

**VÝZKUM KONCENTRACE ROZPUŠTĚNÉHO KYSLÍKU V PIVU
(POROVNÁNÍ MEZI PET A SKLENĚNOU LÁHVÍ)
THE RESEARCH OF THE CONCENTRATION OF DISSOLVED OXYGEN IN BEER
(COMPARISON BETWEEN THE PET AND THE GLASS BOTTLES)**

*O. Suchý¹, L. Chládek¹, P. Vaculík¹, J. Malaťák¹, J. Bradna²
¹ČZU v Praze, ²VÚZT, v. v. i., Praha*

Abstract

The purpose (aim) of this research is to identify and analyse the concentration of dissolved oxygen in beer both plastic and glass bottles with clip closure; as well as beer oxygen saturation (%-sat) and the percentage volume of oxygen (%-vol), depending on the specific time and type of filling and capping procedure. The analysis is based on measured values. The total number of samples is 5 units each of PET and glass bottles with clip-locks. Samples are measured at a standard temperature of 10°C and regular atmospheric pressure of $P_0 = 101.22$ kPa. The specified values are statistically evaluated and recommendations for the further operation of a small brewery are prepared. The measurements are done on unfiltered, unpasteurized small volume brewery yeast lager. Yearly production is approximately 1.000 hl. The single-phase process of beer production is used. The process of fermentation takes place in a CCT (cylindro-conical tank). In this brewery, the carbon dioxide does not collect during the main fermentation process. The difference in the concentration of dissolved oxygen in the PET bottles and the glass bottles becomes more significant with the time increase.

The measurement results show greater amount of dissolved oxygen in the PET bottles than in the glass bottles in a longer time period. Part of the oxygen dissolved in the water is a result of the air diffusion occurring mainly at the beer surface. The measured results prove the same initial increase of dissolved oxygen in both types of bottle, the other part of the oxygen in the beverage gets through the walls of the PET bottle. The result of the research suggests that due to the filling of beer used in this brewery, the glass bottles with a clamp closure should be used rather than the PET bottles.

Keywords: beer, glass container, PET container, dissolved oxygen

ÚVOD

Obsah kyslíku je jeden z faktorů, který ovlivňuje kvalitu nápoje po napuštění do láhve. Kvalita výrobků může být značně ovlivněna pronikáním kyslíku do láhve a naopak únikem oxidu uhličitého z láhve. Stanovení koncentrace rozpuštěného kyslíku (O_2) hraje důležitou úlohu v různých stádiích výroby piva. Přestože pivovary a nápojový průmysl využívají stále lepší plastové láhve jakožto obaly pro své výrobky, jsou pouze přesné, stabilní a rychlé měřicí postupy pro stanovení obsahu kyslíku v pivu, vhodné pro použití v pivovarských provozech.

Vyloučení kontaktu piva s kyslíkem je naprosto nezbytné. Při stáčení piva se proto v pivovarech používá čistý CO_2 , N_2 či jejich kombinace v poměru 1:1 jako inertní plyn.

Kromě měření fyzikálních parametrů (například stálosti rozměrů nebo udržení vnitřního tlaku) je věnována zvláštní pozornost míře propustnosti obalů. Podle použití vnější nebo vnitřní povrchové úpravy (jedno nebo vícevrstvé) a podle množství O_2 Scavengeru, vykazují PET láhve rozdílné bariérové vlastnosti pro propustnost kyslíku.

Obvyklý postup měření propustnosti kyslíku Mocon (Modern Control Company) „Ox-Tran“ se používá jako standard propustnosti kyslíku pro obalové fólie nebo prázdné obaly. Na každém měřicím přístroji mohou být paralelně zkoušeny pouze dvě láhve, a proto je kapacita zkoušení velmi malá. Kombinace nasazení více měřicích jednotek vede k vyšším nákladům. Přitom získané údaje u prázdných obalů nevypovídají o

prostupu kyslíku u plněných láhví (např. je-li nápoj sycený oxidem uhličitým). Ke zjištění skladovatelnosti nápoje se proto doporučuje provést zkoušky láhví za reálných podmínek (Miller, 2007).

