

Obrada vode u pivarstvu

Grüngold, Luka

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:159:397509>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-14**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology](#)



**Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Preddiplomski studij Prehrambena tehnologija**

**Luka Grungold
7108/PT**

OBRADA VODE U PIVARSTVU

ZAVRŠNI RAD

Predmet: Tehnologija vode
Mentor: doc.dr.sc. Josip Ćurko

Zagreb, 2018.

DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Preddiplomski studij Prehrambena tehnologija

Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo
Laboratorij za tehnologiju vode

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

OBRADA VODE U PIVARSTVU

Luka Grungold, 0058207229

Sažetak:

Voda čini najveći volumni udio piva. Poznavanje i podešavanje kemijskog sastava vode je bitno za proizvodnju piva. Poželjni spojevi u vodi tijekom proizvodnje piva su kalcij, magnezij, natrij te kloridi i sulfati. Tip piva koji se proizvodi ovisi i o primijenjenim sirovinama te o odabranim tehnološkim postupcima. Voda se obrađuje jer može sadržavati suspendirane čestice, koloide, mikroorganizme, organske i otopljene tvari. Postupci obrade su filtracija, membranski procesi, ionska izmjena te dodatak oksidacijskih sredstva. Alkaliteta vode u pivarstvu se regulira jer utječe na pH-vrijednost otopine (aktivnost kvasaca). Smanjuje se kuhanjem, razrjeđivanjem, dodatkom baza i kiselina, a povećava dodatkom hidroksida i soli karbonata. Proizvodnja piva napreduje primjenom novijih tehnologija kao što su UV-zračenje, ultrazvuk, hidrodinamička kavitacija i drugi.

Ključne riječi: alkalitet, fermentacija, ionska izmjena, membranski procesi, oksidacijska sredstva

Rad sadrži: 27 stranica, 4 tablica, 5 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku pohranjen u knjižnici Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: doc.dr.sc. Josip Ćurko

Datum obrane: 9. srpnja 2018.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Bachelor thesis

University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
Undergraduate studies Food Technology

Department of Food Engineering
Laboratory for Water Technology

Scientific area: Biotechnical Sciences
Scientific field: Food Technology

WATER TREATMENT IN BREWING

Luka Grungold, 0058207229

Abstract:

Water makes the largest volume of beer. Knowing and adjusting the chemical composition of water is essential for the production of the beer. Preferred water compounds for production of beer are calcium, magnesium, sodium, chlorides and sulphates. The type of produced beer depends on the raw materials used and selected technological processes. Water is processed because it can contain suspended particles, colloids, microorganisms, organic and dissolved substances. Treatment processes include filtration, membrane processes, ion exchange and addition of oxidizing agents. Alkalinity of water in the brewery is regulated because it affects the pH of the solution (yeast activity). Alkalinity can be reduced by cooking, diluting, adding bases and acids and increased by the addition of hydroxide and carbonate salts. Beer production is advancing by applying new technologies such as UV radiation, ultrasound, hydrodynamic cavitation and others.

Keywords: alkalinity, fermentation, ion exchange, membrane processes, oxidation agents

Thesis contains: 27 pages, 4 tables, 5 references

Original in: Croatian

Thesis is in printed and electronic form deposited in the library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor:

Defence date: July 9th 2018

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Izvorišta vode	2
3. Voda u pivarstvu	4
3.1. Opći sastav, svojstva i primjena vode u pivarstvu	4
3.2. Tipizacija piva i razlike u proizvodnji	6
3.3. Utjecaj sastava, pH i alkaliteta vode na završni proizvod	8
4. Procesi obrade vode	11
4.1. Uklanjanje suspendiranih tvari	11
4.2. Uklanjanje željeza i mangana	12
4.3. Uklanjanje koloidnih disperzija i mikroorganizama	15
4.4. Ionska izmjena	16
4.5. Membranski procesi	18
4.6. Podešavanje alkaliteta	20
5. Nedostaci i novi trendovi	23
6. Zaključak	24
7. Literatura	27

1. UVOD

Piva se može definirati kao fermentirani tekući proizvod niskog alkoholnog sadržaja koji se dobiva iz slada žitarica, obično ječmenog (mogu se koristiti i druge žitarice poput pšenice i raži), hmelja, vode i kvasca koji alkoholnim vrenjem pretvara šećer ekstrahiran iz slada u alkohol. U 2014. godini je proizvedeno oko 1,96 milijardi litara piva. Najveći svjetski proizvođači piva su Kina, SAD i Brazil (Albanese i sur., 2016.). Voda čini najveći volumni udio piva (do 90%). To je kapljevina bez boje, okusa i mirisa koja u prirodi nikad ne dolazi u potpuno kemijski čistom stanju zbog moguće prisutnosti tvari iz okoline te svojeg dipolnog karaktera (razlika u elektronegativnosti između atoma kisika i atoma vodika) i trokutaste strukture koje omogućavaju otapanje polarnih tvari (anorganski soli). Prisutnost ili odsutnost tih tvari određuje potrebne tehnološke procese za obradu vode (Mijatović i Matošić, 2015.). U pivarstvu se primjenjuje u procesima hlađenja, zagrijavanja, namakanja žitarica, kuhanja, razrjeđivanje i čišćenja te ju je zato bitno dovesti do točno određenih parametara koji su specifični za pojedine procese proizvodnje. Važnost obrade vode prilikom proizvodnje piva poznata je već od 1878. godine kada je engleski kemičar Charles Vincent osmislio proces u kojem se dodavanjem gipsa i određenih soli poveća ukupna tvrdoća vode u svrhu povećanja kvalitete piva (Palmer i Kaminski, 2013). Daljnjim razvojem tehnologije (membranski procesi, ionska izmjena...) raste i mogućnost podešavanja kemijskog sastava korištene vode tako da proizvodnja određenog tipa piva nije više ograničena sastavom pristupačne vode. Najčešći problemi tijekom proizvodnje piva su štetni spojevi koji su prisutni ili nastaju u vodi, suspendirane čestice, organske tvari, patogeni mikroorganizmi te previsoke ili preniske koncentracije soli. Ovim tekstom će se prikazati karakterističan sastav i tipizacija piva, procesi kojima se voda obrađuje te razlozi njihovog korištenja i primjena u pivarstvu.

