of liquid overflowed from the bottle after its opening, which is sometimes related to the volume of beer in the bottle. Tendency to gushing of beer is usually called gushing potential. Gushing is associated with the escape rate of  $\text{CO}_2$  from carbonated beverages, which allows to measure the gushing potential even if the beer does not overflow from the bottle (Šavel and Košín, 2014). The typical symptoms of it are just filling the bottle neck with foam after its opening, creation foam caps on the bottle rim or beer sparkling of beer poured in a glass.

Beer gushing potential can vary substantially even within individual batches but also alternatively between individual lager tanks and local influences including technological process differences in the same brewery may also play role. This fact allows reduce the risk of gushing by blending beer from individual storage tanks prior to filtration and bottling (Brož and Košín, 2012).

In the previous article we described the volumetric, gravimetric and manometric measurement of  $\text{CO}_2$  escape from beer. Both inorganic and organic solids could act as gushing initiators, which lost this activity in the dependence on degree of their wetting. The ideal model initiator was the rubber stopper, which intensively liberated  $\text{CO}_2$  after inserting it into the beer (Šavel and Košín, 2013; 2014).

Although the artificially induced escape of  $\text{CO}_2$  from the beer was always caused by larger particles of solid materials of natural or artificial origin, the causes of gushing beer after filtration and bottling are not yet satisfactorily explained. This article deals with the factors which influence the test results and try to propose a mechanism of gushing formation.

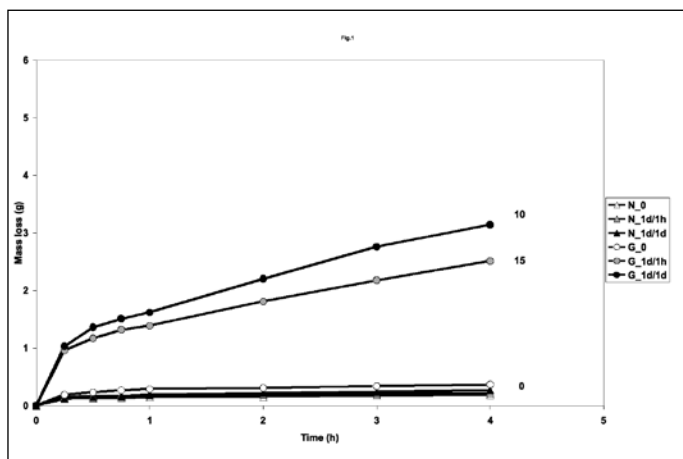
## 2 MATERIAL AND METHODS

### 2.1 Gravimetric determination of carbon dioxide liberated from the carbonated beverages

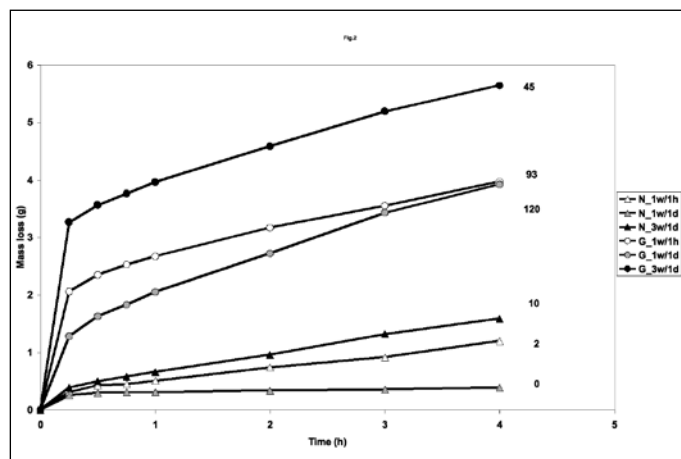
Bottle containing beer or carbonated beverage was placed in a plastic beaker and weighted with it. After opening and inserting the crown into the beaker again the weight changes were recorded. Mass loss corresponded to the loss of  $\text{CO}_2$ , water, alcohol and other volatile substances and it is therefore higher than the only mass loss of  $\text{CO}_2$ . If the beer is overflowed into the beaker, the overflowed volume (OV) was measured by graduated cylinder after the end of experiment.

### 2.2 Manometric measurement of carbon dioxide pressure in the bottle headspace

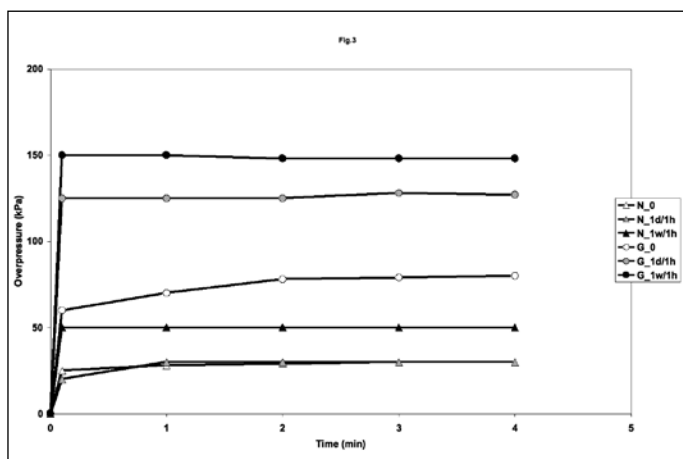
Overpressure of  $\text{CO}_2$  in the headspace of the bottle was measured by manometric instrument with piercing device (1-CUBE, Czech Republic). The device enables short connection to atmosphere (below 1 s) followed by closing valve again. After piercing the package the in-



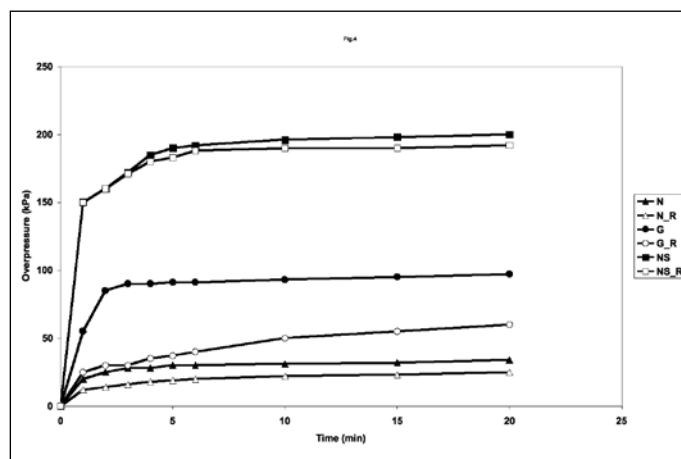
Obr. 1 Ztráta hmotnosti srovnávacího piva (N) a piva s náchylností ke gushingu (G) (obě 0,5 l, 22 °C) pro různé doby třepání/klidu ve dnech (d) nebo týdnech (w). Čísla vedle křivek udávají přepěněný objem (OV) / Fig. 1 Mass loss of beer without (N) or with tendency to gushing (G) (both 0.5 l, 22 °C) for various time of shaking/rest expressed in days (d) or weeks (w). The numbers near the curves gives overflowed volume



Obr. 2 Ztráta hmotnosti srovnávacího piva (N) a piva s náchylností ke gushingu (G) (obě 0,5 l, 25 °C) pro různé doby třepání/klidu ve dnech (d) nebo týdnech (w). Čísla vedle křivek udávají přepěněný objem (OV) / Fig. 2 Mass loss of beer without (N) or with tendency to gushing (G) (both 0.5 l, 22 °C) for various time of shaking/rest expressed in days (d) or weeks (w). The numbers near the curves gives overflowed volume



Obr. 3 Nárůst přetlaku v hrdle láhve po otevření a uzavření láhve se srovnávacím pivem (N) a pivem náchylným ke gushingu (G) (obě 0,5 l, 22 °C) pro různé doby třepání/klidu ve dnech (d) nebo týdnech (w) / Fig. 3 The overpressure growth of CO<sub>2</sub> in the bottle headspace after opening and closing of the bottle without (N) or with tendency to gushing (G) (both 0.5 l, 22 °C) for various time of shaking/rest expressed in days (d) or weeks (w)



