

WIESŁAW WZOREK, HANNA HABEROWA, PAWEŁ JĘDRYSIAK

## ZASTOSOWANIE CHITOZANU W KOMBINACJI Z INNYMI PREPARATAMI DO STABILIZACJI PIWA JASNEGO

### Streszczenie

Prowadzono badania mające na celu określenie możliwości zastosowania chitozanu w kombinacji z powszechnie używanymi do stabilizacji piwa stabilizatorami. Stosowano chitozan niskolepki dodatkowo rozdrobniony, chitozan płukany wodą, „aktywowany” pirosiarczynem potasu, Polyclar R, Stabifix Super oraz kombinacje chitozanu z Polyclarem lub Stabifixem.

Stwierdzono, że chitozan płukany wodą nieznacznie zmniejszał kwasowość piwa, natomiast chitozan „aktywowany” pirosiarczynem potasu takich zmian nie wywoływał. Zastosowanie chitozanu w kombinacji z obniżonymi dawkami Polyclaru lub Stabifixu dawało efekt stabilizacyjny zbliżony do normalnych dawek tych preparatów. Dodatek chitozanu nie powodował zmian w składzie pierwiastków alkalicznych piwa. Zastosowanie chitozanu w kombinacji z tradycyjnymi preparatami używanymi do stabilizacji piwa może przyczynić się do zmniejszenia kosztów produkcji.

### Wstęp

Na rynku silnej konkurencji producentów, istotnym problemem jest otrzymanie produktów wysokiej jakości, które w stosunkowo długim okresie zachowują stabilne cechy fizyczne, chemiczne i sensoryczne.

W przypadku piwa, ważnym wyróżnikiem trwałości jest m. in. klarowność. O stabilności piwa świadczy czas jaki upływa od napełnienia opakowań jednostkowych, do powstania dostrzegalnego zmętnienia lub osadu w określonej temperaturze [7]. Polska Norma [16] przewiduje, że piwo filtrowane powinno wykazywać całkowitą klarowność bez zmętnień i osadów, a w jednostkach EBC mętność nie może być wyższa niż 1,5 jednostki. Trwałość piwa pasteryzowanego nie powinna być niższa niż 30 dni.

Właściwie prowadzony proces produkcji pozwala na otrzymanie piwa o stabilności koloidalnej wynoszącej około 6 tygodni. Przy zastosowaniu umiarkowanej stabili-

zacji i dostosowaniu parametrów procesu do jakości surowca, trwałość może zostać wydłużona do 3–4 miesięcy, natomiast stabilizacja koloidalna oraz sterylność rozlew mogą dać produkt o trwałości 6–12 miesięcy [13].

Zmiany smaku i zapachu piwa rozlanego do butelek spowodowane są starzeniem się koloidów oraz obecnością tlenu. Na intensywność procesów starzenia wpływa skład piwa, głównie polifenoli i stopień rozkładu białek. Negatywny wpływ wywierają również związki karbonylowe powstające w wyniku utlenienia wyższych kwasów tłuszczowych, a także zawartość żelaza i miedzi jako katalizatorów procesów utleniania [8].

Powstawanie zmętnień trwałych jest stymulowane reakcjami utleniania i redukcji. W pierwszej fazie dochodzi do procesu polimeryzacji garbników. Utworzone polimery o dużej masie cząsteczkowej tworzą za pomocą mostków wodorowych połączenia z białkami. Związki białkowo-garbnikowe mają dużą zdolność wytrącania się [11, 13]. Według Narzissa [13], zmętnienia trwałe zawierają 40–75% substancji białkowych, 17–55% polifenoli oraz 3–13% polisacharydów. Przyczyną powstawania zimnych zmętnień są głównie białka z grupy  $\beta$ -globulin oraz obecność tlenu. Kontakt  $\beta$ -globuliny z tlenem prowadzi do przejścia grup sulfhydrylowych w disiarczki, tworzące dwukrotnie większe cząsteczki. Powstawaniu zmętnień oksydacyjnych można zapobiec przez dodatek związków redukujących, np. kwasu askorbinowego w dawce 2–5 g/100 dm<sup>3</sup>.

W procesie tworzenia zmętnień uczestniczą również  $\beta$ -glukany [4, 13]. Analiza zimnych osadów wykazała, że 20–30% ich masy stanowią węglowodany, a ich część  $\beta$ -glukany.

Jako preparaty usuwające frakcję białkową zmętnień piwa stosuje się m.in. różne żele lub zole krzemionkowe. Cząsteczka żelu krzemionkowego ma kształt kulisty i charakteryzuje się dużą porowatością i bardzo dużą powierzchnią rozwinięcia. Adsorpcja białek jest wynikiem tworzenia się mostków między grupami aminowymi białek, a grupami silanowymi żeli krzemionkowych. Średnica porów jest tak dobrana, aby wychwycić substancje białkowe o masie 40000–50000. Żele krzemionkowe spotykane w handlu mają średnicę cząstek 9–20  $\mu\text{m}$  [15]. Najprostszy i najczęściej stosowany sposób polega na dozowaniu żelu wraz z ziemią okrzemkową podczas filtracji piwa.

Spośród preparatów usuwających frakcję polifenolową zmętnień najbardziej popularnym jest poliwinylpolipirrolidon (PVPP). Dozowany podczas filtracji działa adsorpcyjnie na aktywne frakcje polifenoli, powodując zmniejszenie ich ilości o 50–70% [14], przy czym dodatek ten może powodować obniżenie szybkości filtracji [20].

Pewne nadzieje na zastosowanie do stabilizacji piwa wiązane są z chitozanem, który jest naturalnym polimerem częściowo zdeacylowanej chityny.