2. IZVORIŠTA VODE

Poznavanje kemijskog sastava vode koja se koristi za proizvodnju piva bitno je za procjenu tehnoloških operacija i uređaja potrebnih za proces obrade. Stoga je bitno znati od kuda voda dolazi jer o tome i ovisi fizikalno-kemijske karakteristike. Razumijevanje ciklusa vode u prirodi je bitno radi boljeg poznavanja sastava vode. Ciklus započinje isparavanjem površinskih voda uzrokovano zračenjem Sunca. Isparavanje rezultira nastankom čiste vodene pare (ne sadrži soli) koja se u većim koncentracijama u atmosferi kondenzira u obliku vodenih kapljica koje otapaju ugljikov dioksid i druge plinove iz zraka. Prema Henryevom zakonu topljivost plinova u tekućini ovisi o parcijalnom tlaku para iznad tekućine, tako da se pri višim tlakovima otapa više plinova i obrnuto. Osim toga, neki plinovi kemijski reagiraju sa vodom pa tako otapanjem ugljikovog dioksida nastaje ugljična kiselina koja smanjuje pH vode. Moguće je koristiti padaline kao izvor vode, ali se to ne primjenjuje zbog modernizacije procesa distribucije vode te zato što je taj način nepouzdan, padaline nisu uvijek prisutne, ne sadrže soli, pH previše odskaču (niski pH) od potrebnih te zagađenje zraka sulfatima i nitratima negativno utječe na kvalitetu. Daljnji sastav vode koja se u obliku padalina vratila na površinu razlikujemo ovisno o tome od kuda se crpi (površinske i podzemne) te o tipu reljefa u kojem se nalazi i ljudskom utjecaju. Kod površinskih voda kao što su rijeke, jezera i potoci nailazimo na problem veće zastupljenosti organskih tvari i mikroorganizmima te veći utjecaj čovjeka nego kod podzemnih voda koje se filtriraju prolaskom kroz porozne stijene te su na nepristupačnim mjestima. Sastav podzemnih, ali i površinskih voda uvelike ovisi o tipu reljefa, sastavu, topljivosti i poroznosti tla kroz koje prolazi. Osim što porozne strukture filtriraju organske materijale i mikroorganizme, djelomično se i otapaju što rezultira povećanjem ukupne količine otopljene tvari (Palmer i Kaminski, 2013). Kao primjer najčešćeg utjecaja reljefa na sastav vode u Hrvatskoj se uzima krški teren odnosno krš. Glavne sastavnice krša su kalcijev i magnezijev karbonat koji su najzastupljenije soli otopljene u vodi, a ipak te soli su slabo topljive u vodi pri standardnim uvjetima, ali u prisutnosti ugljikovog dioksida dolazi do reakcije s vodom u kojoj nastaje ugljična kiselina koja utječe na ravnotežu reakcije. U kemijski čistoj vodi pri standardnim uvjetima otapa se samo 13 mg/L kalcijevog karbonata dok se kod iste vode zasićene ugljikovim dioksidom otapa 1890 mg/L. Otapanje kalcijevog karbonata i ugljikovog dioksida u vodi:



U reakciji (1) dolazi do disocijacije kalcijevog karbonata iz stijena na kalcijev i karbonatni ion. Reakcija teče jako sporo jer je kalcijev karbonat slabo topljiv u vodi. Ugljikov dioksid, koji je prisutan u zraku, u reakciji s vodom (2) daje ugljičnu kiselinu koja disocira na hidrogenkarbonatni ion i vodikov ion (3). Hidrogenkarbonat zatim disocira na karbonatni i vodikov ion (4), ali je konstanta te reakcije pomaknuta prema nastajanju hidrogenkarbonata što dovodi do trošenja karbonata iz stijena. Potrošnjom karbonata ravnoteža (1) reakcije se pomiče te dolazi do otapanja kalcijevog karbonata. Reakcija (5) je skupna reakcija otapanja ugljikovog dioksida i kalcijevog karbonata. Na isti način se otapa i magnezijev karbonat (Mijatović i Matošić, 2015.).

3. VODA U PIVARSTVU

3.1. Opći sastav, svojstva i primjena vode u pivarstvu

Opći sastav vode za proizvodnju piva varira ovisno o tipu piva kojeg želimo proizvesti tako da se u većini literature kao opće karakteristike vode za pivarstvo navode preporuke za proizvodnju lager piva. Po tim preporukama iz vode se trebaju ukloniti suspenzije i mikroorganizmi, a alkalitet se mora podesiti na koncentraciju manju od 50 mg/L te koncentracija otopljenog kalcija treba biti u rasponu od 50 do 100 mg/L.

Tablica 1. Dozvoljene koncentracije i obilježja karakterističnih spojeva (Palmer i Kaminski, 2013)

Spoj/element	Koncentracija (mg/L)	Razlog
Bromati	<0,01 MDK (maksimalna dozvoljena koncentracija)	Nusprodukti dezinfekcije, kancerogeni
Kalcij	50-150 (optimalno u pivarstvu)	Utječe na fermentaciju, bistrenje i pH kaše
Klor	<4 MDK, 0 (optimalno)	Rezultira negativnom promjenom okusa piva
Kloridi	0-100	Naglašavaju okus slada u pivu
Bakar	< 1	Katalizira oksidaciju piva, u većim koncentracijama je toksičan
Željezo	0	Loš okus završnog proizvoda i mogućnost korozije
Magnezij	0-40	Utječe na fermentaciju, bistrenje i pH kaše
Mangan	0	Loš okus završnog proizvoda
Nitrati	<10 MDK (prikazana kao koncentracija N) <44 MDK (prikazana kao koncentracija NO ₃)	Poljoprivredno zagađenje (gnojivo), mogu biti reducirani u nitrite
Nitriti	<1 MDK (prikazana kao koncentracija N) < 3 MDK (prikazana kao koncentracija NO ₂)	Nitriti služe kao konzervansi hrane, toksični su za kvasac
Natrij	0-50	Manja koncentracija bolji okus završnog proizvoda
Sulfati	0-250	Naglašavaju okus hmelja u pivu