Obr. 4 Nárůst přetlaku v hrdle láhve po otevření a uzavření láhve se srovnávacím pivem (N) a pivem náchylným ke gushingu (G) (obě 0,5 l, 22 °C). R – opětovné otevření láhve se vzorkem, S – vzorek s pryžovou zátkou / Fig. 4 The overpressure growth of CO<sub>2</sub> in the bottle headspace after opening and closing of the bottle without (N) or with tendency to gushing (G) (both 0.5 l, 22 °C). R – repeating opening and closing of the bottle, sample with rubber stopper

Po propíchnutí uzávěru obalu se odpustil vnitřní přetlak a po novém uzavření se měřil opětovný nárůst tlaku CO<sub>2</sub> unikajícího z nápoje. Nová ustálená hodnota přetlaku se označovala jako pseudorovnovážný tlak (PEP: Pseudo-equilibrium Pressure). Za ustálení této hodnoty se považovaly dostatečně malé změny tlaku ve srovnání s jeho předchozím průběhem. Po dosažení konečné rovnováhy se PEP rovná rovnovážnému přetlaku CO<sub>2</sub>.

### 2.3 Nárůst přetlaku v hrdle láhve po jejím pohybu

Z uzavřené láhve se odpustil přetlak, po opětovném uzavření se láhev otočila dnem vzhůru a zpět a zaznamenával se nárůst přetlaku po dobu 4 min. Po ustálení pseudorovnovážné hodnoty se tento postup opakoval až do dosažení rovnovážné hodnoty.

### 2.4 Stanovení gushingového potenciálu piva z ležáckého sklepa

Vzorek piva z ležáckého tanku před filtrací se beze ztráty CO<sub>2</sub> odebral do dvou lahví, které se po uzavření korunkou třepaly 1 den na třepačce s frekvencí 100 min<sup>-1</sup>. Po 1 h odpočinku se láhve otevřely a vážením stanovilo množství přeteklého piva.

### 2.5 Stanovení gushingového potenciálu stočeného piva

Tři láhve piva z jedné stáčky se odebraly a třepaly 1 den na třepačce s frekvencí 100 min<sup>-1</sup>. Po 1 h odpočinku se láhve otevřely a vážením stanovilo přeteklých množství piva. Výsledek se vyjadřoval jako průměr přeteklých množství ze tří lahví.

ternal pressure was released and after closing it the CO<sub>2</sub> pressure increase was measured again. New stable pressure value was called PEP (Pseudo-equilibrium Pressure). This pressure was considered to be stable when it changed very slowly in comparison to the previous course. After reaching the final equilibrium value responded to the real equilibrium pressure of CO<sub>2</sub>.

### 2.3 The pressure increase in the headspace of the bottle after its movement

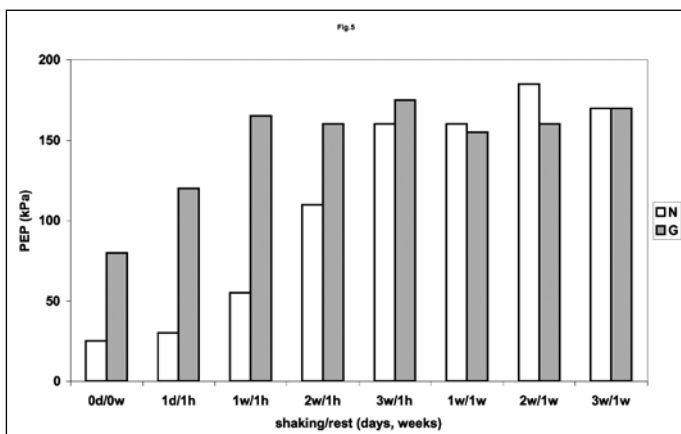
The pressure in the headspace was released and headspace sealed again. The bottle was turned upside down and back and pressure value was recorded for 4 min. This procedure was repeated until the equilibrium value was reached.

### 2.4 Determination of gushing potential of beer from the lager cellar

A sample of beer before filtration was taken from a cellar tank into two bottles without loss of CO<sub>2</sub>. The bottles were crowned and shaken for 1 day (frequency of 100 min<sup>-1</sup>) on a horizontal shaker. After 1 h of rest the bottles were opened and the amount of overflowed beer was determined by weighing and expressed as average of both values.

### 2.5 Determination of gushing potential from the bottled beer

Three bottles of beer from one bottling batch were shaken for 1 day (frequency of 100 min<sup>-1</sup>) on a horizontal shaker. After 1 h of rest the bottles were opened and the amount of overflowed beer was determined by weighing. The result was expressed as the mean over three bottles.



Obr. 5 Hodnota pseudorovnovážného tlaku PEP (kPa) pro srovnávací pivo (N) a pivo náchylné ke gushingu (G) (obě 0,5 l, 22 °C) a různé doby třepání/klidu ve dnech (d) a týdnech (w) / Fig. 5 Pseudo-equilibrium overpressure value PEP (kPa) of beer without (N) or with tendency to gushing (G) (both 0.5 l, 22 °C) for various time of shaking/rest expressed in days (d) or weeks (w)

## 2.6 Laboratorní třepačka

Laboratorní třepačka (Kühner, Německo) pro třepání horizontálně uložených lahví s výkyvem 50 mm a frekvencí 100 min<sup>-1</sup> při 20 °C.

## 2.7 Pryžové zátky

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).

## 2.8 Pokusná piva

Piva z různých českých pivovarů pocházela z maloobchodu a pro kontrolní účely se skladovala v klidu při 20 °C až po dobu 1 roku po záruce. Z tohoto souboru se vybíraly vzorky pro testování. Doba po záruce v okamžiku testu se vyjadřovala kladným počtem dní, doba zbývající do konce záruky záporným počtem dní. Obě hodnoty se zaokrouhlovaly na desítky dní. Počáteční obsah oxidu uhličitého v těchto pivech se pohyboval v rozmezí 0,45 až 0,55 %. Stáří piv po jeho stočení nebylo možné zjistit, protože výrobci obvykle neuvádějí datum stočení, ale pouze záruční lhůtu.

Jako srovnávací pivo nevykazující gushing (N – normal beer, blank) se použil ležák 1 měsíc po stočení a pivo náchylné na gushing (G) ze stejného pivovaru, vybrané vázkovým stanovením rychlosti úniku CO<sub>2</sub> z nápoje a podle množství piva přetékajícího po otevření láhve (OV – Overflowed Volume), (Šavel a Košin, 2014).

## 3 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUSE

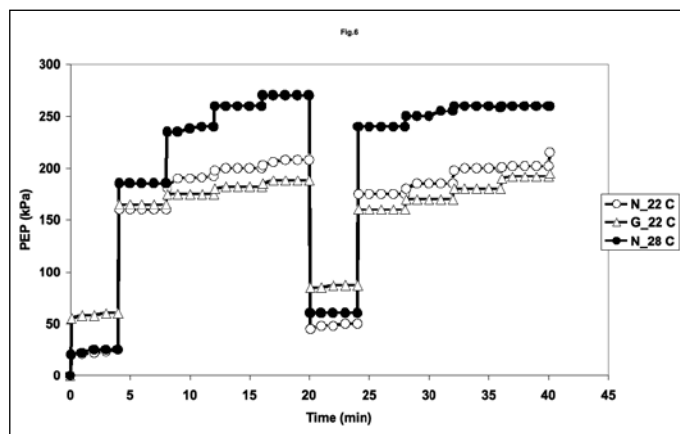
### 3.1 Vliv doby třepání a odpočinku na rychlost úniku CO<sub>2</sub>

Srovnávací ležák (N) a pivo náchylné ke gushingu (G) uchovávané v klidu nevykazovaly po otevření láhve gushing (OV = 0 ml). Obě piva se třepala 1 d s následujícím odpočinkem po 1 hodinu nebo 1 den a měřil se jejich úbytek hmotnosti po otevření láhve. Postup se opakoval s dobou třepání 1 a 3 týdny opět s dobou odpočinku 1 h a 1 d.