Chityna jest liniowym polimerem 2-acetylo-2-amino-2-dezoksy-D-glukozy [6]. Większość spotykanej na rynku chityny otrzymywana jest podczas przemysłowego

przetwórstwa krewetek, krabów i kryła arktycznego [19, 23]. Wiodącym w kraju ośrodkiem badań nad chityną i chitozanem jest Morski Instytut Rybacki w Gdyni. Obecnie dostępne są liczne opracowania monograficzne na temat budowy, występowania, właściwości i zastosowania chityny oraz jej pochodnych [12, 19].

Chitozan w zależności od lepkości występuje jako niskolepki –  $< 200$  cP, średniolepki –  $200-800$  cP i wysokolepki –  $> 800$  cP.

Knorr [9] wymienia trzy podstawowe kierunki wykorzystania chitozanu w przemyśle spożywczym: jako czynnik flokulacyjny, dodatek do pasz i produktów żywnościowych oraz jako nowy polimer do tworzenia kompleksów o całkowicie nowych właściwościach. Edgar [6] podaje, że chitozan jest szczególnie efektywny w procesie koagulacji białek z odpadów przemysłu spożywczego, a Chavasi i Torres [5] donoszą o próbach stosowania chitozanu przez niektórych europejskich producentów do klarowania piwa i wina.

Komorowska-Rycerz i Sieliwanowicz [10] stwierdzili, że niektóre pochodne chitozanu adsorbują z piwa metale ciężkie oraz 30–40% polifenoli. Wzorek i wsp. [25] wykazali nieznaczne obniżanie zawartości polifenoli i białek oraz jednocześnie niekorzystny wzrost pH piwa podczas stabilizacji chitozanem.

Celem pracy było zbadanie możliwości wykorzystania chitozanu w kombinacji z innymi preparatami do stabilizacji koloidalnej piwa jasnego.

Badano również wpływ płukania chitozanu wodą i „aktywacji” za pomocą  $\text{SO}_2$ , na zawartość metali alkalicznych.

### **Materiały i metody badań**

W doświadczeniach stosowano przemysłowe piwo jasne o ekstrakcie brzeczki  $12,5^\circ\text{Blg}$ , po ok. 30 dniach leżakowania oraz chitozan niskolepki wyprodukowany w Morskim Instytucie Rybackim w Gdyni. Do stabilizacji użyto również przemysłowych preparatów Policlar R firmy ISP i Stabifix Super firmy Stabifix Brauerei Technik.

Chitozan poddawano rozdrabnianiu (10 min) w młynku udarowym (1500 obr./min.), następnie kilkakrotnie płukano wodą redestylowaną. Stosowano także chitozan w postaci „aktywowanej” przez 24 h w wodzie redestylowanej, o temperaturze pokojowej, z dodatkiem pirosiarczynu potasu ( $1 \text{ g/dm}^3$ ).

Piwo z tanku leżakowego zadawano kwasem askorbinowym ( $0,05 \text{ g/dm}^3$ ), filtrowano przez ziemię okrzemkową Hyflo SuperCel, a następnie dodawano stabilizatory. Warianty doświadczenia w odniesieniu do  $1 \text{ dm}^3$ : próba kontrolna, chitozan  $1 \text{ g}$ , chitozan  $1 \text{ g}$  płukany wodą, chitozan  $1 \text{ g}$  „aktywowany”  $\text{SO}_2$ , Polyclar  $0,5 \text{ g}$ , Polyclar  $0,5 \text{ g}$  + chitozan  $1 \text{ g}$ , Polyclar  $0,25 \text{ g}$  + chitozan  $1 \text{ g}$ , Stabifix  $0,5 \text{ g}$ , Stabifix  $0,5 \text{ g}$  + chitozan  $1 \text{ g}$ , Stabifix  $0,25 \text{ g}$  + chitozan  $1 \text{ g}$ . Obrabiane piwo poddawano natychmiast filtracji przez płytę AF-70 firmy Filtrox.

Oznaczenia podstawowe przeprowadzano zgodnie z powszechnie stosowaną metodyką [17]. Zawartość polifenoli określano metodą kolymetryczną [17], barwę w fotokolorymetrze Momcolor, zawartość dekstryn metodą wg EBC [2], metale alkaliczne oznaczano metodą absorpcji atomowej oraz wartość goryczy według PN [17]. Wykonano także termiczny test forsujący zgodnie z EBC [2] oraz test na objętość osadu z dodatkiem odczynnika molibdenowego [24].

Zrealizowano łącznie 4 odrębne serie doświadczeń. Obliczenia statystyczne przeprowadzono metodą wieloczynnikowej analizy wariancji LSD (przy poziomie istotności 0,05), a najmniejszą istotną różnicę (NIR) obliczono według Tukey'a jako HSD (Honestly Significant Differences) [22]. Jeśli poziom istotności przekraczał wartość 0,05 ograniczano się do jego podania, nie wyliczając wartości NIR.

## Wyniki i dyskusja

Pomimo pobierania do doświadczeń tego samego gatunku piwa, ale z różnych okresów produkcji, zawartość azotu była zróżnicowana i wynosiła 582–919 mg/dm<sup>3</sup>, a zawartość polifenoli zawierała się w przedziale 95–110 mg/dm<sup>3</sup>.

Dopuszczalne wartości pH i kwasowości miareczkowej określone są w normie, ponieważ mają istotny wpływ na stabilność koloidów piwa. Zmiana poziomu pH powoduje zwykle zachwianie stabilności koloidalnej, a jeśli wartość pH zbliża się do punktu izoelektrycznego białek, obserwuje się ich ułatwione wypadanie z piwa.