Potrebno je paziti i na koncentracije određenih elemenata i spojeva koji mogu imati negativne učinke na tehnološke procese, ali i na ljudsko zdravlje. Ovisno o štetnosti dijelimo ih na

primarne (zakonom regulirane), sekundarne (preporučene koncentracije) i neregulirane standarde. U primarne standarde spadaju spojevi koji su strogo ograničeni zakonom jer u većim koncentracijama štetno djeluju na zdravlje, neki od njih su arsen, topljivi spojevi barija (neurotoksičan), bromat/bromid (pesticidi, industrijski otpad), kadmij (korozija željeza), krom (industrijsko zagađenje, kancerogen), cijanid (plastika), živa, nitrati (štetni za kvasac i ljude), tri- i tetrakloretilen (industrijska otapala, kancerogen). Pri povećanim koncentracijama ovih spojeva potrebno je hitno prilagoditi način obrade vode i ukloniti štetne sastojke (Palmer i Kaminski, 2013). Problem mogu biti i organske tvari koje u većim koncentracijama negativno utječu na organoleptička svojstva (boja, okus i miris) i na tehnološki proces obrade vode (nakupljanje na membranama), uz to interferiraju tijekom uklanjanja mangana i željeza i mogu biti otrovni. Možemo ih podijeliti na netopljive organske tvari kao što su biljna i životinjska tkiva, ulja, mikroorganizmi i topljive organske tvari kao na primjer neki proteini, aminokiseline, šećeri i organski plinovi. Koncentracija se određuje oksidacijom organski tvari kalijevim permanganatom te se količina utrošena preračunava u miligrame kisika po litri vode. U Hrvatskoj je zakonima propisana maksimalna dozvoljena koncentracija organskih tvari koja iznosi 5 mg O₂/L (Mijatović i Matošić, 2015.).

Primjena vode u cjelokupnoj industrijskoj proizvodnji piva je velika te su joj glavne funkcije kuhanje slada i otapanje šećera (obično maltoze) i drugih spojeva topljivih u vodi iz sladne kaše. Proizvodnja piva započinje biranjem željenih sirovina koje će se koristiti u industrijskom postrojenju. To su obično ječam (neka druga žitarica), hmelj i voda te se može dodati i karamel radi boje. Prvi međuprodukt je slad koji nastaje germinacijom ječma namakanjem u vodi. Dolazi do bubrenja i klijanja sjemenke te do razgradnje endosperma i koncentriranja enzima odgovornih za razgradnju škroba do jednostavnijih šećera. Sljedeći korak je drobljenje ječmenog slada u mlinu te ekstrakcija smjese vodom uz zagrijavanje. Zagrijavanje je potrebno pažljivo vršiti primjenom temperatura kod kojih se povećava aktivnost amilolitičkih i proteolitičkih enzima koji razgrađuju složene šećere i proteine na jednostavnije spojeve. Kuhanje se prekida povišenjem temperature iznad 75 °C. Kod te temperature dolazi do denaturacije razgradnih enzima i drugih proteina koji se uklanjaju taloženjem. Tijekom procesa dolazi i do uništavanja ostatka mikroorganizama, koji su zaostali ili se razvili tijekom proizvodnje, primjenom povišene temperature tijekom kuhanja. Nastalom sladnom ekstraktu se dodaje hmelj, prokuhava se te se dobivena otopina hladi i fermentira. Proizvedena piva se doručuje ovisno o želji proizvođača, pakira, ambalažira i šalje na prodaju (Hough i sur., 1976).

3.2. Tipizacija piva i razlike u proizvodnji

Postoji veliki spektar piva diljem svijeta zbog različitih malih, ali i većih varijacija u proizvodnji što otežava klasifikaciju svih piva. Najjednostavnije ih je podijeliti na pivo proizvedenu gornjom fermentacijom i pivo proizvedenu donjom fermentacijom. Gornja fermentacija, koja je najstariji oblik fermentacije (jedini postupak koji se primjenjivao do 19. stoljeća), se vrši dodavanjem kvasca u ekstrakt uz održavanje temperature na oko 15-25 °C. Hidrofobni kvasac se diže na površinu te ga je moguće ukloniti po želji. Rezultat gornje fermentacije je piva koja sadrži veliku količinu estera koji pojačavaju voćnu i cvjetnu aromu proizvedenog piva. Jako je bitno odabrati soj kvasca čiji se razgradni produkti poklapaju s željenim karakteristikama piva. Najčešće vrste piva proizvedena gornjom fermentacijom su :

1. Weizenbiere, Kölsch, Altbier, Weißbier (Njemačka)
2. Ale, Stout, Porter (Velika Britanija)
3. Gueuze, Trappist, Lambic (Belgija)

Mogu se proizvoditi od raznih žitarica tako se na primjer svijetli Weizenbiere (pšenična piva) proizvodi upotrebom minimalno 50 % žitnog slada , dok se Altbier proizvodi isključivo primjenom ječmenog slada. Poznatiji njemački brendovi su Hefewizen (fermentira se u boci) i Kristallwizen (pšenične), Berliner Weiße i Leipziger Goose (svijetle sa dodatkom do 50% pšeničnog slada), Altbier (tamna, boja jantara). Od britanskih piva su najpoznatiji Aleovi koji su obično tamne boje (Scotch ale, Mild ale, Bitter ale), osim par iznimka kao što je Indian Pale Ale (IPA) koji je svjetliji (bakrene boje) i sadrži veći alkoholni udio. U proizvodnji se koristi jako razgrađeni ječmeni slad te glavnu ulogu aromatizacije piva ima hmelj koji se posebno odabire i ocjenjuje. Guinness i Imperial Stout su jedni od najpoznatijih predstavnika Stout piva. Izrazito su tamne boje koja nastaje prženjem ječma i ječmenog slada te dodatkom karameliziranog šećera, uz to sadrže povišeni udio alkohola (Imperial stout do 10%). Najvećim dijelom proizvodnja Porter piva je slična Stoutu uz nekoliko manjih varijacija kao što je dodatak kvasca soja *Brettanomyces* (kombinira se sa kvascem soja *Saccharomyces*). Belgijske vrste piva su jedinstvene po načinu proizvodnje i završnim aromama. Trappist pivo (tamna) tradicionalno proizvode belgijski redovnici koji pripadaju redu Trappist tako da je recept čuvana tajna samostana. Sadrži do 12,5 % alkohola uz jaku gorčinu i voćni okus. Kod Lambic piva je specifično to što se tijekom proizvodnje mogu dodati višnje i maline. Donja fermentacija se počela primjenjivati otkrićem rashladnih uređaja u 19. stoljeću