Ztráta hmotnosti piva G byla vyšší, než u piva N, i když piva po otevření nepřetékala. Naopak již po 1 dnu třepání s 1 h odpočinkem se obě piva lišila jak ztrátou hmotnosti, tak vyšším přetékáním objemem (obr. 1). Tento trend ještě zesílil po 1 a 3 týdnech třepání, únik CO<sub>2</sub> navíc většinou klesal s dobou odpočinku po třepání. Intenzita gushingu i rychlost úniku vzrůstaly s dobou třepání a klesaly s dobou odpočinku, i když korelace mezi nimi nebyla jednoznačná (obr. 2).

### 3.2 Manometrické měření nárůstu přetlaku CO<sub>2</sub> po otevření láhve

Láhve s pivem se třepaly 1 den a po 1 h odpočinku se po jejich propíchnutí a odpuštění přetlaku měřil jeho opětovný nárůst. Pokus se opakoval s třepáním po 1 týdně, opět s 1 h odpočinku (obr. 3). Výsledky měření odpovídaly výsledkům vázkového měření úniku CO<sub>2</sub>. Měření nárůstu přetlaku lze proto použít jako rychlý výběrový test náchylnosti piva ke gushingu.



Obr. 6 Hodnoty pseudorovnovážného tlaku PEP po otevření, novém uzavření láhve a jejím převrácení. Převrácení láhve se opakovalo vždy po 4 min se srovnávacím pivem (N) při teplotách piva 22 a 28 °C a s pivem náchylným ke gushingu při 22 °C / Fig. 6 Pseudo-equilibrium overpressure value PEP (kPa) of beer without (N) at 22 and 28 °C and with tendency to gushing (G) at 22 °C after turning the bottle upside and down

## 2.6 Laboratory shaker

Laboratory shaker (Kühner, Germany) for shaking horizontally placed bottles with amplitude 50 mm and a frequency of 100 min<sup>-1</sup> at 20 °C.

## 2.7 Rubber stoppers

Rubber stoppers (Cat. No. 2201.1014) with a top diameter 14.5 mm, bottom diameter 10.5 mm, height 20 mm and a weight 3.6 grams (Fischer Scientific, CR).

## 2.8 Experimental beer

Czech beers from different breweries came from the retail sector and were stored at rest at 20 °C for up to 1 year. The beer age was expressed by positive number of days after best before date at the time of experiment. Negative numbers of days have a meaning of time to the end of best before date. Both values were rounded to ten days. Initial content of carbon dioxide in these beers ranged between 0.45 and 0.55%. Age of beers after bottling could not be determined because manufacturers usually do not date production time, but only best before date.

As a comparative non gushing beer (N – normal beer, blank) was used the lager one month old after bottling. Beer with tendency to gushing (G) was taken from the same brewery, selected by gravimetric determination of the rate of CO<sub>2</sub> escape from a beverage together with OV – overflowed volume (OV) determination (Šavel and Košin, 2014).

## 3 RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1 Effect of shaking and rest time on the rate of CO<sub>2</sub> escape

Comparative lager (N) and beer with tendency to gushing (G) kept at rest did not show gushing after opening the bottle (OV = 0 ml). Both beers were shaken for 1 day followed by rest for 1 hour or 1 day and mass loss was measured after opening the bottle. The procedure was repeated with period of 1 or 3 weeks of shaking followed by 1 hour or 1 day rest.

The mass loss of beer G was higher than that of comparative beer despite the fact that the beer after the opening bottle did not overflow. Contrarily after 1 day shaking combined with 1 hour rest the beers varied with both mass loss and overflowed volume (Fig. 1). This trend grew with prolonged shaking of 1 or 3 weeks. Escape rate of CO<sub>2</sub> usually decreased with time of rest after shaking. The gushing intensity and overflowed volume increased with time of shaking and decreased with time rest, although the correlation between them was not clear (Fig. 2).

### 3.2 Manometric measurement of CO<sub>2</sub> pressure after opening the bottle

Bottles of beer were shaken for one day and after 1 hour of rest the crown was pierced, the valve was open and closed again and the pressure increase was measured. The experiment was repeated with shaking for 1 week followed by 1 hour of rest (Fig. 3). The results of the measurement responded to the mass loss measurement. The manometric measurement could therefore be used as a quick test of the tendency to gushing.

### 3.3 Vliv velikosti počátečního přetlaku na jeho opětovný nárůst

Láhev s pivy (N, G) se opatrně otevřely, do některých (NS) vložily pryžové zátky (S – stopper) a ihned uzavřely bez úniku piva z láhve. Pryžová zátka je účinným iniciátorem úniku CO<sub>2</sub> z piva (Šavel a Košin, 2014). Po propíchnutí korunky a rychlém odpuštění CO<sub>2</sub> z hrdla láhve se měřil opětovný nárůst tlaku (obr. 4). Tlak CO<sub>2</sub> obvykle nedosáhne rovnovážného tlaku, ale ustálí se na jeho nižší hodnotě, která se označuje jako pseudorovnovážná. Po dosažení pseudorovnovážného tlaku se dosažený přetlak odpustil a znovu měřil tlakový nárůst (R – repetition).

Velikost nového pseudorovnovážného tlaku byla vždy nižší, než u původního vzorku, což může být způsobeno částečnou ztrátou CO<sub>2</sub> nebo aktivity částic, způsobujících vypěnění. Nejmenší rozdíl mezi oběma hodnotami byl u vzorku s pryžovou zátkou, u nichž účinnost iniciace opakovaním téměř neklesala (Šavel a Košin, 2014).

### 3.4 Vliv doby odpočinku po třepání na nárůst přetlaku v hrdle láhve

Pro dlouhodobou studii se piva N a G třepala po dobu 1 dne, 1, 2 a 3 týdnů, v kombinaci s dobou odpočinku 1 h a 1 týden, následováním měřením pseudorovnovážného tlaku PEP (obr. 5).

Hodnoty PEP mezi pivy N a G rostly s dobou třepání až do ustálení této hodnoty, která byla pro obě piva stejná. Toto pozorování odpovídá představě částic spojených s mikrobublínkami plynu, který postupně získávají z kapaliny. Po rychlém poklesu tlaku se bublinky uvolní a proces se opakuje. Studium gushingu musí proto zahrnovat vliv obsahu plynů v plynné i kapalně fázi syčeného nápoje. Tyto částice lze postupně aktivovat různě dlouhým třepáním do maximální hodnoty obsahu vázaného CO<sub>2</sub>.

S dlouhou dobou skladování může tato schopnost i klesat, např. postupným únikem CO<sub>2</sub> vázaného na pevných částicích, např. při nedostatečně těsnící korunce, přičemž dále záleží na tlakovém spádu v okamžiku otevření láhve. Podobně lze schopnost vypěňovat do jisté míry potlačit velmi pomalým odpuštěním přetlaku proti původní atmosféře, přičemž při pohybu klidné přesycené kapaliny v neuzavřené láhvi naopak stačil její relativně slabý pohyb k intenzivnímu úniku CO<sub>2</sub>.

S tímto mechanismem souhlasí i nárůst tlaku po otevření a novém uzavření láhve. Také v tomto případě s každým dalším převrácením láhve se získala nová pseudorovnovážná hodnota tlaku, což lze vysvětlit odtržením některých bublinek CO<sub>2</sub> vázaných na pevné částice. Piva se schopností gushingu uvolňovala bublinky snáze, ale hodnoty rovnovážného přetlaku zůstaly stejné. Navíc tato schopnost byla silně závislá na teplotě, stejně jako rozpustnost a tím i hodnota rovnovážného přetlaku v kapalině.