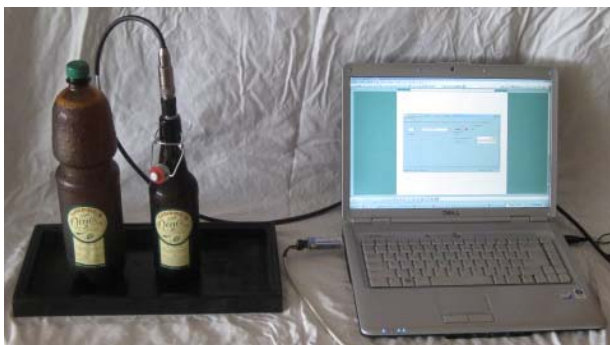
Obvyklé metody pro stanovení rozpuštěného kyslíku (RK) jsou relativně časově náročné a zpravidla i málo přesné. Proti tomu nová optická metoda může i při nízkých měřených hodnotách obsahu O_2 dosáhnout velice přesných a stabilních výsledků měření za kratší čas. Tradiční metody měření obsahu rozpuštěného kyslíku, využívané v nápojovém průmyslu, používají elektrochemické analytické principy s použitím Clarkova nebo jiných obdobných senzorů. Metoda elektrochemického stanovení obsahu O_2 je metodou amperometrickou, využívající měření proudu, který je generován v průběhu redukčně-oxidační reakce (Verkoelen, 2007).

Optická metoda stanovení RK umožňuje v pivovarském průmyslu a v průmyslu zabývajícím se výrobou sycených nápojů nanejvýš přesné a stabilní měření RK. Tím lze kvalitu a chuťovou stabilitu výrobků podstatně zlepšit. Tento způsob je jednak naprosto přesný a navíc vzhledem k rychlé době odezvy (reakční době) také efektivnější než konvenční elektrochemické metody stanovení RK. Skutečnost, že se optické přístroje také vyznačují nízkými provozními náklady a nízkými náklady na kalibraci, činí změnu a přechod na nový způsob stanovení RK ještě atraktivnějším. Pivovary a provozy s výrobou sycených nápojů jsou schopny redukovat hodnotu RK na velmi nízkou úroveň tak, že koncový produkt jej obsahuje jen

nepatrné množství. Stanovení O₂ optickou metodou se vyznačuje velmi přesnými výsledky měření zvláště při nízkém obsahu kyslíku. V porovnání s obvyklými metodami, při kterých trvá nejméně 3 minuty, než se získá stabilní měřená hodnota, je optická metoda v průměru třikrát rychlejší. Tímto postupem lze tedy nejen minimalizovat pracovní čas a náklady, ale také ztráty nápoje (Huber, et al. 2006).

MATERIÁL A METODY

V tomto případě je měření provedeno sondou Visiferm DO 120 celkem na deseti vzorcích, tj. na pěti PET láhvích a na pěti skleněných láhvích s pákovým uzávěrem. Láhve jsou naplněny nefiltrovaným a nepasterizovaným světlým ležákem z minipivovaru s výstavem 1000 hl piva za rok. Nápoj je stočen z CKT a uzavřen do láhví na ruční plniče a uzavírače minipivovaru. Měření trvá vždy po dobu šesti dnů a každý den jsou odečteny hodnoty z osobního počítače, ke kterému je připojena sonda Visiferm DO 120 pomocí USB rozhraní.



Obr. 1: Stanovování koncentrace rozpuštěného kyslíku v nápoji

Postup stanovování koncentrace rozpuštěného kyslíku v pivo pomocí sondy Visiferm DO 120, je podrobně popsán v následujících čtrnácti bodech:

- 1) odběr reprezentativního vzorku nápoje (piva);
- 2) standardní uzavření láhve se vzorkem nápoje (piva);
- 3) propojení sondy Visiferm s osobním počítačem;
- 4) zapnutí příslušného softwaru v osobním počítači;
- 5) nastavení softwaru pro měření;
- 6) otevření láhve se vzorkem nápoje (piva);
- 7) ponoření sondy do láhve;
- 8) ustálení měřených hodnot na osobním počítači;
- 9) odečtení ustálených hodnot na osobním počítači;
- 10) kontrola – v průběhu měření je nezbytné kontrolovat a klepáním o stěnu láhve odstraňovat zachycené bublinky vzduchu na sondě (bublinky mohou negativně ovlivnit měření);
- 11) vyndání sondy z láhve;
- 12) sanitace sondy;
- 13) ukončení měření;

- 14) statistické vyhodnocení naměřených hodnot a jejich grafické znázornění.