pomoću kojih su se mogle održavati niske temperature tijekom procesa. Proces se vrši pri nižim temperaturama (5–10°C) kod kojih kvasac ima manju aktivnost što rezultira sporijim razvijanjem ugljikovog dioksida i alkohola (punoća okusa) uz to ga je moguće primjenjivati cijelu godinu, za razliku od gornje fermentacija koja se ne može izvoditi kod visokih vanjskih temperatura zato što kvasci gube aktivnost. Najpoznatije vrste piva donje fermentacije su Lager, Pilsner, Export i Festival. Lager piva obuhvaća najveći dio piva koje se trenutačno proizvode. To su sve vrste piva (svijetle i tamne) srednjeg alkoholnog udjela (4,5-5,5%) koje se proizvode upotrebom 10-12,5% ekstrakta, manjom količinom hmelja te je poželjno da u njima nema jako izraženih okusa i gorčine. Najveći utjecaj na povećanje popularnosti proizvodnje piva donjom fermentacijom je imala Češka Pilsner Urquell Pivovara koja je 1842. godine proizvela prvu pivu stila Pilsner. Obilježuje ju svijetla boja, srednja gorčina (do 30 jedinica gorčine) i udio alkohola (4,8-5,1%). Gorčini najviše pridonose ekstrakti i aromatska ulja hmelja. Budweiser je prema organoleptičkim obilježjima i tehnološkim procesima proizvodnje jako blizak Pilsneru osim što posjeduje blaži okus i aromu. Export je njemačka vrsta piva koja obuhvaća svijetlu i tamnu pivu srednje gorčine i udjela alkohola (5,5%) (Kunze, 1996.). Postoje četiri vrste slada: bazni slad, visoko osušen slad, prženi slad i karameliziran slad. Najveće razlike u njihovoj proizvodnji su u primijenjenim temperaturama tijekom završnog sušenja i zagrijavanja te prisutnost ili odsutnost određenih procesa kao što su prženje i karameliziranje. Bazni sladovi (Pilsner, Lager i Ale) su oni kod kojih se primjenjuju manje temperature (do 85°C) tijekom proizvodnje tako da je i boja piva svjetlija. Kod proizvodnje visoko osušenog slada primjenjuju se više temperature (do 105°C) tako da dolazi do razvijanja produkta Maillardovih reakcija (melanoidina) koji rezultiraju većim obojenjem piva i promjenom okusa. Najveće obojenje piva dobiva se primjenom karameliziranih sladova koji su rezultat prženja slada (do 160°C) bez sušenja. Uz produkte Maillardovih reakcija dolazi do karamelizacije šećera zbog primjene visokih temperatura (Palmer i Kaminski, 2013). Proces kuhanja ima veliki utjecaj na proizvodnju piva. Obuhvaća miješanje slada i zagrijane vode u određenom omjeru te ekstrakciju spojeva iz slada. Postoje dva načina na koji se taj proces može izvršiti:

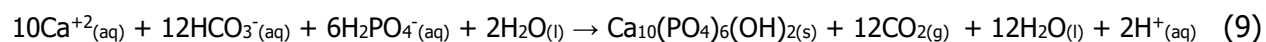
1. Kuhanje infuzijom
2. Kuhanje dekokcijom

Kuhanje infuzijom je specifično po tome da se vrši pri konstantnoj temperaturi vode bez dodatnog zagrijavanja kaše što pogoduje jako razgrađenim sladovima. Filtracija se odvija tijekom enzimske razgradnje šećera i proteina. Kuhanje infuzijom se najviše primjenjuje na području velike Britanije gdje se nekada koristilo na način da se voda zagrije do temperature od oko 70 °C kod

koje su termometri, koji u to vrijeme nisu bili pouzdani, najbliže mogli prikazati točnu temperaturu te se zagrijana voda pomiješa sa slalom. Kuhanje dekokcijom je najčešći način kuhanja u Europi. Za razliku od kuhanja infuzijom, kuhanje dekokcijom obuhvaća i zagrijavanje kaše što uzrokuje povećanu aktivnost amilolitičkih i proteolitičkih enzima što pogoduje manje razgrađenim sladovima koji se proizvode u Europi. Filtracija se vrši odvojeno od procesa ukomljavanja te je vidljiv veći utjecaj miješanja na cjelokupni proces. Tijekom kuhanja je vidljivo na koji način se diferencira proizvodnja tamnih i svijetlih piva. Za proizvodnju tamnih piva se koriste manji volumeni vode te se kaša kuha duže vrijeme (Hough i sur., 1976).

3.3. Utjecaj sastava, pH i alkaliteta vode na završni proizvod

Određeni spojevi i elementi su poželjni u vodi jer pospješuju organoleptička svojstva te mogu utjecati na alkalitet i stabilost piva. U pivarstvu su najvažniji kalcij, magnezij, natrij te kloridi i sulfati. Kalcij promovira enzimsku aktivnost piva te može utjecati na pad alkaliteta. Alkalitet neke otopine se može definirati kao suma svih prisutnih slabih baza (karbonata, hidrogenkarbonata, hidroksida ili fosfata) koje reagiraju s dodanom kiselinom. Određuje se kiselinskom titracijom uz indikator (metil narančasto) te se dodaje volumen kiseline koji je potreban za sniženje pH na 4,3. Pri tom pH je uklonjen sav alkalitet zato što dolazi do prelaza približno svih (99%) karbonata i hidrogenkarbonata u ugljikov dioksid i vodu. Rezidualni alkalitet je rezultat kombinacije alkaliteta kaše i vode koji je obilježen udjelom otopljenih karbonata. Udio kalcija u vodi mora biti pažljivo reguliran zato što se određeni postotak gubi tijekom zagrijavanja. Najbitnija reakcija kalcija je s fosfatima prisutnima u sladu u obliku sladnih fitina (kalijeve i magnezijeve soli fitinske kiseline) koji se tijekom kuhanja hidroliziraju i otpuštaju fosfatnu kiselinu i fosfatne ione (dihidrogenfosfat (6), hidrogenfosfat (7) i fosfat (8)). Reakcija slobodnog kalcija prisutnog u vodi i fosfata iz slada:



Oni reagiraju (9) s slobodnim kalcijem te dolazi do nakupljanja soli (hidroksiapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) i drugih kalcijevih soli fosfata) i otpuštanja vodikovih iona koji reagiraju s

otopljenim karbonatima (2). Reakcija (3) rezultira nastankom vode i ugljikovog dioksida. Količina ugljikovog dioksida koji nastaje je ekvivalentna padu alkaliteta tijekom proizvodnje.

Magnezij slično reagira s fosfatima, ali ima manji učinak na alkalitet zbog veće topljivosti u vodi. Bitan je za prehranu kvasca te se obično dodaje u obliku magnezijevog sulfata koji ujedno doprinosi i udjelu sulfata.

Sulfati imaju veliki utjecaj na osjet suhoće piva te izražavaju osjet hmelja u završnom proizvodu.

Kloridi se obično dodaju u obliku kalcijeve i natrijeve soli jer doprinose zaokruženosti i punoći okusa piva, ali u većim koncentracijama (preko 100 mg/L) mogu biti korozivni za opremu, ometati fermentaciju te negativno utjecati na okus i koloidnu stabilnost piva. Točan omjer (5:1) sulfata i klorida u vodi je bitan za zaokruživanje ravnoteže okusa piva.

Natrij u koncentracijama nižim od 150 mg/L pozitivno utječe na punoću okusa, a u većim koncentracijama pridodaje slanom i kiselom okusu piva te u prisustvu veće koncentracije sulfata dolazi do dodatnog pogoršanja okusa.

Tablica 2. Sastav iona vode za najpoznatije tipove piva po Brungardu (Palmer i Kaminski, 2013)

Grad/ Tip	Ca ⁺²	Mg ⁺²	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	Suma kationa (meq/L)	Suma aniona (meq/L)
Plzen/ Pilsner	7	2	16	2	6	8	0,7	0,9
Dublin/ Dry Stout	120	4	315	12	19	55	6,9	6,8
Dortmund/ Lager	230	15	235	40	130	330	14,5	14,4
Vienna/ Vienna Lager	75	15	225	10	15	60	5,4	5,4
Munich/ Dunkel	77	17	295	4	8	18	5,4	5,4
London/ Bitter ale	70	6	166	15	38	40	4,6	4,6
Edinburgh/ Scottish Ale	100	20	285	55	50	140	9	9
Burton/ India Pale Ale	275	40	270	25	35	610	18,1	18,1

* Koncentracije pojedinih iona su dane u miligramima po litru, a sume kationa i aniona u miliekvivalentima po litri

Soli prisutne u vodi imaju veliki utjecaj na proces kuhanja zato što u sladnoj kaši tvore pufere, otopine koje održavaju pH otopine tako da se opiru njenoj promjeni u prisutnosti kiselina i lužina. Za točno određivanje alkaliteta potrebno je prvo poznavati količinu prisutnih pufera koji mogu biti kombinacije slabe kiseline (ili soli kiseline) i konjugirane baze i slabe baze (ili soli baze)

i konjugirane kiseline. Najčešći puferi u vodi su oni koji proizlaze iz ravnoteže kalcijevih i magnezijevih soli karbonata, hidrogenkarbonata i ugljične kiseline te soli fosfata. Tijekom zagrijavanja sladne kaše može doći do pada pH kod specijalnih sladova koji sadrže melanoidine i organske kiseline (octena kiselina) dobivene Maillardovim reakcijama između aminokiselina i šećera tijekom sušenja i prženja slada. Melanoidini su, uz karamel koji nastaje karamelizacijom pri visokim temperaturama, uvelike zaslužni za boju i okus (prženog ječama) piva. pH je potrebno podesiti tako da ne odstupa previše od optimalnog za aktivnost amilolitičkih i proteolitičkih enzima (oko 5,8) (Palmer i Kaminski, 2013).

4. PROCESI OBRADJE VODE

4.1. Uklanjanje suspendiranih tvari

Najčešće suspendirane čvrste tvari prisutne u vodi su grubo dispergirane tvari (zemlja, dijelovi biljnog tkiva) te nusprodukti koji nastaju nakon drugih procesa obrade (flokulacija, mekšanje vode taložnim sredstvima, uklanjanje mangana i željeza). Suspendirane čestice (veličina iznad 0,01 mm) se najčešće uklanjaju filtracijom na pješčanim filtrima, ali se određeni postotak može ukloniti i predobradom u spremnici za taloženje. U spremnicama dolazi do smanjenja protoka vode što izaziva nakupljanje suspendiranih čestica koje se talože i uklanjaju. Taložnice mogu ukloniti 60-70% suspendiranih čestica (Kunze, 1996.). Suspendirane čestice promjera većih od 1 mm se mogu ukloniti prosijavanjem na mehaničkim sitima. Postoji nekoliko vrsta filtra koji se mogu primijeniti za obradu vode: brzi otvoreni i zatvoreni, samoperivi gravitacijski i spori filter.

Tablica 3. Osnovne karakteristike otvorenog i zatvorenog brzog filtra (Mijatović i Matošić, 2015.)