### 3.5 Vliv krátkého odpočinku po třepání na nárůst přetlaku v hrdle láhve

Po intenzivním protřepání láhve, odpočinku a následném otevření pivo přepěňuje, ale tato schopnost se rychle ztrácí s rostoucí dobou odpočinku, během níž se mikrobubliny pohybují k hladině kapaliny. Protože o růstu bublin rozhoduje rychlost difúze CO<sub>2</sub> z okolní kapaliny, je množství uniklého CO<sub>2</sub> úměrné této době.

Na stejném principu se zakládají v literatuře popsané testy s jedním nebo vícenásobným otočením láhve a jejím otevřením po relativně krátké době, pohybující se v desítkách sekund. Přitom se předpokládá rychlý únik mikrobublin generovaných mírným pohybem.

Podle našich zkušeností orientační testy s delší dobou třepání srovnávacího piva (N) po 1,5 a 15 min s frekvencí kyvů 100 – 250 za minutu prokázaly uklidnění (ustálení hodnoty PEP) piva již po 15 min odpočinku.

Závislost vlivu pohybu kapaliny a její teploty na rychlost úniku CO<sub>2</sub> se získala měřením hodnoty PEP při postupném převrácení láhve (obr. 6).

Celkové množství CO<sub>2</sub> v uzavřeném obalu zahrnuje plyn v různých fázích podle vztahu:

$$(1) \quad m = m_d + m_\mu + m_b + m_g$$

kde  $m$  je celkové množství CO<sub>2</sub> v obalu,  $m_d$  je jeho množství rozpuštěné v kapalině,  $m_\mu$  je jeho množství v mikrobublínách, rozptýlených v kapalině,  $m_b$  je množství CO<sub>2</sub> vázané na pevných částicích a  $m_g$  je množství CO<sub>2</sub> v hrdlovém prostoru, přičemž po porušení rovnováhy se mění vzájemný poměr jednotlivých částí. Po otevření láhve je nutné zahrnout množství CO<sub>2</sub> přítomné v pěně.

Stejná bilance platí i u iniciačních plynů přítomných v láhvi, např. u kyslíku. Kyslík také může vznikat oxidačně-redukčními pochody

### 3.3 The influence of initial pressure on its re-growth

Bottles of beers (N, G) were carefully opened, rubber stoppers (S – stopper) were put into some of them (NS) and closed immediately without beer overflowing from the bottle. The rubber stopper was proved as an effective initiator of CO<sub>2</sub> escape from beer (Šavel and Košin, 2014). After piercing the crown and short releasing of CO<sub>2</sub> from the bottle the pressure increase was recorded (Fig. 4). Usually the CO<sub>2</sub> pressure did not reach an equilibrium pressure, but settles to its lower value called pseudo-equilibrium value. After reaching the pseudo-equilibrium pressure the procedure was repeated (R – repetition).

The value of the new pseudo-equilibrium pressure was always lower than that of the original sample, which may be caused by the partial loss of CO<sub>2</sub> or low gushing activity of the particles. The smallest difference between the two values was reached with a rubber stopper, in which the efficiency of initiation almost did not decline (Šavel and Košin, 2014).

### 3.4 Effect of the rest after shaking on growth of the pressure in the bottle headspace

In the long-term study the beer N and G were shaken for 1 day, 1, 2 and 3 weeks, in combination with the rest of 1 hour or 1 week, followed by pseudo-equilibrium pressure (PEP) measurement (Fig. 5).

The PEP values grew with shaking time until PEP reached the saturation value that was the same for both beers. This observation is consistent with the image of particles saturated with gas microbubbles, which were obtained from the liquid. After a rapid drop of pressure the bubbles are released and the process is repeated. The study of gushing must therefore include the effect of gas content in the gas and liquid phase in carbonated beverage. These particles can be gradually activated gradually by long agitation up to a maximum value of CO<sub>2</sub> bound.

With a long storage time, this ability may even decrease, for example by gradual leakage of CO<sub>2</sub> originally bound to solid particles caused by insufficiently sealed crown. The pressure gradient at the time of opening the bottle is also important. Similarly, the gushing can be suppressed by very slow opening of the bottle.

This mechanism agrees with pressure increase after opening and closing bottle. If the closed bottle is turned upside down, the new pseudo-equilibrium pressure value is obtained, which can be explained by removing some CO<sub>2</sub> bubbles bound to the solid particles. At beers with the ability to release the bubbles easier, the final equilibrium pressure value is reached quickly but it remained the same. Additionally, this ability was strongly dependent on temperature and solubility of CO<sub>2</sub> which responds to the value of the equilibrium pressure in the liquid.

### 3.5 Effect of short rest after shaking on the pressure increase in the headspace

After vigorous shaking followed by rest and subsequent bottle opening the beer overfoamed, but this ability was rapidly lost with prolonging time of rest during which the microbubbles moved to the surface of the liquid. Because the growth of bubbles is controlled by the CO<sub>2</sub> diffusion the transferred amount of CO<sub>2</sub> is proportional to the time of bubbles rising.

Some rapid gushing tests described in the literature uses the same principle when the bottle is turned up and down repeatedly and opened in a relatively short period of time about tens of seconds. The rapid escape of beer is generated by a short turning the bottle.

In our experience, orientation tests with shaking normal beer (N) for 1.5 or 15 min with a frequency of 100–250 min<sup>-1</sup> showed rapid stabilization of PEP values already after 15 min of rest.

The dependence of CO<sub>2</sub> escape rate on beer temperature and its movement was obtained by measuring the PEP during gradual turning bottle in vertical direction (Fig. 6).

The total amount of CO<sub>2</sub> in the closed bottle comprises a gas in different phases according to the relationship:

$$(1) \quad m = m_d + m_\mu + m_b + m_g$$

where  $m$  is the total quantity of CO<sub>2</sub> in the bottle,  $m_d$  is CO<sub>2</sub> amount dissolved in the liquid,  $m_\mu$  is its amount in the microbubbles dispersed in a liquid,  $m_b$  is the amount of CO<sub>2</sub> bound to the solid particles and  $m_g$  is amount of CO<sub>2</sub> in the bottle headspace. If the equilibrium is disturbed the ratio between these individual parts changes. After opening the bottle the amount of CO<sub>2</sub> present in the foam must be also included.

The same mass balance may be applied to other gases which can initiate gushing such as nitrogen or oxygen present in the bot-

v pivo, neboť tvorba a rozklad peroxidu vodíku během stárnutí piva jsou všeobecně známé. Do láhve také může vnikat vzduch a naopak z ní uniká CO<sub>2</sub> vlivem netěsnosti uzávěru. Rychlost výměny plynů mezi fázemi také určuje průběh gushingu.

### 3.6 Kinetický model přenosu CO<sub>2</sub> rozpuštěného v syčené kapalině do hrdla láhve

V předchozím sdělení (Šavel a Košin 2013; 2014) byl navržen model zásoby plynu v pevném nebo pružném zásobníku s určitou kapacitou a odporem jeho výpustní cesty, který se v makroměřítku shoduje např. s chováním widgetu, uvolňujícího iniciační plyn při náhlém poklesu tlaku, ale při jeho velmi pomalém poklesu se tento účinek ztrácí. Při elektrickém, nebo pneumatickém modelování je toto chování vyjádřeno modelem RC (Resistance Capacity), podle kterého plyn uniká různou dobou při jakémkoliv tlaku plynu, převyšujícím okolní tlak.

Model vysvětluje chování nasyceného roztoku CO<sub>2</sub> po otevření láhve, neboť po skokovém poklesu tlaku se snaží unikající CO<sub>2</sub> dosáhnout rovnovážné hodnoty tlaku po novém uzavření láhve. V pivo v otevřené láhvi klesne koncentrace CO<sub>2</sub> na hodnotu odpovídající rozpustnosti plynu při atmosférickém tlaku. V obou případech se však únik CO<sub>2</sub> zpravidla zastaví na pseudorovnovážné poloze ještě před dosažením konečné rovnováhy.