Pokud hladina kyslíku v hodnoceném pivu nepřekročí 0,1 ppm, neprojeví se pasterační příchut'. Pasterační příchut' může být již znatelná v pivu s obsahem kyslíku 0,15 až 0,20 ppm.

Z provedeného měření vyplývá, že vysoký obsah kyslíku v obou typech zkoumaných láhví mohl být způsoben těmito faktory:

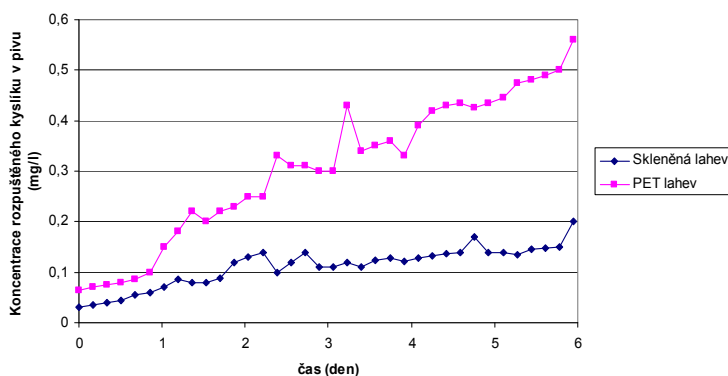
- plnění láhví probíhalo za přístupu vzduchu;
- čas od naplnění po uzavření láhve byl poměrně dlouhý;
- zařízení nebylo vybaveno tzv. vypěňovacím mechanismem;
- při měření bylo nutno vzít v úvahu také spotřebu kyslíku samotným pivem.

Dále je patrný rozdíl mezi hodnotami rozpuštěného kyslíku v PET lahvi a lahvi skleněné, což je způsobeno pronikáním kyslíku přímo skrz stěnu PET láhve do nápoje.

Pokud by se změnilы podmínky plnění, respektive konstrukce plniče, lze předpokládat, že naměřené hodnoty rozpuštěného kyslíku v pivu by byly jiné.

VÝSLEDKY

Během měření se údaje z prvního dne shodují, s postupem času však naměřené hodnoty vykazují zvětšující se rozdíly mezi skleněnými láhvemi a PET láhvemi.

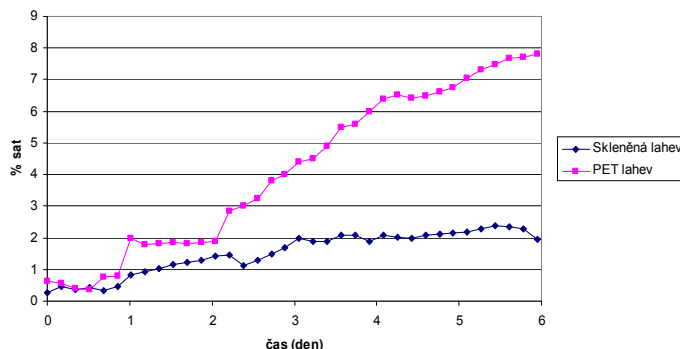


Obr. 2: Koncentrace rozpuštěného kyslíku v nápoji

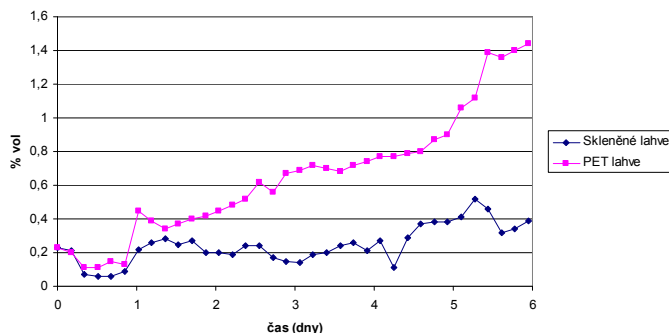
Stanovení množství kyslíku nebo vzduchu nezbytného pro kvašení může být obtížné. Příliš málo rozpuštěného kyslíku vede k nízkému a lepkavému kvašení, špatné příchuti, špatné funkci kvasnic a nízké produkci alkoholu. (3)

Naopak příliš mnoho kyslíku způsobuje rychlé kvašení, zapříčínující nadměrný růst kvasinek a vysokou produkci esteru, což vyvolává ovocnou chuť nápoje (Huber, et al. 2006).