Wyniki pomiaru pH przedstawiono w tab. 1. W przypadku piwa stabilizowanego Polyclarem, Stabifixem oraz tzw. aktywowanym chitozanem nie nastąpiły wyraźne zmiany pH w stosunku do próby kontrolnej. W pozostałych próbkach (z dodatkiem chitozanu) wzrost pH był również niewielki i wynosił średnio ok. 0,3 jednostki przy wartości NIR 0,13.

Wzorek i wsp. [25] stosowali do stabilizacji piwa chitozan nierozdrobniony i stwierdzili wzrost poziomu pH maksymalnie o jedną jednostkę, przy czym czas trwania stabilizacji wynosił 2 doby. Natomiast Wzorek i wsp. [26] w późniejszych badaniach (stabilizacja piwa w ciągu 2 h chitozanem dodatkowo rozdrobnionym) wykazali wzrost wartości pH o 0,15–0,4 jednostki.

W celu zminimalizowania wpływu chitozanu na wartość pH, w omawianych obecnie doświadczeniach skrócono czas trwania stabilizacji do wymieszania środka z piwem i filtracji, co miało w przybliżeniu odpowiadać dodatkowi stabilizatora podczas filtracji.

Zmiany kwasowości miareczkowej piwa po zastosowaniu środków stabilizujących przedstawiono w tab. 1. Największe obniżenie kwasowości miareczkowej obserwowano w przypadku stabilizacji chitozanem, w tym również podczas klarowań kombinowanych (o ok. 0,2–0,3 cm<sup>3</sup> 1 m NaOH/100 cm<sup>3</sup> piwa). W przypadku zastosowania do stabilizacji chitozanu „aktywowanego”, kwasowość miareczkowa obniżyła się tylko

Tabela 1

Wpływ zastosowanych dodatków na wybrane składniki piwa (średnia z 4 serii).  
Effect of applied additions on selected components of beer (means of 4 trials).

| Oznaczenie<br>Determination  | Próba kontrolna<br>Control sample | Chitozan<br>Chitosan<br>1 g | Chitozan płukany<br>Washed chitosan<br>1 g | Chitozan aktywowany<br>Activated chitosan<br>1 g | Polyclar 0,5 g | Polyclar + chitozan 0,5 g + 1 g | Polyclar + chitozan 0,25 g + 1 g | Stabifix 0,5 g | Stabifix + chitozan 0,5 g + 1 g | Stabifix + chitozan 0,25 g + 1 g | Tukey HSD /NIR/ |
|--|-----------------------------------|-----------------------------|--|--|----------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------|---------------------------------|----------------------------------|-----------------|
| Kwasowość ogólna<br>Total acidity<br>cm <sup>3</sup> 1 m 100 cm <sup>3</sup> | 2,50                              | 2,18                        | 2,30                                       | 2,43   | 2,49           | 2,22                            | 2,25                             | 2,46           | 2,28                            | 2,27                             | 0,13            |
| pH   | 4,30                              | 4,65                        | 4,63                                       | 4,35   | 4,30           | 4,65                            | 4,60                             | 4,33           | 4,70                            | 4,65                             | 0,13            |
| Dekstryny<br>Dextrins<br>g/dm <sup>3</sup>                                   | 22,9                              | 20,6                        | 20,0                                       | 20,1   | 21,3           | 18,5                            | 19,4                             | 21,4           | 20,5                            | 21,1                             | 1,81            |
| Stab. koloid.<br>Colloidal stability<br>cm <sup>3</sup>                      | 1,0                               | 1,5                         | 1,5  | 1,5  | 1,5            | 1,5                             | 1,5                              | 1,75           | 2,0                             | 1,63                             | 0,58            |
| Potencjał redox<br>Redox potential<br>mV                                     | 151                               | 128                         | 129  | 132  | 121            | 117                             | 114                              | 120            | 118                             | 120                              | 18,7            |
| Wartość goryczy<br>Bitter units  | 21,2                              | 16,9                        | 17,9                                       | 20,8   | 17,4           | 18,2                            | 17,6                             | 21,5           | 21,6                            | 21,0                             | 2,6             |
| Jasność barwy<br>Brightness<br>Y   | 16,4                              | 16,4                        | 16,7                                       | 18,0   | 17,0           | 17,1                            | 17,2                             | 17,0           | 17,0                            | 16,9                             | 1,18            |

o 0,1 cm<sup>3</sup> 1 m NaOH/100 cm<sup>3</sup> piwa, przy wartości NIR 0,13. Nie stwierdzono istotnego wpływu Stabifixu i Polyclaru na kwasowość miareczkową piwa.

Doniesienia literaturowe podają, że chitozan podwyższa pH i obniża kwasowość miareczkową soku jabłkowego, marchwiowego i piwa [1, 3, 25]. Wzorek i wsp. [26] wykazali, że przyczyną zmian wartości pH i kwasowości miareczkowej piwa może być wprowadzanie przez ten preparat jonów alkalicznych, pozostałych po demineralizacji chitozanu.

Zastosowanie do stabilizacji chitozanu, kilkakrotnie płukanego wodą redestylowaną, tylko w niewielkim stopniu osłabiło jego niekorzystny wpływ na pH i kwasowość miareczkową piwa. Może to świadczyć o obecności w chitozanie reaktywnych grup zasadowych.