Bouřlivý únik CO<sub>2</sub> z roztoku po otevření láhve je analogií varu při dosažení dostatečného tlaku vodních par, což opět zprostředkují nukleační pevné částice. Dokonale čistá voda začne vřít až při výrazně vyšší teplotě, než je bod varu. Pára naproti tomu ihned uniká z Papinova vzorce po nadzvednutí pojistného ventilu.

Také postupné ustavování pseudorovnováhy tlaku uvnitř zavřené láhve při jejím opakovaném převracení vyhovuje tomuto modelu. Ustálený pseudorovnovážný tlak lze narušit pouze dalším pohybem láhve.

Po zahájení přestupu plynu do další pseudo- nebo skutečné rovnováhy lze přestup plynu popsat jednoduchou kinetickou rovnicí ve tvaru:

$$(2) \quad \frac{d(p^* - p)}{dt} = -\frac{K}{V} \cdot (p^* - p)$$

kde  $p$  je aktuální parciální přetlak CO<sub>2</sub> s pseudorovnovážnou hodnotou  $p^*$  nad kapalinou,  $K$  je kinetická konstanta přestupu CO<sub>2</sub> z mikrobublin v kapalně fázi do plynového prostoru s objemem  $V$  nad kapalinou. Hodnota pseudorovnovážného i rovnovážného přetlaku  $p$  je rovněž silně závislá na teplotě, jak odpovídá závislosti rozpustnosti CO<sub>2</sub> na teplotě a tlaku. Řešením rovnice je exponenciální průběh přetlaku v čase (Šavel a Košin, 2014).

Po otevření láhve při normálním atmosférickém tlaku je přetlak  $p_0 = 0$  a po dosažení rovnovážného přetlaku je  $p^* = p_{eq}$ . Přestože rozdíly přetlaků v závorkách jsou měřeny přetlakovým manometrem, jsou tyto hodnoty číselně shodné s rozdílem odpovídajících absolutních tlaků CO<sub>2</sub>.

Konstanta  $K$  zahrnuje jak parametry přestupu plynu z jeho zásobníku v mikrobublinách, tak přestup CO<sub>2</sub> původně rozpuštěného v kapalině do mikrobublin. Mikrobubliny se mohou vytvořit na pevném povrchu, na částicích přítomných v kapalině, nebo se po odtržení od pevného povrchu samostatně vznášejí v kapalině. Na hodnotu  $K$  má vliv přítomnost látek, snižujících pevnost vazby mikrobublinek k povrchu pevných částic. Při přenosu plynu do uzavřeného prostoru, např. hrdla láhve je do vztahu (1) nutné zahrnout objem hrdlového prostoru  $V$ .

Stupeň přesycení roztoku proti atmosférickému tlaku využívá poměru absolutních tlaků:

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

kde  $s$  je tzv. stupeň přesycení roztoku proti normálnímu tlaku,  $P_{eq}$  je absolutní tlak CO<sub>2</sub>,  $P_{atm}$  je normální atmosférický tlak 101,3255 kPa,  $p_{atm}$  je přetlak CO<sub>2</sub> proti atmosférickému tlaku a je proto nulový.

Ustavení pseudorovnovážného tlaku odpovídá doplnění modelu prvkem oboustranného přetlačného ventilu, který může do zásobníku vpouštět, nebo z něj odpouštět plyn při změnách okolního tlaku až po dosažení kritické hodnoty tlaku nutného k jeho otevření.

Podle tohoto modelu je možné zásobník plynu na částicích „nabít“ při opakovaném kolísání tlaku kolem rovnováhy třepáním a naopak ho „vybíť“ při skokovém tlakovém poklesu na novou hodnotu, např. po otevření láhve. Ventil se také může otevřít vnějším silovým impulsem, např. překonáním „aktivační energie“ pohybem kapaliny po jejím nalití, což rovněž odpovídá novému ustavení pseudorovnovážného tlaku.

Oxygen may also be formed by oxidation reduction processes in beer through the formation and decomposition of hydrogen peroxide during beer aging. Air can also enter the bottle under its crown and CO<sub>2</sub> escape from it. Rate of gas exchange between the gas and liquid phase therefore also determines the course of gushing.

### 3.6 Kinetic model of CO<sub>2</sub> transfer between carbonated liquid and bottle headspace

In a previous article (Šavel and Košin, 2013; 2014) we have proposed a model of gas in rigid or elastic container with a capacitance and output resistance. This macro model responds to the behavior of the widget from which gas is released at sudden headspace pressure drop, but this effect disappears when the gas escape is slow. Electric or pneumatic modeling uses so called RC (Resistance Capacity) model, which describes the gas escape at any gas pressure exceeding the ambient atmospheric pressure.

The model explains the behavior of a saturated solution of CO<sub>2</sub> after opening the bottle, because after sudden pressure drop and new closing of the bottle the system is trying to reach the new CO<sub>2</sub> equilibrium pressure. With opening the bottle the CO<sub>2</sub> concentration decreases to a value corresponding to the CO<sub>2</sub> solubility at atmospheric pressure. In both cases, however, the escape of CO<sub>2</sub> usually stops before the final equilibrium is reached.

Turbulent release of CO<sub>2</sub> from the solution after opening of the bottle is analogous to a boil of liquid, which is mediated by nucleation particles. Absolutely clean water begins to boil at a much higher temperature than its boiling point. On the other hand, steam turbulently escapes from pressure cooker after opening of its relief valve.

Pressure changes inside the newly closed bottle during repeated turning also satisfies this model. Pseudo-equilibrium pressure value can be disrupted just by another movement of the bottle.

After the start of the gas transfer to reach other pseudo- or true equilibrium value the pressure changes can be described by a simple kinetic equation:

$$(2) \quad \frac{d(p^* - p)}{dt} = -\frac{K}{V} \cdot (p^* - p)$$

where  $p$  is the actual partial overpressure of CO<sub>2</sub> with pseudo-equilibrium value  $p^*$  above the liquid,  $K$  is the kinetic constant for the transfer of CO<sub>2</sub> from the microbubbles in the liquid phase into the gas headspace volume  $V$ . Pseudo-equilibrium pressure values  $p$  and  $p^*$  are also strongly dependent on the temperature which corresponds to the CO<sub>2</sub> solubility dependence on the temperature and pressure. The solution of the equation gives exponential pressure dependence on the time (Šavel and Košin, 2014).

After opening the bottle at normal atmospheric pressure the overpressure  $p_0 = 0$  and at final equilibrium pressure  $p^* = p_{eq}$ . Although the overpressure differences in parentheses of formula (2) are measured by pressure gauge, these values are numerically equal to the difference of the corresponding absolute pressure CO<sub>2</sub>.

The constant  $K$  includes both transfer coefficient of CO<sub>2</sub> initially dissolved in the liquid to the microbubbles and that of gas transfer from the microbubbles to gas phase. Microbubbles may be formed on the solid surface of the bottle wall, on the particles present in the liquid or comprise those floating individually in the liquid after their separation from the solid surface. The  $K$  value is influenced by the presence of substances lowering the bond strength of microbubbles to the surface of solid particles. The gas transfer to a limited space such as a bottle headspace in equation (2) the headspace volume  $V$  must be included.

The degree of gas supersaturation of the solution to the atmospheric pressure uses the ratio of corresponding absolute pressures:

$$(3) \quad s = \frac{P_{eq}}{P_{atm}} = \frac{p_{eq} + 101.325}{P_{atm} + 101.325} = \frac{p_{eq} + 101.325}{101.325}$$

where  $s$  is the degree of supersaturation of the solution related to the normal pressure,  $P_{eq}$  is the absolute CO<sub>2</sub> pressure,  $P_{atm}$  is the normal atmospheric pressure 101.3255 kPa,  $p_{atm}$  is the CO<sub>2</sub> overpressure to the atmospheric pressure which is therefore zero.

For the real description of pressure changes the basic macroscopic model comprising capacity and resistance must be supplemented with both side “relief valve” which enables input or output of another gas after overstepping opening value.