Pro zhodnocení výsledných koncentrací rozpuštěného kyslíku v pivu, procentuálního nasycení piva kyslíkem (%-sat) a procentuálního objemu kyslíku (%-vol) v závislosti na použité lahvi při teplotě 10°C a



Obr. 3: Nasycení nápoje kyslíkem



Obr. 4: Procentuální objem kyslíku

za normálního atmosférického tlaku, jsou použity základní metody testování hypotéz – jednovýběrové testy, F–test a t–test. Při výběrovém testu je hladina významnosti stanovena na 0,025 při t–rozdělení.

Výsledné hodnoty testu významnosti rozdílu výběrového průměru a předpokládané střední hodnoty, jsou uvedeny v tabulce 1.

Tab. 1: Testování výsledných parametrů – jednovýběrový test

	Skleněné láhve			Plastové láhve		
	Koncentrace rozpuštěného kyslíku	Nasycení nápoje kyslíkem (%-sat)	Procentuální objem kyslíku (%-vol)	Koncentrace rozpuštěného kyslíku	Nasycení nápoje kyslíkem (%-sat)	Procentuální objem kyslíku (%-vol)
Průměrná hodnota	0,111	1,526	0,246	0,306	4,124	0,653
Směrodatná odchylka S	0,04	0,67	0,11	0,142	2,54	0,37
	Nulovou hypotézu zamítáme na hladině významnosti 0,025	Nulovou hypotézu zamítáme na hladině významnosti 0,025	Nulovou hypotézu zamítáme na hladině významnosti 0,025	Nulovou hypotézu zamítáme na hladině významnosti 0,025	Nulovou hypotézu zamítáme na hladině významnosti 0,025	Nulovou hypotézu zamítáme na hladině významnosti 0,025

F–test pro porovnání významnosti rozdílů dvou výběrových rozptylů je použit pro srovnání naměřených hodnot ve vzorcích nápoje mezi skleněnou láhví a PET láhví. Nulová hypotéza je proto definována na rovnost rozptylů naměřených údajů v závislosti na použité lahvi. Zvolená hodnota významnosti při F–rozdělení je 0,01.

Na základě uskutečněného F–testu a přijetí alternativní hypotézy je proveden t–test pro ověření

alternativní hypotézy rovnosti rozptylů. Zvolená hladina významnosti je 0,01. Výsledné hodnoty F–testu a t–testu jsou uvedeny v tabulce 2.

Na základě provedené analýzy lze konstatovat, že nejvýznamnější statistické změny se uskutečnily ve vzorcích PET láhve a dále výsledky ukázaly významný rozdíl mezi obsahem rozpuštěného kyslíku v pivo skladovaném v PET lahvi a lahvi skleněné.

Tab. 2: Testování výsledných parametrů: F–test a t–test

	Lahev skleněná a PET
F–test pro koncentraci rozpuštěného kyslíku	Nulová hypotéza $H_0: \sigma_1 = \sigma_2$ Nulovou hypotézu zamítáme na hladině významnosti 0,01
t–test pro koncentraci rozpuštěného kyslíku	Nulová hypotéza $H_0: \nu_1 = \nu_2$ Nulovou hypotézu zamítáme na hladině významnosti 0,01
F–test pro nasycení nápoje kyslíkem	Nulová hypotéza $H_0: \sigma_1 = \sigma_2$ Nulovou hypotézu zamítáme na hladině významnosti 0,01
t–test pro nasycení nápoje kyslíkem	Nulová hypotéza $H_0: \nu_1 = \nu_2$ Nulovou hypotézu zamítáme na hladině významnosti 0,01
F–test pro procentuální objem kyslíku	Nulová hypotéza $H_0: \sigma_1 = \sigma_2$ Nulovou hypotézu zamítáme na hladině významnosti 0,01
t–test pro procentuální objem kyslíku	Nulová hypotéza $H_0: \nu_1 = \nu_2$ Nulovou hypotézu zamítáme na hladině významnosti 0,01

DISKUSE A ZÁVĚR

Velké pivovary v dnešní době investují značné částky do zařízení, která omezují kontakt piva s kyslíkem. Spíše než přidáváním antioxidantů do piva se pivovary věnují kvalitě lahvárenských plniců a jejich konstrukcí. Právě v plnicích zařízeních může docházet ke kontaktu piva s kyslíkem, avšak vhodnou konstrukcí plniče, lze tomuto jevu zabránit. Minipivovary si však zpravidla nemohou dovolit investovat nemalé částky na koupi a provoz plnicího zařízení, proto se musí nepasterizované a nefiltrované pivo stočené z minipivovarů spotřebovat v poměrně krátké době.