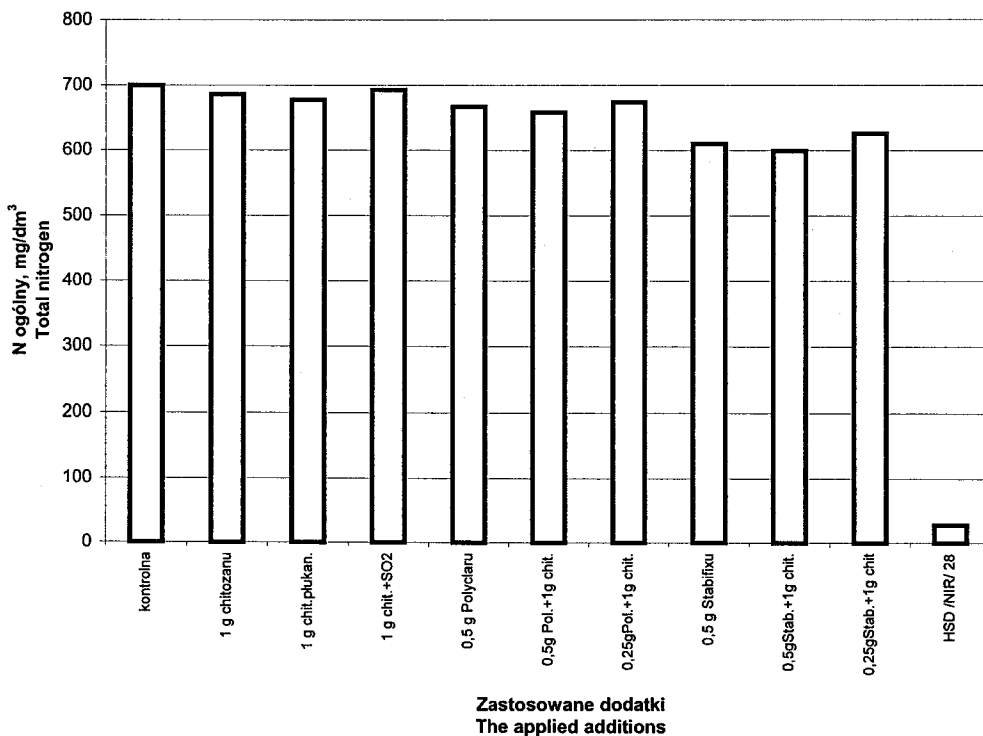
Najmniejsze zmiany pH i kwasowości miareczkowej występowały w próbkach stabilizowanych chitozaniem „aktywowanym” pirosiarczynem potasu. Wyrwykowe badanie piwa kontrolnego i obrabianego chitozaniem, na zawartość SO<sub>2</sub>, wykazywało tylko minimalne, statystycznie nieistotne różnice. Polskie ustawodawstwo dopuszcza obecność SO<sub>2</sub> w piwie, w ilości nie przekraczającej 20 mg/dm<sup>3</sup>. Może on pochodzić z chmielu i działalności drożdży. Obowiązujące przepisy nie przewidują dodatku SO<sub>2</sub> do piwa, natomiast w niektórych krajach Europy, dodatek tego składnika w celu podwyższenia redukcyjności jest akceptowany [11].

O zdolnościach stabilizacyjnych poszczególnych preparatów świadczy m. in. ilość zaadsorbowanych substancji białkowych i polifenoli, ponieważ część tych frakcji stanowi główny składnik zmętnień i osadów. Wykazują one tendencję do łączenia się i tworzenia nierozpuszczalnego zmętnienia nie tylko podczas leżakowania, ale także po filtracji. Wymienione zmętnienia mogą występować także po ochłodzeniu piwa przed konsumpcją lub po dłuższym jego przechowywaniu [8].

Wpływ stosowanych stabilizatorów na zawartość azotu ogólnego w piwie przedstawiono na rys. 1. Istotne różnice stwierdzono w przypadkach zastosowania stabilizatorów przemysłowych oraz ich kombinacji z chitozaniem. Największe obniżenie zawartości azotu ogółem wykazano w przypadku zastosowania Stabifixu (0,5 g/dm<sup>3</sup>) w kombinacji z chitozaniem. Przed obróbką zawartość azotu wynosiła średnio 700 mg/dm<sup>3</sup>, a w wyniku stabilizacji uległa obniżeniu do 599 mg/dm<sup>3</sup> przy wartości NIR 28 mg/dm<sup>3</sup>. Obróbka kombinowana Stabifiksem (0,25 g/dm<sup>3</sup>) oraz chitozaniem spowodowała obniżenie tego składnika średnio do 626 mg/dm<sup>3</sup>. Dodatek do piwa PVPP oraz kombinacji tego środka z chitozaniem spowodował mniejsze ubytki związków azotowych.

Oznaczenie zawartości polifenoli w stabilizowanym piwie wykazało, że chitozan przyczynia się do istotniejszego zmniejszenia zawartości polifenoli niż białek (rys. 2). Największą aktywność w stosunku do polifenoli wykazał Polyclar w dawce 0,5 g/dm<sup>3</sup>, w połączeniu z chitozaniem. Nieco słabsze właściwości w tym zakresie wykazywał sam

Polyclar oraz Polyclar w dawce  $0,25 \text{ g/dm}^3$  w kombinacji z chitozaniem. Należy zaznaczyć, że dawka Polyclaru R zalecana przez producenta wynosi  $1,5 \text{ g/dm}^3$  [18]. Stabilizacja kombinowana może być interesująca ze względów ekonomicznych. Słabsze właściwości w tym zakresie wykazywał Stabifix (również w kombinacji z chitozaniem).