In this model the gas reservoir (capacity) can be “charged” during shaking beer near the equilibrium value or “discharged” at step pressure decrease to new value after bottle opening. The theoretical relief valve may be opened by external force impulse if the “activity energy” is overstepped during pouring beer from the bottle to the glass.

Tab.1 Pseudorovnovážný tlak PEP (kPa) u piv z různých pivovarů / Table 1 Pseudo-equilibrium overpressure PEP (kPa) of beers from various breweries

Pivovar Brewery	Počet vzorků Number of samples	Doba po záruce (dny) Days after best before date (days)	Pseudorovnovážný tlak PEP (kPa) Pseudo-equilibrium pressure (kPa)		
			Min	Max	Průměr Average
A	9	-60 – +230	20	90	43.9
B	7	-20 – +80	20	75	39.0
C	9	-120 – +350	20	90	53.2
D	6	-90 – +320	10	35	21.0
E	8	-170 – +190	15	30	18.8
F	7	-20 – +360	15	22	18.1

Na mikroskopické úrovni lze předpokládat existenci mikrobublinek plynu, vázanou různě pevnou vazbou k pevné částici. Do mikrobublinky může z kapaliny difundovat rozpuštěný plyn a tak zvětšovat její objem. Současně se zvětšuje vztlaková síla, která po překonání síly vazby umožní bublince vzestup k hladině. Tato situace odpovídá otevření „pojistného ventilu“ v makromodelu.

Pohybem okolní kapaliny lze urychlit jak difuzi plynu dovnitř bublinky, tak její odtrhávání. Při náhlém poklesu tlaku se může bublina odtrhnout, nebo dokonce prasknout, což může vyvolat rychlý únik CO<sub>2</sub>.

Výsledky měření formálně odpovídají modelu plynu, vázaného adsorpcí k pevnému povrchu částice. Při konstantní teplotě vyjadřuje tento vztah adsorpční isoterma, určující konečné množství adsorbovaného plynu na pevném povrchu. Množství adsorbovaného plynu je úměrné okolnímu tlaku v kapalině a u pevného povrchu ještě velikosti mezipovrchového napětí. Langmuirova rovnice předpokládá dynamickou rovnováhu mezi plynem, původně rozpuštěným v kapalině a vázaným v omezeném množství na povrchu částic. Vzhledem k rychlé desorpci plynu a jeho pomalé adsorpci postačí k úniku plynu otevření láhve, ale k novému nasycení částic je zapotřebí dlouhé třepání.

Při popisu úniku a vazby všech v kapalině rozpuštěných plynů k pevnému povrchu je nutné uvažovat tyto parametry pro jednotlivé plyny, neboť např. do bublinek kyslíku nebo dusíku může difundovat CO<sub>2</sub> rozpuštěný v kapalině. Popis úniku CO<sub>2</sub> musí proto zahrnovat hodnoty rozpustnosti plynů v kapalině (Henryho konstanty), jejich difuzní koeficienty a hodnoty mezifázového povrchového napětí.

Dokonalý iniciátor uvolňování CO<sub>2</sub> je schopen ho uvolnit i při nepatrném pohybu kapaliny a naopak znovu z kapaliny adsorbovat oxid uhličitý. Tento proces se může dále urychlit přítomností ostatních plynů s rozdílnou rozpustností a různě pevnou vazbou mezi částicí plynu a kapalinou. Obsah plynů, vázaných na povrch částic, může s postupným únikem klesat, popř. setrvávat na stálé hodnotě.

### 3.7 Vliv druhu a stáří piva na nárůst přetlaku v hrdle láhve

Ze souboru lahví skladovaných v klidu při 20 °C se vybraly vzorky piv z pivovarů A-F a měřil se nárůst přetlaku na pseudorovnovážnou hodnotu (PEP) za dobu 4 min (tab.1). Piva z pivovarů A, B, C byla zřejmě náchylnější ke gushingu, než piva D, E, F.

U některých piv hodnoty PEP klesaly, u jiných stoupaly s rostoucí dobou po záruce. U těchto vzorků se také potvrdila vzájemná souvislost mezi vázkovým stanovením úniku CO<sub>2</sub> a hodnotou PEP. Nepodařilo se však prokázat souvislost mezi intenzitou koloidního zákalu a PEP (neukázáno).

Částice usnadňující přenos CO<sub>2</sub> z kapalné do plynné fáze pocházejí pravděpodobně již ze suroviny, jak to předpokládá většina teorií vzniku gushingu, jejich gushingový potenciál však závisí na režimu sycení nápoje a na konečné koncentraci CO<sub>2</sub> v nápoji. Povaha a velikost těchto částic se může v průběhu skladování měnit a tím lze vysvětlit pokles nebo nárůst gushingového potenciálu. Vzhledem k aerobnímu metabolismu plísňi lze předpokládat i výskyt nanobublin na jejich produktech v kapalině.

Množství a aktivita částic může souviset s napadením ječmene plísní, neboť plísně produkují jak hydrofobiny, tak oxaláty, které se všeobecně spojují s výskytem gushingu. Z hlediska mechanismu přepěňování se v pivu mohou vyskytovat jak látky, usnadňující odtrhávání mikrobublinek z pevných částic, tak látky zpomalující stoupání bublinek k povrchu a tím zvyšující přenos CO<sub>2</sub> z kapalné do plynné fáze.

Microscopic model works with gas microbubbles bound to particle by a force of different strength. The diffusion of dissolved gas into microbubble enlarges its volume. The increasing buoyancy overcome the bound between them and bubble rise to the surface. In macro-model this situation responds to relief valve opening.

The movement of the surrounding liquid can accelerate both gas diffusion inside the bubble and its tearing off from the particle. After a sudden pressure drop the bubble may tear off or even rupture which can cause rapid release of CO<sub>2</sub>.

The results responds formally to the model applies to gases adsorbed on solid surfaces. Adsorption is usually described through adsorption isotherm. At constant temperature, this relationship expresses the final amount of gas adsorbed on a solid surface. The amount is proportional to its partial pressure in the liquid and the solid surface structure responding to the interfacial tension. Langmuir equation assumes the dynamic equilibrium between the dissolved gas present in the liquid and bound in a limited quantity on the surface of the particles. Although rapid desorption of gas from the particle is caused by pressure decrease in the open bottle a long shaking is required for the new saturation of particles.

In the description of this process, it is necessary to consider several parameters for each gas because the CO<sub>2</sub> dissolved in the liquid can diffuse into the bubbles of oxygen or nitrogen. The solubility of gases in liquid (Henry's constant), their diffusion coefficients and the values of the interphase surface tension must be also included.

Efficient initiation of CO<sub>2</sub> liberation must be able to release it even at very slight movement with following adsorption of the dissolved carbon dioxide again. This process can be further accelerated by the presence of other gases having different solubility and ability to be bound to the particle from liquid again. Gas content bound to the particle surface may gradually decrease or remain at a constant value for the steady state exchange process.

### 3.7 The influence of the type and age of the beer on pressure growth in the headspace

The pseudo-equilibrium pressure (PEP) was measured for the samples selected from the set of the bottled beer stored at rest at 20 °C (Table 1). The beers from breweries A, B, C had higher tendency to gushing than those from D, E, F.

PEP values of some beers decreased, the others increased with increasing storage time. For these samples the correlation between gravimetric determination of CO<sub>2</sub> liberation and the value of PEP was also confirmed. The link between the intensity of colloidal turbidity and PEP was not confirmed (results not shown).

The particles enabling the transfer of CO<sub>2</sub> from the liquid to the gaseous phase probably originate from the raw material, which is supposed by most of the theories of gushing. Gushing potential depended on the final concentration of CO<sub>2</sub> in the beverage and the way of beverage carbonation. The nature and size of the particles can change during storage and that could explain the decrease or increase of gushing potential. Occurrence and bond of nanobubbles might be influenced by hydrophobic compounds produced by aerobic fungi.