	OTVORENI BRZI FILTER	ZATVORENI BRZI FILTER
KONSTRUKCIJA	BETON	ČELIK
PROMJER ZRNA FILTRACIJSKOG MATERIJALA (mm)	0,8-1,5	1-4
VISINA FILTRACIJSKOG SLOJA (m)	1,5-2,0	1-3
FLUKS VODE (m/h)	4-6	3,6-18
POTROŠNJA VODE ZA PRANJE (% od volumena profiltrirane vode)	1-2	3-5

Bitno je poznavati karakteristike filtera koji se koriste za uklanjanje suspendiranih čestica jer može doći do nepotpune obrade i ekonomskih gubitaka. Otvoreni brzi filter se najviše koristi u većim postrojenjima za obradu vode za piće i komunalnih voda. Kao filtracijski materijal se obično koristi kvarcni pijesak, a nakon filtracije se protustrujno čisti uz pomoć sapnica koje su ugrađene u filter. Za manja postrojenja, kao što su pivovare, koristi se zatvoreni brzi filter. Njegova prednost

je to što mu se sposobnost filtracije povećava nakupljanjem određene količine nečistoća na filtracijsko sredstvo tako da dolazi do filtracije vode i kroz kolač (zaostale nečistoće) i kroz filtracijsko sredstvo (pijeska ili dijatomejska zemlja). Fluks mu je veći od otvorenog filtra te se čisti protustrujno kao i otvoreni. Samoperivi gravitacijski filter je automatski filter koji radi na principu razlike tlakova u uređaju pomoću kojih vrši i pranje. Najveći problem u njegovom korištenju je velika početna investicija. Spori filter se najviše upotrebljava za obradu voda koje sadrže veliki udio organskih tvari (otpadne vode). Voda se filtrira prolaskom kroz zemlju kroz duži vremenski period (fluks vode 0,05-0,2 m/h) što ujedno rezultira smanjenjem koncentracije organskih tvari koje je uzrokovano biološkim procesima mikroorganizama (spontano razvijaju na površini) (Mijatović i Matošić, 2015.).

4.2. Uklanjanje koloidnih disperzija i mikroorganizama

Tijekom obrade vode jako je bitno dobro posložiti slijed procesa koji se vrše zato što nepravilnim poretkom može doći do većih ekonomskih gubitaka, mogu zaostati spojevi koji negativno utječu na kvalitetu vode i na iskorištenje uređaja koji se koriste u daljnjim procesima te mogu nastati kancerogeni spojevi. Upravo zato je bitno ukloniti humusne tvari prije dezinfekcije s klorom jer mogu međusobno reagirati čime nastaju kancerogeni trihalometani (halogenirani ugljikovodici). Humusne tvari su složene organske molekule negativnog naboja koje su koloidno dispergirane (čestice veličine 1-200 nm) u vodi. Uz humusne tvari u vodi se mogu pojaviti i alumosilikati, mikroorganizmi, gline i drugi koloidi koji se moraju ukloniti. Koloidne disperzije se mogu ukloniti i koagulacijom i flokulacijom. Postupkom koagulacije se smanjuju međusobna elektrostatska odbijanja koloida i zeta potencijal koji nastaje između negativno nabijenih koloida i pozitivno nabijenih iona u vodi, dodatkom viševalentnih kationa koji se vežu na koloide i tako neutraliziraju naboj. Nakon koagulacije slijedi proces flokulacije u kojem se neutralizirane koloidne čestice, uz dodatak sredstva za flokulaciju, sakupljaju u veće nakupine (flokule) što je uzrokovano Brownovim gibanjem čestica u prvoj fazi flokulacije (perikinetička) i miješanjem vode u drugoj fazi (ortokinetička). Bitno je primijeniti dovoljno visoke brzine miješanja tijekom koagulacije ($400 - 1000 \text{ s}^{-1}$) i ortokinetičke flokulacije (100 s^{-1}) kojima bi došlo do međusobnog sudaranja i nakupljanja koloidnih čestica, ali ne previsoke da ne bi došlo do razbijanja flokula. Najčešća sredstva za flokulaciju su soli aluminijska (aluminijev sulfat, natrijev aluminat, aluminijev poliklorid) i željeza (željezov (III) klorid i željezov (III) sulfat) koje u vodi hidroliziraju na viševalentne katione

(Al³⁺, Fe³⁺) koji neutraliziraju naboj koloida i talože se vezanjem na hidroksid čime se koloidne disperzije skupljaju u flokule i uklanjaju. Soli aluminijske i željezne reagiraju i sa solima karbonatne tvrdoće čime se oslobađa ugljikov dioksid i smanjuje alkalitet vode. Problem ovakvog uklanjanja koloidnih tvari je to što djelotvornost sredstva za flokulaciju uvelike ovisi o pH vode tako da se on mora stalno regulirati dodatkom kiselina i lužina. Optimalan pH za aluminijske soli je između 6-7,4 zato što iznad tih vrijednosti dolazi do otapanja aluminijskog hidroksida zbog njegovog amfoternog karaktera to jest zato što se u lužnatom mediju ponaša kao kiselina, a u kiselom mediju kao baza. Željezne soli nemaju amfoterni karakter tako da se mogu koristiti u lužnatim medijima (pH>5). Uz ograničenje pH vrijednosti problem stvara i velika količina mulja koja nastaje flokulacijom i koju proizvođač mora zbrinuti. Zbog toga su se počeli koristiti organski polielektroliti na bazi akrilamida i drugih organskih polimera. Prednost njihove uporabe je to što su manje osjetljivi na pH, potrebna je manja količina za flokulaciju te takav proces rezultira manjim količinama mulja. Nakon flokulacije koloidne čestice se sedimentiraju i filtriraju. Koloidne organske tvari se mogu ukloniti i biološkom oksidacijom, ali se to obično koristi samo kod otpadnih voda koje sadrže veće koncentracije organskih tvari (Mijatović i Matošić, 2015.).