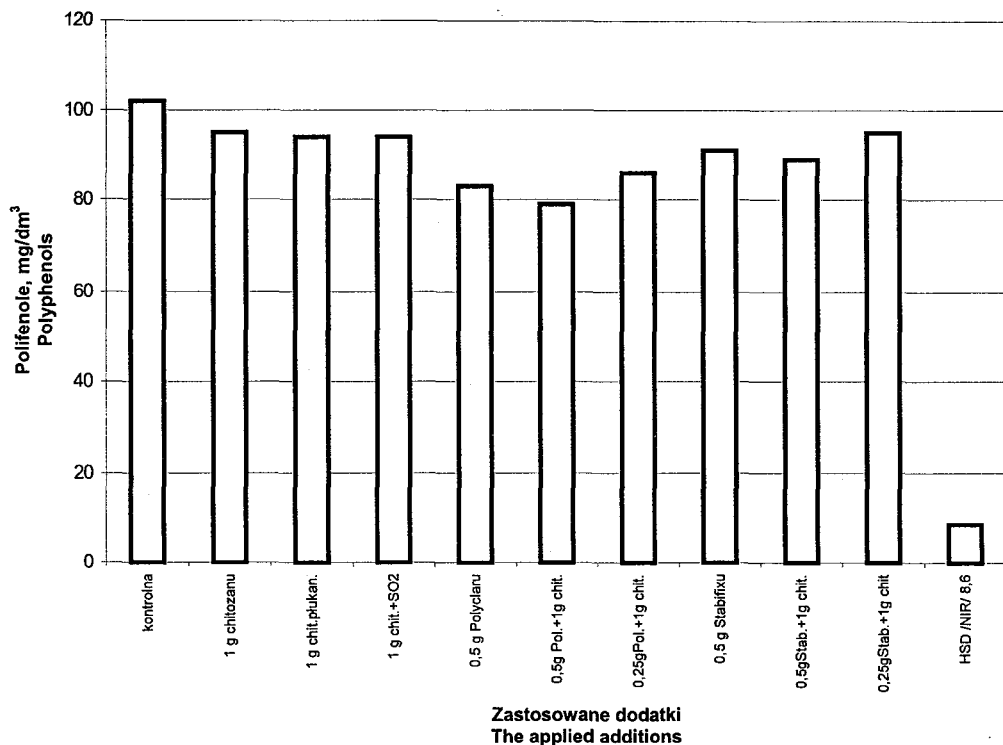


Rys. 1. Wpływ stosowanych dodatków na zawartość azotu ogólnego w piwie (średnia z 4 serii).

Fig. 1. Effect of applicated additions on total nitrogen in beer (means of 4 trials).

Do oceny stabilności koloidalnej stosuje się wiele testów imitujących zmiany zachodzące w piwie podczas przechowywania. W doświadczeniach zastosowano termiczny test forsujący, a jego wyniki przedstawiono na rys. 3. Najlepszy efekt stabilizacyjny uzyskano po zastosowaniu Polyclaru w dawce  $0,5 \text{ g/dm}^3$  w kombinacji z chitozaniem. Wartość zmętnienia wyrażona w stopniach NTU wynosiła średnio 10,3 i była mniejsza od zmętnienia próbki kontrolnej o  $40,4^\circ$ . Podobne wyniki uzyskano stabilizując piwo chitozaniem „aktywowanym” pirosiarczynem potasu oraz Polyclarem ( $0,25 \text{ g/dm}^3$ ) w kombinacji z chitozaniem, przy czym ten ostatni wynik zasługuje na podkreślenie. Wprawdzie  $\text{SO}_2$  jest silnym reduktorem, jednak oznaczenie potencjału oksydoredukcyjnego piwa nie wykazało zwiększenia redukcyjności układu (tab. 1).

Zastosowanie do stabilizacji Stabifixu, również w kombinacji z chitozaniem, spowodowało zmniejszenie zmętnienia o ok. 25–27°NTU.



Rys. 2. Wpływ stosowanych dodatków na zawartość polifenoli w piwie (średnia z 4 serii).

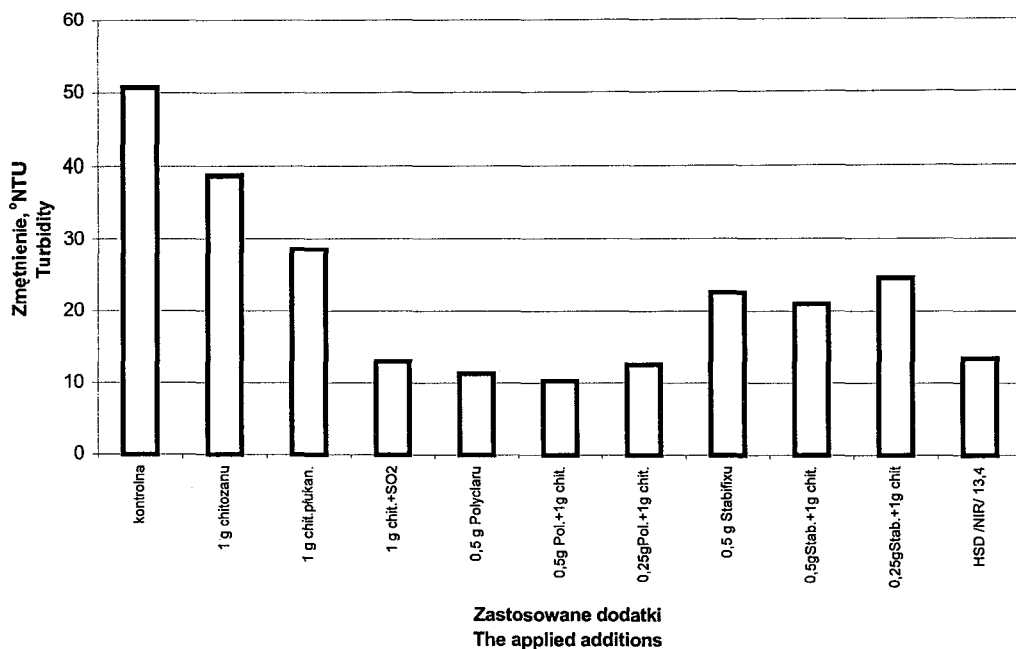
Fig. 2. Effect of applied additions on polyphenols content in beer (means of 4 trials).