Standardní PET materiál bez dostatečných bariérových vlastností není vhodnou volbou z hlediska propustnosti plynů. Dochází u něj k pronikání kyslíku do láhve z okolního prostředí (vzduchu), zatímco se oxid uhličitý z nápoje ztrácí, tj. migruje ven přímo přes stěnu láhve. Při použití polyethylentereftalátu by kontakt s kyslíkem významně snížil dobu použitelnosti nápoje. Propustnost PET láhví je přibližně 0,05 až 0,70 cm³ kyslíku za den, a sice v závislosti na tvaru, objemu a bariérových vlastnostech sledované láhve.

Propustnost pro kyslík a oxid uhličitý má svou podstatu již v molekulární struktuře. Aby byla zajištěna dostatečná stabilita chuti, neměla by v průběhu minimální doby trvanlivosti přesáhnout ztráta oxidu uhličitého 10 až 15 %. Pokud jde o kyslík, neměl by přírůstek během doby trvanlivosti přesáhnout 1 ppm. Tento údaj vychází z hodnocení změn chuti během stárnutí piva, které bylo prováděno analytiky Berlínského pivovarnického výzkumného a školícího ústavu (VLB). V některých případech lze již před dosažením této hodnoty zjistit výraznou pachů způsobenou probíhající oxidací. Mnohokrát již bylo prokázáno, že jednovrstvé PET láhve nejsou pro pivo dostatečnou ochranou.

Snížení průniku kyslíku lze docílit nánosem vrstvy materiálu s vysokým bariérovým účinkem, a sice na vnějším nebo vnitřním povrchu jednovrstvých láhví, příp. provedením jedno nebo vícevrstvého nátěru, nebo použitím ochranného materiálu přímo do stěny láhve. Lze tak vyrobit PET láhve, které mohou splnit náročné senzorické požadavky. Optimalizace výroby obalových materiálů v nápojovém průmyslu, je proto předmětem aktuálního zkoumání řady výzkumných institucí (Hvízdalová, 2010).

Výsledky z výše uvedeného měření ukazují, že v hodnocených vzorcích u PET láhve přesáhla koncentrace rozpuštěného kyslíku hranici 0,1 ppm již za jeden den. Je-li pivo nepasterizované a nefiltrované, nemůže se po překročení této hodnoty projevit pasterační příchut', jako to bývá u piv pasterovaných.

Abstrakt:

Cílem výzkumu je stanovit a analyzovat koncentrace rozpuštěného kyslíku v pivu v plastových a skleněných láhvích s pákovým uzávěrem. A dále stanovit nasycení piva kyslíkem (%-sat) a procentuální objem kyslíku (%-vol) v závislosti na čase, při konkrétním typu obalového materiálu, původním obsahu kyslíku v nápoji a způsobu plnění a uzavírání láhví. Analýza je založena na rozboru změřených hodnot. Celkový počet vzorků při měření je 5 kusů PET láhví a 5 kusů skleněných láhví s pákovým uzávěrem. Vzorky jsou vždy měřeny za teploty 10°C a za normálního atmosférického tlaku $P_0 = 101,32$ kPa. Takto stanovené hodnoty jsou statisticky zhodnoceny a je vypracováno doporučení pro další provoz malého pivovaru. Měření je provedeno na kvasnicovém nefiltrovaném a nepasterizovaném ležáku z malého

Nicméně překročení této hodnoty má znatelný vliv na trvanlivost výrobku.

V měřených vzorcích piva uskladněného ve skleněných láhvích byla překročena hranice 0,1 ppm za dva dny. Toto může být způsobeno mnoha faktory, mezi něž patří nevhodná konstrukce plniče, plnění nápoje do láhvi za přístupu vzduchu, prodleva mezi naplněním a uzavřením láhve, pronikání kyslíku skrz stěnu PET láhve, pronikání kyslíku skrz třmenový uzávěr skleněné láhve a nepřítomnost antioxidantů v pivu.