Održavanje mikrobiološke ispravnosti vode je bitno zbog moguće prisutnosti patogenih mikroorganizama (*Cryptosporidium*, *Giardia intestinalis*, *Escherichia coli*) koji imaju štetno djelovanje na ljudsko zdravlje. Mikroorganizmi se mogu ukloniti membranskim procesima (ultrafiltracija i mikrofiltracija) i ionskom izmjenom, uz njih se mogu koristiti termički postupci (sterilizacija, pasteurizacija) i jaka oksidacijska sredstva (ozon, elementarni klor i njegovi spojevi). Napretkom tehnologije postale su popularne i fizikalne metode dezinfekcije UV-zračenjem i ultrazvukom. Najčešći postupci dezinfekcije u pivarstvu su (Kunze, 1996.):

1. Dezinfekcija aktivnim klorom (doza do 0,12%)
2. Dezinfekcija klorovim dioksidom (doza do 0,04%)
3. Dezinfekcija ozonom koncentracije 0,005% (doza do 1%)

Dezinfekcija aktivnim ili elementarnim klorom se provodi direktnim uvođenjem plina u vodu. Klor reagira s vodom te reakcija rezultira nastankom hipokloritne kiseline koja u svojem nedisociranom obliku (pri nižim vrijednostima pH) djeluje kao jako oksidacijsko sredstvo (oksidira lipide stanične membrane bakterija). Otapanje klora u vodi :



Dezinfekcijskoj moći klora pridonosi i baktericidan kisikov radikal. Nastaje raspadom hipokloritne kiseline zbog velikog afiniteta koji klor ima prema vodikovom čime dolazi do otpuštanja kisikovog radikala i klorovodične kiseline:



Problemi dezinfekcije s elementarnim klorom su njegova toksičnost i to što se nalazi u plinovitom stanju što otežava manipulaciju i transport (vakuum crpke). Uz aktivni klor moguće je koristiti i druga oksidacijska sredstva na bazi klora koji djeluju istim mehanizmom na mikroorganizme uz nekoliko iznimka.

Najpoznatiji su klorov dioksid, kalcijev hipoklorit, natrijev hipoklorit i kloramini. Najefikasnije oksidacijsko sredstvo je klorov dioksid (plin) čije je oksidacijsko djelovanje veće (do 2,5 puta) od elementarnog klora. Potrebne su i manje količine sredstva te kraće vrijeme zadržavanja u vodi. Specifičan je po tome da je jedino sredstvo na bazi klora koje s humusnim tvarima ne proizvodi trihalometane i klor-fenole. Problemi su mu slični kao i kod elementarnog klora, osim što je mnogo toksičniji i eksplozivan u kontaktu sa nekim organskim tvarima i pri povišenim temperaturama tako da ga nije moguće transportirati i skladištiti. Proizvodnja je moguća samo na mjestu potrošnje i to najčešće iz natrijevog klorita (NaHClO_2) uz dodatak klora ili klorovodične kiseline. Kalcijev hipoklorit (Kaporit) se koristi u obliku kristala koji sadrže do 70% aktivnog klora. Proizvodi se uvođenjem aktivnog klora u vapnenu vodu.

Uz kalcijev hipoklorit se može koristiti i natrijev hipoklorit koji se najčešće upotrebljava za dezinfekciju u kućanstvima. Moguće ga je kupiti u obliku 5%-tne otopine aktivnog klora (Varikine). Proizvodi se elektrolizom otopine soli ili morske vode. U pivarstvu se često koriste i kloramini (trikloramini) koji u reakciji s vodom, kroz više stupnjeva, otpuštaju hipokloritnu kiselinu što im produžuje dezinfekcijsko djelovanje. Stupnjevito otpuštanje hipokloritne kiseline u reakciji trikloramina s vodom:



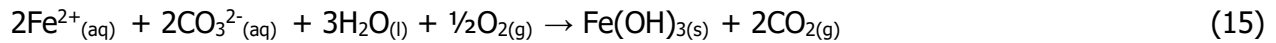
Takav način dezinfekcije je pogodan za vode koje duže vrijeme stoje u spremnicima čime se povećava mogućnost kontaminacije. Proizvodi se uvođenjem klora u vodu uz dodatak

amonijaka ili amonijevih soli (sadrži do 25% aktivnog klora). Prednosti su mu velika stabilnost, nema intenzivan miris po kloru te s humusnim tvarima tvori manje količine trihalometana od ostalih sredstva (osim klorovog dioksida). Jako je bitno dodati dovoljnu količinu sredstva za dezinfekciju tako da zadovolji potrebnu dozu klora za dezinfekciju i količinu koja mora zaostati radi daljnje dezinfekcije (tijekom transporta i procesiranja). Moguće je dezinfekciju provesti hiperkloriranjem to jest dodatkom velike doze klora (20 mg/L) koja se nakon dezinfekcije mora ukloniti dekloriranjem uz pomoć aktivnog ugljena ili natrijevim sulfitom. U pivarstvu se zaostali slobodan klor uklanja zagrijavanjem što smanjuje njegovu topljivost u vodi čime se oslobađa. Nepoželjan je jer i u najmanjim koncentracijama uzrokuje negativne promjene okusa (klor-fenoli).

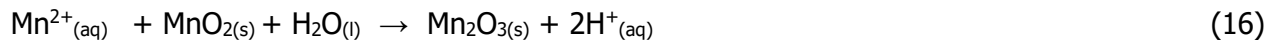
Najbolja metoda dezinfekcije je oksidacija primjenom ozona. Oksidacijom ozonom se, uz inaktivaciju bakterija, inaktiviraju i virusi te dolazi do oksidacije i taloženja željeza i mangana i ostalih spojeva koje ozon oksidira te do poboljšanja okusa i mirisa vode. U reakciji s humusnim tvarima ne dolazi do nastanka trihalometana te ga je moguće proizvesti izlaganjem suhog zraka ili kisika visokom naponu (do 20000 V). Glavni problem je visoka cijena postrojenja (Mijatović i Matošić, 2015.).

