



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 237 667

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 15 02 83
(21) PV 1023-83

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.

C 12 H 1/04

(40) Zveřejněno 14 02 85
(45) Vydáno 01 06 87

(75)
Autor vynálezu

BASAŘOVÁ GABRIELA prof.ing.DrSc., PRAHA,
KUBÁNEK VLADIMÍR doc.ing.CSc., KRALUPY NAD VLTAVOU,
VERUOVIC BUDIMÍR ing. CSc.,
KRÁLÍČEK JAROSLAV prof.ing. DrSc.,
ŠKACH JOSEF ing., PRAHA,
CIMBUREK ZDENĚK, KRALUPY NAD VLTAVOU

(54)

Způsob stabilizace koloidních a senzorických vlastností
nápojů obsahujících organické složky, zejména piva,
vína a ovocných nápojů

Podstata vynálezu spočívá v tom, že se na nápoj působí po dobu 1 až 80 minut při teplotě -2 až 80°C sorbentem na bázi blokového kopolymeru polyetylenoxidu a poly-6-kaprolaktamu v práškové porézní formě, s obsahem 1 až 40 hmot. % polyetylenoxidových jednotek, o měrném povrchu od 0,1 do 80 m^2/g , s výhodou o středním poloměru póru od 1 do 600 nm, objemu póru od 0,1 do 2,5 ml/g a pórozitě od 1 do 60 %.

Vynález se týká způsobu stabilizace koloidních a senzoric-
kých vlastností nápojů obsahujících organické látky způsobující
vznik zákalů a sedimentů, zejména piva, vína a ovocných nápojů.

Jedním ze základních požadavků u nápojů je jejich optická
a senzorická stabilita po celou požadovanou dobu, tj. od doby
výroby až po dobu spotřeby nápoje; například pivo ztrácí svůj
původní vzhled, tj. čírost, resp. optickou čistotu, tím, že se
v něm začínají objevovat zákaly, způsobené vylučováním koloidních
látek, je nestabilní, kazí se a je nepoužitelné. Při tomto pro-
cesu se obvykle nejedná jen o změnu vzhledu nápoje, ale často i
o znehodnocení jeho senzoric-
kých, resp. chuťových vlastností. Spotřebitel hodnotí zpravidla nápoj již při nákupu tím, že kon-
troluje vizuálně jeho optickou čistotu, resp. čírost. Optická
čistota nápoje je tedy považována za jednu z jeho důležitých
vlastností. Zakalený nápoj je pro spotřebitele nepřijatelný.
Z těchto důvodů je důležité, aby si nápoj tuto vlastnost, tj.
čírost, zachoval až do spotřeby, tj. po dobu záruční lhůty.

Řada nápojů, jako pivo, víno a ovocné nápoje obsahuje v men-
ší či větší míře, podle druhu, určité množství látek, obvykle
koloidní povahy, jako jsou polyfenoly, polysacharidy, polypepti-
dy a pod., které podléhají řadě reakcí, zejména v čerstvě přípra-
veném produktu za vzniku nerozpustných složek, které se projevu-
jí ve formě zákalů nebo sedimentů. Vznik těchto zákalů, resp.
průběh reakcí, které způsobují jejich vznik, je urychlován pří-
tomností kyslíku, některých kovových iontů, teplotou, světlem a
jinými vlivy, kterým je obvykle nápoj vystaven po stáčení do
lahví. Z uvedených důvodů je velmi obtížné zajistit, aby u hoto-
vého nápoje byly dodržovány, resp. zajištěny takové podmínky,
při kterých by uvedené reakce neprobíhaly, zejména při dopravě,

skladování a nakonec i při prodeji. Průběh reakcí způsobujících vznik koloidních zákalů v nápoji, je závislý na době od stáčení do jeho spotřeby.