Oprócz testu forsującego przeprowadzano również test z odczynnikiem molibdenowym, w którym w formie osadu wytrącają się związki reagujące z kwasem molibdenofosforowym (głównie białka). We wszystkich seriach najmniej osadu wytrąciło się piwa stabilizowanego Stabifixem w dawce 0,5 g/dm<sup>3</sup>, w kombinacji z chitozaniem (rys. 4). Objętość osadu obniżyła się o ponad 40%. Spadek objętości osadu o ok. 20% zaobserwowano również w próbkach stabilizowanych wyłącznie chitozaniem, przy czym preparat ten po płukaniu wodą, a także chitozan z dodatkiem pirosiarczynu potasu, spowodowały większe ubytki osadu.

Wzorek i wsp. [26] uzyskiwali zmniejszenie objętości osadu o ok. 30%, stosując chitozan w dawce 5 g/dm<sup>3</sup> lub Polyclar w dawce 1,5 g/dm<sup>3</sup>. Dawka chitozanu 2 g/dm<sup>3</sup> powodowała zmniejszenie objętości osadu w omawianym teście o ok. 20%.



Innym zastosowanym przez nas testem był wskaźnik stabilności koloidalnej z siarczanem(VI) amonu (tab. 1). Test ten pozwala w przybliżeniu na określenie reaktywności frakcji białkowych i ich podatności na wytrącanie z układu koloidalnego piwa. Istotną różnicę w tym teście [poprawę stabilności piwa] w stosunku do próby kontrolnej zaobserwowano w przypadku próbek z dodatkiem Stabifixu, przy czym największą różnicę powodował dodatek tego preparatu w dawce 0,5 g/dm<sup>3</sup> w kombinacji z chitozanem (tab. 1).



Rys. 3. Wpływ stosowanych dodatków na zmętnienie w teście forsującym (średnia z 3 serii).

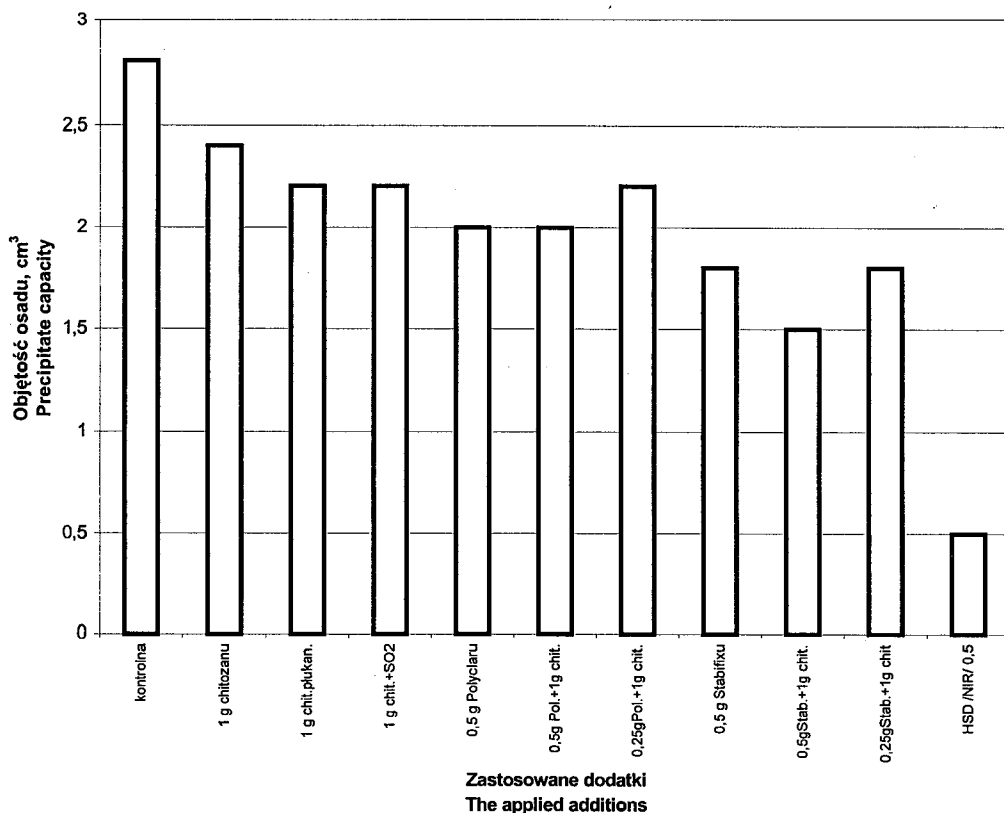
Fig. 3. Effect of applied additions on turbidity of force test (means of 3 trials).

Potencjał oksydoredukcyjny oznaczany w piwie wykazał we wszystkich przypadkach istotne statystycznie tendencje spadkowe (tab. 1), co oznacza wzrost redukowalności piwa. Potencjał ten obniżył się najbardziej w przypadku próbek stabilizowanych Polyclarem, w kombinacji z chitozanem. Kuchciak i Krajnak [11] podają, że w przypadku wyższej redukowalności piwa frakcje białkowo-garbnikowe nie są już tak reaktywne i trudniej podlegają utlenieniu.

Adsorpcyjne działanie chitozanu w stosunku do dekstryn zostało już opisane w literaturze specjalistycznej [9]. Stabilizacja z udziałem chitozanu ma pozytywny wpływ na stabilność koloidalną piwa. Inne badania udowodniły, że szczególnie niepo-

żądane spośród wielocukrów są  $\beta$ -glukany, będące produktami rozkładu hemiceluloz [4]. Ich zawartość może stanowić do 15% zmętnień [13].