Amount and activity of the particles can be associated with fungi attack of barley because fungi produce both hydrophobins and oxalates, which are generally associated with the occurrence of gushing. From the viewpoint of the mechanism both substances enables microbubbles tearing off of the solid surface and make bubbles to rise slower which accelerates the transfer of CO<sub>2</sub> from a liquid to a gaseous phase.

### 3.8 Praktické zkušenosti s předpovědí gushingu

Pro předpověď gushingového potenciálu z nefiltrovaného piva z ležáckého tanku se sledovalo průměrné množství piva uniklého ze dvou odebraných lahví po jednom dni třepání s 1 h klidu před otevřením. Na základě tohoto výběru se při filtraci míchaly tanky s nulovým a nulovým gushingovým potenciálem (Brož a Košin, 2012). Hodnoty přepěnění množství piva z obou lahví se často značně lišily, což lze přičíst např. rozdílnému proudění piva při odběru vzorku, popř. rozdílnému obsahu  $\text{CO}_2$ , vázanému na pevné částice. Nejvyšší hodnoty gushingového potenciálu u jedné láhve dosahovaly až 100 g piva uniklého z 0,5 l láhve, ale ve většině případů se gushing vyskytl jen u jedné z obou lahví.

Stočené pivo se testovalo ze tří odebraných lahví, přičemž rozptyl těchto hodnot byl podstatně nižší než v předchozím testu, zřejmě díky vyrovnanému režimu plnění lahví. Po otevření stočených lahví se přetečení nevyskytlo u žádného vzorku, ale po jednom dni třepání se již zaznamenal pouze ojedinělý výskyt gushingu.

Výskyt gushingu zřejmě souvisí s podmínkami transportu piva v obalech. Kritický může být studený transport s vystavením zvýšené teploty v místě odbytu, např. do země s teplejším počasím. Gushing zjištěný přímo u spotřebitele se však vyskytl pouze vzácně. Piva dlouhodobě uložená v klidu, která nepřepěňovala, však mohla získat tuto schopnost třepáním a její výskyt vzrůstal s dobou třepání.

Je pravděpodobné, že zrychlený únik  $\text{CO}_2$  souvisí s přítomností částic, přirozené se vyskytujících v pivu a gushing je projevem jejich nadměrné koncentrace. Stanovení úniku oxidu uhličitého ze stočeného piva by proto mohlo být vhodným ukazatelem pravděpodobnosti výskytu gushingu, zejména po opakovaném stanovení u vzorků s prodlouženým třepáním. Jednotlivé partie piva by se mohly podrobit gushingovému „šokování“, podobně jako se podrobují teplotnímu šokování pro předpověď koloidní stability.

Pro předpověď výskytu gushingu je možné využít všech popsaných způsobů měření samovolného úniku piva, včetně stanovení obsahu zbytkového  $\text{CO}_2$  u piva ponechaného po delší dobu (např. přes noc) v otevřené láhvi.

## 4 ZÁVĚR

Gushing, stanovený jako množství přeteklého piva z láhve, závisí na počáteční koncentraci oxidu uhličitého v kapalině a rychlosti úniku tohoto plynu do okolního prostředí. Množství uvolněného  $\text{CO}_2$  z kapaliny závisí na rychlosti stoupání bublinek uvolněného plynu v sloupci kapaliny a na rychlosti difuze rozpuštěného  $\text{CO}_2$  z roztoku dovnitř bubliny. Množství uvolněného  $\text{CO}_2$  z kapaliny je úměrné době pobytu bubliny v kapalině.

K přenosu rozpuštěného  $\text{CO}_2$  z kapaliny jsou nutné nerozpustné nebo koloidní částice, přítomné v kapalině. Částice mohou na svém povrchu vázat určité množství mikrobublinek plynu a v rovnováze je povrch částic nasycen plynem. Množství plynu, vázaného na pevném povrchu je závislé na jeho koncentraci v kapalině a na její teplotě.

Tento mechanismus formálně odpovídá klasické Langmuirově rovnici adsorpce plynu na pevném povrchu. Při poklesu tlaku nad kapalinou se uvolní část plynu z pevných částic a ustaví se nová pseudorovnováha mezi množstvím  $\text{CO}_2$  v kapalině a hrdlovém prostoru obalu. Nově ustavenou pseudorovnováhu lze narušit mechanickým pohybem, způsobujícím odtržení mikrobublinek na pevném povrchu částic do ustavení nové pseudorovnováhy. Mechanismus uvolňování  $\text{CO}_2$  z kapaliny je podobný pro jeho únik do stálého okolního tlaku i pro únik do tlaku rostoucího v hrdle znovu uzavřené nádoby.

O rychlosti úniku plynu z pevných částic rozhoduje pevnost vazby mikrobublin k pevnému povrchu. Nehomogenní pevný povrch obsahuje místa s různou silou vazby mikrobublin k povrchu. Důsledkem toho je počáteční rychlý únik  $\text{CO}_2$  po otevření láhve a pozdější pomalejší ustavování rovnováhy. Bez existence aktivních pevných částic přechází  $\text{CO}_2$  do plynné fáze velmi pomalu pouze difusí.

Výskyt gushingu závisí na množství a vlastnostech nukleačních částic přítomných v kapalině, na obsahu rozpuštěného  $\text{CO}_2$ , teplotě a na vlastnostech kapaliny, zejména její hustotě a viskozitě, které rozhodují o době průchodu uvolněných bublin kapalinou.

Částice iniciující gushing jsou přítomny v každém pivu v různé koncentraci a liší se silou vazby plynu k pevnému povrchu. Doba, potřebná k jejich nasycení plynem vyžaduje dlouhodobé třepání a je podstatně delší než doba jejich uvolnění.

Proces přestupu plynu se může výrazně urychlit za přítomnosti dalších plynů kromě  $\text{CO}_2$ . Kinetiku přestupu  $\text{CO}_2$  z kapalně do plynné

### 3.8 Practical experience with the predictions of gushing

The gushing potential of unfiltered lager beer was determined from the two bottles sample from one tank by their one day shaking followed by 1 h rest before opening. Blending beers from tanks with non-zero and zero gushing potential could eliminate gushing (Brož and Košin, 2012).

Gushing potential of beer in both bottles often varied considerably, which might be attributed to both the flow differences in during beer sampling and the  $\text{CO}_2$  amount bound to solid particles. Overflowed amount of beer from one of the bottle reached up to 100 g of beer for a 0.5 liter bottle, but in most cases gushing occurred only in one of the two bottles.

Bottled beer was tested from three bottles sample and the variance of these values was significantly lower than that obtained in the previous test, probably due to the balanced filling regime. After opening the bottles which has been standing for 1 day and longer after bottling no gushing occurred and after one day shaking test only very rare occurrence of gushing was recorded.

The occurrence of gushing is apparently linked to the conditions of beer transport. Critical regime could be cold transport followed by beer exposure to elevated temperature at the point of sales which is typical of countries with warm weather. Gushing detected by consumer, however, occurred only very rarely. Beer with long-term storage without transport did not overflow, but it could gain this ability by shaking and its incidence increased with shaking time.

It is likely that the rapid escape of  $\text{CO}_2$  is linked to the presence of particles, naturally occurring in beer or its intermediates and the gushing is a manifestation of their high concentrations. Determination of escape rate of carbon dioxide from bottled beer could therefore be a good indicator of the probability of occurrence of gushing, especially after on samples with prolonged shaking. Each batch of beer could undergo „gushing forced test“ which would be an analogy to the prediction of colloidal stability.

To predict the occurrence of gushing all possible ways could be used including the determination of residual  $\text{CO}_2$  in open beer bottle standing for a longer period of time (e.g. overnight).

## 4 CONCLUSIONS

Gushing, determined as the amount of overflowed beer from the bottle depends on both the initial concentration of carbon dioxide in the beverage and the rate of its escape into the surrounding atmosphere. The amount of  $\text{CO}_2$  transferred from the liquid depends on the rising speed of gas bubbles released in the liquid and the rate of  $\text{CO}_2$  diffusion from the solution inside the bubbles. The amount of  $\text{CO}_2$  released from the liquid is therefore proportional to the residence time of the bubbles in the liquid.