Eliminace vzniku zákalů v nápoji, resp. potlačení průběhu uvedených reakcí se dosud provádí v podstatě dvěma způsoby. První způsob spočívá v uchovávání nápoje za takových podmínek, při kterých by nedocházelo k průběhu reakcí, které způsobují vznik zákalů a sedimentů. Z praktického hlediska je tento způsob nereálný. Druhý způsob spočívá v tom, že se při stáčení z nápoje odstraní látka nebo látky, které způsobují tyto zákal, aniž by se narušily senzorické a jiné požadované vlastnosti nápoje, jako jsou např. barva, pěna a pod. K provedení druhého způsobu koloidní stabilizace nápoje existuje v současné době řada stabilizačních přípravků. Stabilizační přípravky jsou obvykle práškové látky porézní struktury, které se v nápoji naprosto nerozpouštějí a jsou organického nebo anorganického původu. Mechanismus jejich účinku spočívá v tom, že při kontaktu s nápojem zachycují tyto látky resp. stabilizátory na svém povrchu, resp. sorbují látky, které způsobují později zákal a sedimenty, ale v procesu stáčení nápoje jsou v něm rozpustné a nejsou přitom nositeli jeho žádaných vlastností. Nejčastěji používanými anorganickými stabilizátory nápojů jsou křemičité xero- a hydrogely, bentonity, různé druhy hlinek aj. Nevýhodou anorganických stabilizátorů resp. sorbentů je jejich nízká účinnost a v důsledku toho je nutno pracovat s větším množstvím těchto sorbentů. Některé z nich, jako např. bentonity, způsobují senzorickou změnu nápoje tím, že dostává zemitou příchut a navíc ještě snižují některé jeho vlastnosti, například pěnivost piva.

Mnohem účinnější stabilizátory proti koloidním zákalům nápojů jsou přípravky na bázi polymerů nebo kopolymerů v práškové porézní formě, např. zesíťovaný polyvinylpyrolidon. Tento známý způsob je dale zdokonalen podle předkládaného vynálezu.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že se na nápoj působí po dobu 1 až 180 minut při teplotě -2 až 80°C práškovým porézním polymerním sorbentem na bázi blokového kopolymeru polyetylen-

oxidu a poly-6-kaprolaktamu o měrném povrchu od 0,1 do 80 m²/g. Obsah polyetylenových jednotek resp. bloku ve výchozím kopolymeru pro přípravu sorbentu podle vynálezu se s výhodou pohybuje od 1 do 40 hmot. %. Střední poloměr pórů je od 1 do 66 nm, objem pórů od 0,1 do 2,5 ml/g a pórozita od 1 do 60 %. Blokovaný kopolymer polyetylenoxid - polykaprolaktam se připravuje aktivovanou aniontovou polymerací 6-kaprolaktamu za přítomnosti ω , ω -diaminopolyetylenoxidu o molekulové hmotnosti 100 až 10 000, při teplotě 140 až 240°C.

Přínos předkládaného vynálezu spočívá ve větší účinnosti procesu stabilizace a v použití stabilizátorů, resp. sorbentů, výhodných i z ekonomického hlediska.

Práškový porézní polymerní sorbent pro koloidní stabilizaci nápojů se vyrábí rozpuštěním blokového kopolymeru polyetylenoxid-polykaprolaktamu v tavném rozpouštědle. Roztok se nechá ztuhnout a tuhá hmota se rozeemele a tavné rozpouštědlo vyextrahuje extrakčním činidlem, ve kterém se tavné rozpouštědlo dokonale rozpouští, zatímco kopolymer se v extrakčním činidle nerozpouští, ani nebotná.

Práškový polymerní sorbent pro účely koloidní stabilizace nápojů podle předkládaného vynálezu se vyrábí pouze změnou fyzikální struktury blokového kopolymeru, takže neobsahuje nežádoucí složky, jako jsou zbytky monomerů, zbytky katalyzátorů apod., které by měly negativní vliv na látky obsažené v nápoji, nebo složky, které by se v něm rozpouštěly.

Aplikace práškového polymerního porézního sorbentu při stabilizaci nápoje podle vynálezu se provádí statickým nebo dynamickým způsobem, tj. přidáním stabilizátoru do nápoje, např. do káďe a po zamíchání a jeho sedimentaci následuje filtrace a/nebo propouštění nápoje kolonou naplněnou stabilizátorem. S výhodou se však dá polymerní sorbent resp. stabilizátor aplikovat naplavovací technikou, kde se kontinuálně přidává do proudu nápoje potřebné množství polymerního stabilizátoru.

Snížení obsahu polyfenolových látek v nápoji, tj. látek, které způsobují obvykle vznik zákalu, se řídí množstvím práškového sorbentu a v závislosti na jeho texturních vlastnostech a složení blokového kopolymeru, ze kterého byl sorbent připraven podle předkládaného vynálezu. Potřebné množství polymerního sorbentu závisí dále na druhu nápoje a pohybuje se od 5 do 200 g na 100 l nápoje. Doba kontaktu polymerního stabilizátoru s nápojem se pohybuje od 1 do 180 minut.

Při dodržení shora uvedených podmínek přípravy stabilizátoru, resp. sorbentu a jeho kontaktu s nápojem se dosahuje oproti známému stavu podstatného zvýšení stabilizačního účinku, jak je uvedeno v následujících příkladech.