Kvalitu nápojů v průběhu skladování ovlivňuje řada faktorů: obal (bariérové vlastnosti polyethylentereftalátu, tloušťka stěny, hmotnost přeformy, poměr povrch/objem láhve, proces smršťování, povrstvení), plnění (uzávěr, hrdlo, druh nápoje, tlak v láhvi) a prostředí (světlo, teplota skladování a vlhkost vzduchu) (Hvízdalová, 2010).

Nové výzkumy zaměřené na snižování koncentrace rozpuštěného kyslíku v pivu, směřují k návrhu dokonalejších plnicích zařízení a zároveň k dokonalejším PET láhvím, které zabraňují migraci kyslíku a oxidu uhličitého skrz stěnu láhve. Vědecké studie reagují na celosvětově rozšířený požadavek na snižování zátěže životního prostředí, snižování spotřeby energií při provozu plnicího zařízení a snižování spotřeby energií a materiálů při výrobě PET láhví.

PODĚKOVÁNÍ

Článek byl zpracován na základě výsledků řešeného projektu grantové agentury na TF ČZU v Praze 31170/1313/3105 s názvem: „Analýza lahvárenských linek“.

LITERATURA

- MULLER, K.: Oxygen permeability of plastic bottles for oxygen sensitive beverages, *Brewing science*, May / June 2007, pp 74-84
- VERKOELLEN, F.: Nová revoluční metoda měření rozpuštěného kyslíku pro nápojový průmysl, *Kvasný průmysl*, 53/2007, 80 – 81s.
- HUBER, Ch., NGUYEN, T.-A., KRAUSE, CH., HUMELE, H. AND STANGELMAYER, A.: Oxygen Ingress Measurement into PET Bottles using Optical-Chemical Sensor Technology, *Monatsschrift fur brauwissenschaft*, december 2006
- HVÍZDALOVÁ, I.: PET obaly pro nápoje. [online]. Vydáno 13.5.2010. [cit. 2010-05-13]. Dostupné z: <http://www.agronavigator.cz/UserFiles/File/Hvizdalo/PETweb-min.pdf>

pivovaru, jehož výstav je přibližně 1 000 hl/rok. V tomto pivovaru je používán jednofázový postup výroby piva, což znamená, že postup kvašení a dokvašování probíhá v jedné nádobě CKT, tj. cylindrokónickém tanku. V průběhu hlavního kvašení se nejímá oxid uhličitý.

V průběhu skladování vyrobeného piva se zvětšuje rozdíl v koncentraci rozpuštěného kyslíku mezi PET láhvi a skleněnou láhví. Výsledky měření potvrdily dlouhodobý předpoklad, že v PET lahvi je s přibývajícím časem větší množství rozpuštěného kyslíku než v lahvi skleněné opatřené pákovým uzávěrem.

Z výsledků měření vyplývá, že zpočátku koncentrace rozpuštěného kyslíku v obou typech obalů roste téměř stejně, avšak následně se kyslík dostává do nápoje lépe skrze stěnu PET láhve, nežli láhve skleněné. Pro distribuci piva v uvedeném minipivovaru by se tedy měly používat skleněné láhve s pákovým uzávěrem ve větší míře, než láhve vyrobené z PET.

Klíčová slova: pivo, skleněný obal, PET obal, rozpuštěný kyslík

Kontaktní adresa:

Ing. Ondřej Suchý

doc. Ing. Ladislav Chládek, CSc.

Ing. Petr Vaculík, Ph.D.

doc. Ing. Jan Malat'ák, Ph.D.

Česká zemědělská univerzita v Praze

Kamýcká 129, 165 21 Praha 6 – Suchdol

tel.: 775 695 499

e-mail: suchy@tf.czu.cz

e-mail: chladekl@tf.czu.cz

e-mail: vaculik@tf.czu.cz

e-mail: malatak@tf.czu.cz

Ing. Jiří Bradna, Ph.D.

Výzkumný ústav zemědělské techniky, v.v.i.

Drnovská 507, 161 01 Praha 6

tel.: 233 022 473

e-mail: jiri.bradna@vuzt.cz

Recenzovali: Ing. P. Miláček, Ph.D., Ing. M. Aron