Chitozan płukany oraz chitozan „aktywowany” pirosiarczynem potasu, wykazywały nieco wyższe powinowactwo do dekstryn niż Polyclar i Stabifix (tab. 1). Ilość zaadsorbowanych dekstryn wynosiła ok. 10–20% w stosunku do prób kontrolnych. Najlepszy efekt uzyskano stosując Polyclar w dawce 0,5 g/dm<sup>3</sup> w kombinacji z chitozanem (obniżenie zawartości dekstryn o 15–25%). Niższe dawki Polyclaru w połączeniu z chitozanem spowodowały również obniżenie zawartości tego składnika średnio o ok. 15%.



Rys. 4. Wpływ stosowanych dodatków na objętość osadu w teście molibdenowym (średnia z 4 serii).

Fig. 4. Effect of applied additions on precipitate capacity of molybdenum test (means of 4 trials).

Stosowane środki stabilizacyjne w niewielkim stopniu wpłynęły na zmianę barwy piwa, przy czym w publikacji zamieszcza się tylko wyniki pomiaru jasności (Y) piwa (tab. 1). Jedynie chitozan „aktywowany” pirosiarczynem potasu spowodował niewielkie rozjaśnienie barwy. Pozostałe różnice mieszczą się w granicach błęd.

Tabela 2

Wpływ stosowanych dodatków na zawartość metali alkalicznych w piwie (średnia z 3 serii).  
 Effect of applied additions on alkaline metals content in beer (means of 3 trials).

| Oznaczone metale<br>Determined metals<br>mg/dm <sup>3</sup> | Próba kontrolna<br>Control sample | Chitozan<br>Chitosan<br>1 g | Chitozan płukany<br>Washed chitosan<br>1 g | Chitozan aktywowany<br>Activated chitosan<br>1 g | Polyclar<br>0,5 g | Polyclar + chitozan<br>0,5 + 1 g | Polyclar + chitozozan<br>0,25 + 1 g | Stabifix<br>0,5 g | Stabifix + chitozozan<br>0,5 + 1 g | Stabifix + chitozan<br>0,25 g+1g | Tukey<br>HSD<br>/NIR/ | PJ   |
|---|-----------------------------------|-----------------------------|--|--|-------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------|------------------------------------|----------------------------------|-----------------------|------|
| Na  | 88                                | 97                          | 98   | 94   | 82                | 85                               | 82                                  | 82                | 83                                 | 113                              | -                     | 0,09 |
| K   | 346                               | 330                         | 336  | 300  | 347               | 313                              | 342                                 | 350               | 333                                | 329                              | -                     | 0,23 |
| Mg  | 75                                | 71                          | 70   | 70   | 73                | 71                               | 76                                  | 75                | 71                                 | 74                               | -                     | 0,53 |
| Ca  | 6,1                               | 7,0                         | 6,0  | 5,3  | 5,3               | 7,0                              | 6,5                                 | 8,4               | 2,8                                | 12,1                             | -                     | 0,46 |

Bogusławski i wsp. [3] badając klarowność soku jabłkowego obrabianego chitozanem obserwowali niewielkie jego rozjaśnienie. Natomiast Soto-Perlata i wsp. [21] oraz Ana i Knorr [1] stwierdzali zmianę barwy soku jabłkowego obrabianego chitozanem.

W wyniku zastosowania środków stabilizacyjnych stwierdzono również obniżanie się wartości goryczy piwa (tab. 1). Po zastosowaniu chitozanu wartość goryczy zmniejszyła się o ok. 15–20% w odniesieniu do próby kontrolnej. Podobnie zachowywały się próbki stabilizowane Polyclarem oraz Polyclarem w kombinacji z chitozanem. Pozostałe różnice znajdowały się w granicach błędu statystycznego. Przy stosowaniu chitozanu należałoby to brać pod uwagę przy ustalaniu dawki chmielu w procesie chmielenia brzeczki.

W wyniku obróbki chitozanem stwierdzano wzrost wartości pH i obniżanie się kwasowości ogólnej, dlatego też postanowiono zbadać zawartość wybranych pierwiastków w piwie. Zastosowane dawki chitozanu nie wpłynęły w istotnym stopniu na zawartość metali alkalicznych (tab. 2). Jednak obserwowano wspomniane wyżej zmiany kwasowości, co może sugerować, że chitozan wiąże niektóre związki o charakterze kwaśnym, zawarte w piwie.

Wzorek i wsp. [26] stosując do dwugodzinnej stabilizacji piwa 5 g/dm<sup>3</sup> chitozanu stwierdzali wzrost zawartości wapnia o ok. 50%. Wzorek i wsp. [25] we wcześniejszych doświadczeniach przetrzymywali piwo z chitozanem przez 2 doby. W niniejszej pracy zastosowano natychmiastową filtrację piwa po dodaniu środka stabilizującego, uzyskując podobną skuteczność jak przy dłuższym czasie kontaktu, przy czym stabilizacja chitozanem nie przyczyniła się do wzrostu zawartości metali alkalicznych (oznaczanych) w piwie.

## Podsumowanie

Chitozan płukany wodą w mniejszym stopniu zmieniał kwasowość piwa niż chitozan niepłukany, a ponadto wykazywał wyższą aktywność adsorpcyjną. Zastosowanie do stabilizacji chitozanu „aktywowanego” pirosiarczynem potasu (dodatek do wody płuczającej w ilości 1 g/dm<sup>3</sup>) pozwoliło na uniknięcie jego wpływu na kwasowość piwa. Chitozan może ewentualnie znaleźć zastosowanie do stabilizacji piwa jako dodatek do obniżonych, w stosunku do zalecanych przez producentów, dawek PVPP lub Stabifixu, jednak należy liczyć się z niewielkimi zmianami pH i kwasowości ogólnej. Zastosowanie w tym przypadku chitozanu „aktywowanego” pirosiarczynem potasu prawdopodobnie pozwoliłoby uniknąć zmian kwasowości [takich wariantów nie badano]. W wyniku stosowania chitozanu nie stwierdzano istotnych zmian w zawartości pierwiastków alkalicznych. Zastosowanie chitozanu w kombinacji z tradycyjnymi preparatami używanymi do stabilizacji piwa może przyczynić się do zmniejszenia kosztów produkcji.