Příklad 1

Použitý práškový porézní polymerní sorbent byl připraven z blokového kopolymeru polyetylenoxidu a poly-6-kaprolaktamu, s obsahem polyetylenoxidových jednotek 1 hmot. %, jeho rozpuštěním v 6-kaprolaktamu a dále zpracováno výše popsáním způsobem. Sorbent měl povrch $1,9 \text{ m}^2/\text{g}$, pórozitu 18 %, střední poloměr pórů 238 nm a objem pórů $0,203 \text{ ml/g}$. 2 g tohoto sorbentu byly kontaktovány za stálého míchání s 1 l jablečné šťávy po dobu 30 minut při laboratorní teplotě. Po separaci stabilizátoru byl ve filtrátu stanoven úbytek polyfenolových látek oproti původnímu stavu o 17 hmot. % a anthokyanogenů o 28 hmot. %.

Příklad 2

K sorpci polyfenolových látek byl použit práškový polymerní sorbent připravený na bázi blokového kopolymeru polyetylenoxidu a poly-6-kaprolaktamu s obsahem polyetylenoxidových jednotek 5 hmot. %, o měrném povrchu $2,52 \text{ m}^2/\text{g}$, pórozitě 29 %, středním poloměrem pórů 349 nm a objemu pórů $0,372 \text{ ml/g}$. 2 g tohoto vzorku byly kontaktovány za stálého míchání s 1 l 12% světlého piva při laboratorní teplotě po dobu 30 minut. Po separaci sorbentu byl v čirém pivu stanoven úbytek polyfenolových látek oproti původnímu stavu o 26,0 hmot. % a anthokyanogenů o 42,48 hmot. %.

Příklad 3

237 667

2 g práškového polymerního sorbentu připraveného z blokového kopolymeru polyetylenoxidu a poly-6-kaprolaktamu s obsahem polyetylenoxidových jednotek 10 hmot. %, způsobem popsáním v příkladech 1 a 2 o měrném povrchu $2,56 \text{ m}^2/\text{g}$, pórozitě 39,2 %, středním poloměru pórů 388 nm a objemu pórů $0,564 \text{ ml/g}$ bylo kontaktováno s 1 l 12% světlého piva při laboratorní teplotě po dobu 30 minut. Po separaci sorbentu byl v čirém pivu stanoven úbytek polyfenolových látek oproti původnímu stavu o 31,35 hmot. % a anthokyanogenů o 47,79 hmot. %.

Příklad 4

2 g sorbentu připraveného způsobem uvedeným v příkladech 1 a 2 z blokového kopolymeru s obsahem polyetylenoxidových jednotek 15 hmot. %, o měrném povrchu $3,0 \text{ m}^2/\text{g}$, objemu póru $0,645 \text{ ml/g}$, pórozitě 42,6 % a středním poloměru pórů 430 nm bylo mícháno 30 minut v 1 l bílého vína při laboratorní teplotě. Po separaci sorbentu byl v čirém vínu stanoven úbytek polyfenolových látek oproti původnímu stavu o 40,70 hmot. % a anthokyanogenů o 40,19 hmot. %.

Příklad 5

2 g sorbentu připraveného způsobem uvedeným v příkladech 1 a 2 z blokového kopolymeru obsahující 20 hmot. % polyetylenoxidových jednotek o měrném povrchu $2,9 \text{ m}^2/\text{g}$, objemu pórů $0,632 \text{ ml/g}$, pórozitě 39,3 % a středním poloměru pórů 388 nm bylo mícháno v 1 l světlého 12% piva po dobu 30 minut při laboratorní teplotě. Po oddělení sorbentu byl v čirém pivu stanoven obsah, resp. úbytek polyfenolových látek oproti původnímu stavu o 38,70 hmot. % a anthokyanogenů o 48,60 hmot. %.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

237 667

Způsob stabilizace koloidních a senzorických vlastností nápojů obsahujících organické složky, zejména piva, vína a ovocných nápojů, vyznačující se tím, že se na nápoj působí po dobu 1 až 80 minut při teplotě -2 až 80°C sorbentem na bázi blokového kopolymeru polyetylenoxidu a poly-6-kaprolaktamu v práškové porézní formě, s obsahem 1 až 40 hmot. % polyetylenoxidových jednotek, o měrném povrchu od 0,1 do $80\text{ m}^2/\text{g}$, s výhodou o středním poloměru pórů od 1 do 600 nm, objemu pórů od 0,1 do $2,5\text{ ml/g}$ a pórozitě od 1 do 60 %.