Solid or colloidal particles present in the fluid are needed for the transfer of dissolved  $\text{CO}_2$  from the liquid to gas headspace. The particles can bind only a limited amount of gas on their surface in the form of microbubbles and the particle surface is saturated with gas in equilibrium. The amount of gas, bound to a solid surface is dependent on its concentration in the liquid and its temperature.

This mechanism is formally equivalent to the classical equation describing gas adsorption on the solid surface. When the pressure in the bottle is released the new pseudo-equilibrium is established between the amount of  $\text{CO}_2$  in the liquid and that in the headspace of package. The newly established pseudo-equilibrium can be disturbed by the mechanical movement, causing separation of the microbubbles from the solid surface of the particles. The mechanism of release of  $\text{CO}_2$  from the fluid is similar to its escape at a constant ambient pressure in open bottle or the pressure growing in closed headspace.

The rate of gas escape from solid particles is determined by the strength of the bond of microbubbles to a solid particle surface. Structured solid surface contains many places with different degree of microbubbles to be bound to it. The result is an initial rapid release of  $\text{CO}_2$  after opening the bottle and the subsequent slower reaching of new equilibrium. In the absence of active solid particles  $\text{CO}_2$  passes into the gas phase only slowly by diffusion.

The occurrence of gushing depends on the amount and characteristics of nucleating particles present in the fluid, the content of dissolved  $\text{CO}_2$ , temperature and liquid properties, such as its density and viscosity, which determine the time of passage of bubbles released into fluid.

Particles initiating gushing are present in all beers in various concentrations and with various binding force strength of microbubbles to a solid surface. The time required for gas saturation of the particles



fáze popisuje kinetická rovnice, vyjadřující průběh rozdílu parciálního tlaku CO<sub>2</sub> rozpuštěného v kapalině a tlaku tohoto plynu v okolí.

Rychlost procesu určuje koeficient přestupu hmoty, závislý na vlastnostech kapaliny a teplotě. Piva skladovaná v klidu mají proto nejmenší náklonnost ke gushingu a tato schopnost je výrazně ovlivněna transportem piva, který náchylnost zvyšuje.

Piva z různých pivovarů i různé druhy piv z jednoho pivovaru mají rozdílnou náchylnost ke gushingu. Riziko výskytu gushingu lze odhadnout již z chování piva před stočením. Náchylnost ke gushingu neurčují jenom povaha nukleačních částic a složení piva, ale také technologické faktory pivovaru, např. i způsob stáčení, dosycování piv a jejich pohyb během filtrace a stáčení. Pasterace např. může zvýšením teploty a uvolněním povrchu částic od plynů tuto náchylnost snížit. Důležitý je i vliv transportu piva a jeho skladování před otevřením láhve.

Stanovení úniku oxidu uhličitého ze stočeného piva je vhodným ukazatelem pravděpodobnosti výskytu gushingu. Pro předpověď výskytu gushingu je možné použít všech popsaných způsobů měření samovolného úniku CO<sub>2</sub> z piva, včetně stanovení obsahu zbytkového CO<sub>2</sub> u piva ponechaného po delší dobu (např. přes noc) v otevřené láhvi. Jednotlivé partie piva se mohou podrobit gushingovému „šokování“, podobně jako se podrobují teplotnímu šokování pro předpověď koloidní stability.

#### LITERATURA / REFERENCES

- Amaha, M., Kitabatake, K., 1981: Gushing in beer. In: *Brewing Science*. Ed. J.R.A. Pollock, Academic Press London: 457–489. ISBN 978-0125610025.
- Bamforth, C. W., 2009: *Beer: A quality perspective*. Academic Press, Elsevier. San Diego, USA, London. ISBN 978-0-12-669201-3.
- Běláková, S., Benešová, K., Mikulíková, R., Svoboda, Z., 2012: Faktory ovlivňující gushing. *Kvasny Prum.* 58(3): 62–65.
- Brož, A., Košin, P., Šavel, J.: Practical tools for brewers' against gushing. EBC BSG meeting 6th–7th septemeber, Carlsberg research center, Copenhagen 2012.
- 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: CO<sub>2</sub>-hydrophobin structures acting as nanobombs in beer. Part 1: A critical review of hypotheses and mechanisms. *BrewingScience* 63(3/4): 54–61.
- Draeger, M., 1996: Physical observation on the subject of gushing. *Brauwelt Int.*, 14(4): 363–367.
- 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.
- Christian, M., Titze, J., Ilberg, V., Jacob, F., 2011: Novel perspectives in gushing analysis: A review. *J. Inst. Brew.* 117(3): 295–313.

is significantly longer than the time of their release. The process of gas transfer can be significantly accelerated in the presence of other gases besides CO<sub>2</sub>. Kinetics of transfer of CO<sub>2</sub> from a liquid to a gaseous phase can be described by the kinetic equation expressing the course difference between the partial pressure of CO<sub>2</sub> dissolved in the liquid and gas pressure in the surrounding atmosphere.

Speed of the process can be described using the mass transfer coefficient value, which depends on the liquid properties and the temperature. Beer stored in rest has the low tendency to gushing, which is increased by the transport of beer.

Beer from different breweries and different kinds of beers from one brewery had different tendency to gushing. The risk of gushing can be predicted from the behavior of beer before bottling. Tendency to gushing is determined not only by the nature of the nucleation particles and the composition of the beer, but also the technological factors, such as the way of the carbonation and beer stirring during filtration and bottling. Pasteurization may release bubbles from the surface of particles by increasing temperature and lower the tendency to gushing. The influence of beer transport and storage before opening the bottle is also of great importance.

The determination of the escape rate of carbon dioxide from bottled beer could serve as a good indicator of the probability of gushing occurrence. All the methods measuring the escape rate of CO<sub>2</sub> from the beer can be used, including the determination of residual CO<sub>2</sub> in beer standing for a longer period of time (e.g. overnight) in an open bottle. Each batch of beer can be subjected to “gushing forced test”, similar to colloidal forcing test for the prediction of colloidal stability.

- 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.
- Pellaud, J., 2002: Gushing: state of the art. *Cerevisia* 27(4):189–205.
- Poštulková, M., Vitoušová, K., Novák, P., Fiala, J., Růžička, M., Brányik, T., 2013: Historie a nové trendy v oblasti výzkumu přepěňování piva. *Kvasny Prum.* 59(10–11): 317–320.
- Rath, F., 2009: Gushing in 2008 – trialing the „Modified Carlsberg test“. *Brauwelt Intern.* 27(1): 26–29.
- Shokribousjein, Z., Deckers, S.M., Gebruers, K., Lorgouiloux, A., Baggermann, 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., Košin, P., Brož, A., 2013: Samovolný únik oxidu uhličitého z piva a gushing. *Kvasny Prum.* 59(2): 34–41.
- Šavel, J., Košin, P., Brož, A., 2014: Inicie úniku oxidu uhličitého z piva a gushing. *Kvasny Prum.* 60(2): 122–130.
- Winkelmann, L., Hinzmann, E., 2009: The gushing puzzle – parts are still missing. *Brauwelt Int.*, 27(1): 13–15.
- Zepf, M., Geiger, E., 2001: Gushing problems caused by calcium oxalate (2), *Brauwelt Int.* 19(5): 420–425.

*Do redakce došlo / Manuscript received: 10. 3. 2014  
Přijato k publikování / Accepted for publication: 5. 5. 2014*

## PIVOVARSKÝ KALENDÁŘ 2014

cena 200 Kč včetně DPH

## CHMELAŘSKÁ ROČENKA 2014

cena 200 Kč včetně DPH

Objednávky: Irena Boudová, boudova@beerresearch.cz, tel. 224 900 146  
Množstevní slevy na obě ročenky