## LITERATURA

- [1] Ana G., Knorr D.: Effects of chitosan on yield and composition data of carrot and apple juice. *J. Food Sci.*, **53**, (6), 1988, 1707.
- [2] Analitica EBC, Brautechnische analysen-methoden. Selbstverlag der MEBAK Freising, 1993.
- [3] Bogusławski S., Bunzeit M., Knorr D.: Effects of chitosan treatment of clarity and microbial counts of apple juice. *Lebensm. Technol.*, **41**, 1990, 42.
- [4] Brudzyński A.: Rola  $\beta$ -glukanu w produkcji piwa. *Przem. Ferm. Owoc. Warz.*, **37**, (3), 1993, 8.
- [5] Chavasit V., Torres A.: Chitosan. *Biotechnology Progress*, **6**, 1990.
- [6] Edgar S.: Polymers from the sea chitin and chitosan. *Food Sci.*, **60**, (11), 1988, 72.
- [7] Hlaváček F., Lhotský A.: Piwowarstwo. Tłumaczenie z czeskiego. WNT. Warszawa, 1969.
- [8] Kądzelski F.: Stabilność piwa w nowych warunkach. *Przem. Ferm. Owoc. Warz.*, **38**, (1), 1994, 15.
- [9] Knorr D.: Use of chitonous polimer in food. *Food Technol.*, **38**, (1), 1984, 85.
- [10] Komorowska-Rycerz A., Sieliwanowicz B.: Wykorzystanie właściwości sorpcyjnych pochodnych chityny. Referat na XXIV Sesji Naukowej KTiChŻ PAN, Wrocław, 1993.
- [11] Kuchciak T., Krajniak D.: Tlen i powietrze w wybranych piwach krajowych. *Przem. Ferm. Owoc. Warz.*, **38**, (11), 1994, 15.
- [12] Muzarelli P., Tomasetti M., Ilari P.: Depolymerization of chitosan with the aid of popain. *Enzyme and Microb. Technol.*, **16**, (2), 1994, 110.
- [13] Narziss L.: Abriss der Bier-brauerei. Ferdinand Enke Verlag. Stuttgart, 1986.
- [14] Narziss L., Reicheneder E.: Derzeitiger Kenntnisstand der Bierstabilisierung. *Brauwelt*, **117**, (28), 1977, 918.
- [15] Niemsch K.: Using silica sol to enhance beer filtration. *Brewing Distilling Internat.*, **22**, (6), 1991, 12.
- [16] PN-A-79098. Piwo.
- [17] PN-74/A-79093. Piwo. Pobieranie próbek i metody badań.
- [18] Prospekty firmy ISP (International Specialty Products), 1992.
- [19] Seng J. M.: Chitine, chitosane et derives: de houvelks perspectives pour l'industrie. *Biofutur*, **10**, 1988, 40.
- [20] Smith A.: Automated PVPP filtration at Samuel Webster. *Brewing Distilling Internat.*, **16**, (3), 1986, 25.
- [21] Soto-Perlata N. V., Mueller H., Knorr D.: Effects of chitosan treatment on the clarity and color of apple juice. *J. Food Sci.*, **54**, (2), 1989, 495.
- [22] Statgraphics Plus, komputerowy program statystyczny.
- [23] Wojtasz-Pająk A.: Ocena przydatności pancerzy krewetek, krabów oraz płytek mątw do produkcji chityny i jej pochodnych. III Sympozjum Chityna/Chitozan. Morski Instytut Rybacki, Gdynia, 1992.
- [24] Wzorek W.: Wpływ temperatury składowania i transportu win gronowych na stabilność białkową i krystaliczną. Sprawozdanie z pracy naukowo-badawczej dla CPWI Warszawa, Wydział Technologii Żywności SGGW, 1975.
- [25] Wzorek W., Haberowa H., Brudzyński A., Kwiatkowska J.: Próby zastosowania chitozanu do stabilizacji koloidalnej piwa jasnego. *Przem. Spoż.*, w druku.
- [26] Wzorek W., Haberowa H., Płonka A.: Własności stabilizacyjne chitozanu w porównaniu do wybranych preparatów stosowanych do stabilizacji piwa. *Przem. Ferment. Owoc. Warz.*, w druku.

## THE USE OF CHITOSAN IN COMBINATION WITH OTHER MIXTURES FOR STABILIZATION OF THE LAGER BEER

### S u m m a r y

The objective of the research was to analyze the possibility of application the chitosan in combination with other commonly used beer stabilizers. The following kinds of chitosan have been used during the analysis: low-viscous chitosan additionally powdered, water rinsed chitosan, activated with kalium pyrosulfite, Polyclar R, Stabifix Super and combinations of chitosan with Polyclare and Stabifix.

The water rinsed chitosan has slightly decreased acidity of the beer, activated chitosan has not produced such a result. The use of chitosan in combination with limited dosages of Polyclar and Stabifix has given the stabilization effect similar to standard dosages of these mixtures. Adding of chitosan has not changed the composition of alkaline elements of beer.

Application of chitosan in combination with traditionally used mixtures may reduce the costs of production of beer. ☒