4.3. Uklanjanje željeza i mangana

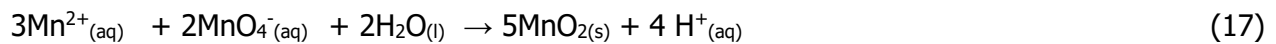
Uklanjanje željeza i mangana se obično provodi prije ili tijekom uklanjanja suspendiranih krutih tvari tako da se talog koji nastaje može ukloniti zajedno s suspendiranim česticama filtracijom na pješčanom filteru. Željezo i mangan se otapaju prolaskom vode kroz slojeve zemlje tijekom vodenog ciklusa te se moraju u potpunosti ukloniti (Tablica 1.) iz vode zato što uzrokuju ubrzano kvarenje, loš okus i zamućenje piva te mogu uzrokovati ubrzano razmnožavanje mikroorganizama (*Leptothirx*, *Thiobacillus*, *Ferrobacillus...*) koji kao izvor energije koriste ugljikov dioksid. Daljnje razmnožavanje mikroorganizama rezultira nastankom biomase koja sužuje i čepi cjevovode, a kao nusprodukt oksidacije može nastati ugljična kiselina koja je korozivna za metalne dijelove uređaja. Željezo i mangan se mogu ukloniti zajedno oksidacijom do prelaza u netopljive spojeve koji se zatim talože i uklanjaju filtriranjem. Kao najčešće oksidacijsko sredstvo za izdvajanje se koristi kisik koji se propuhuje kroz vodu. Željezo se otapa u vodi pri niskim vrijednostima pH u obliku dvovalentnog iona (Fe^{2+}) koji, povećanjem pH i dodatkom oksidacijskog sredstva (kisika), oksidira u trovalentni oblik (Fe^{3+}) koji se taloži u obliku željezovog (III) hidroksida. Oksidacija željeza kisikom:



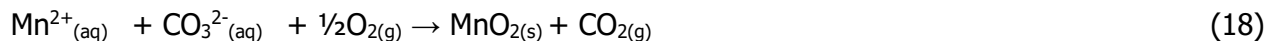
Problem stvara željezo koje je vezano na organske tvari jer ga je teže istaložiti kisikom, tako da se moraju koristiti druge metode kao što su oksidacija pomoću ozona ili vodikovog peroksida. Najučinkovitija metoda je oksidacija pomoću ozona (O_3) kojom se ujedno i dezinficira voda. Rijetko se primjenjuje zbog velike cijene postrojenja. U manjim pivovarama se željezo često uklanja dodatkom fosfatne kiseline na cijeli volumen vode koja se zatim koristi u procesu hlađenja pri kojem dolazi do vezanja željeza na fosfat čime se željezo taloži u obliku željezovog fosfata (fotosenzibilan i termosenzibilan), talog se odstranjuje, a procesirana voda ide u daljnju obradu (Palmer i Kaminski, 2013). Glavne metode uklanjanja mangana su postupci oksidacije dodatkom kalijevog permanganata (KMnO_4) i manganovog dioksida (MnO_2), a u pivarstvu se često koristi i filtracija na pijesku („Greensand“) koji sadrži mineral glaukonit pomoću kojeg dolazi do oksidacije i taloženja. Dodatkom krutog manganovog dioksida, otopljeni dvovalentni manganovi ioni oksidiraju i prelaze u netopljivi trovalentni oblik koji se taloži u obliku manganovog (III) oksida. Oksidacija mangana manganovim oksidom:



Primjenom kalijevog permanganata otopljeni mangan se oksidira i taloži u obliku manganovog dioksida koji se nakuplja na pješčanom filtru. Nakupljen manganovog dioksid se može primijeniti za daljnje uklanjanje mangana. Oksidacija mangana kalijevim permanganatom:



Mangan se može ukloniti i kisikom, ali samo kod visokih vrijednosti pH (iznad 9) što otežava zajedničko izdvajanje željeza i mangana. Oksidacija mangana kisikom:



Nakon taloženja talog se otpušta iz spremnika, a preostale flokule se odstranjuju filtracijom na pješčanom filteru (Mijatović i Matošić, 2015.).

4.4. Ionska izmjena

Osim postupcima oksidacije, željezo i mangan, ali i druge otopljene tvari se mogu ukloniti ionskom izmjenom. Do uklanjanja dolazi zbog izmjene iona prisutnih u vodi s ionima aktivnih

grupa koje su kovalentno vezani na kostur ionskog izmjenjivača, a disociraju u prisutnosti otopine s ionima istog naboja. Ionski izmjenjivač se sastoji od stacionarnog dijela (kostura), koji se obično izrađuju iz prirodnih i umjetnih alumosilikata i umjetnih organskih masa (procesom polimerizacije), na koji su vezane aktivne grupe i od vode (mobilna faza) koja se obrađuje. Kada se ne vrši izmjena ionski izmjenjivač ima neutralan naboj zato što su prisutni pokretni ioni suprotnog naboja koji su vezani na aktivne grupe slabim elektrostatskim silama. Dodavanjem vode za obradu pokretni ioni se otpuštaju s aktivnih grupa te je moguća ionska izmjena. Ovisno o tipu aktivnih grupa, ionske izmjenjivače dijelimo na:

1. Slabo i jako kisele kationske izmjenjivače
2. Slabo i jako bazne anionske izmjenjivače

Slabo kiseli kationski izmjenjivač je bitan za uklanjanje karbonatne tvrdoće vode, odnosno kalcijevih i magnezijevih kationa vezanih na karbonate i hidrogenkarbonate (anioni slabih kiselina), ionskom izmjenom s H^+ ionom koji je vezan na aktivnu grupu (COO^-). Moguće ga je primijeniti sam pri pH vode iznad 4,2 kod kojeg je aktivna grupa disocirana i time aktivirana. Tijekom procesa dolazi do nastanka ugljikovog dioksida iz ugljične kiseline koji se mora ukloniti otplinjačem iz vode što rezultira redukcijom alkaliteta. Nedostatka je to što se ne mogu ukloniti metali vezani na kloride, nitrate i sulfate (anioni jakih kiselina) zato što izmjenom s H^+ ionom nastaju jake kiseline (HCl , HNO_3 i H_2SO_4) koje smanjuju pH otopine i tako mijenjaju selektivnost izmjenjivača. Jako kiseli kationski izmjenjivač ima dvije izvedbe (H^+ i Na^+) te se u njemu voda obrađuje po sličnom procesu kao i slabo kiselog. Prednost mu je to što pH ne utječe na izvođenje procesa, uklanja sve katione bez obzira na koji anion su vezani te ima visoku temperaturnu toleranciju (do $190\text{ }^\circ\text{C}$). Svi kationi se mogu ukloniti samo ako je na aktivnu grupu (kiselina SO_3^- grupa) vezan H^+ ion (rezultat je nastanak kiselina), a ako je vezan Na^+ ion dolazi do mekšanja vode tijekom kojeg nastaju natrijeve soli. U pivarstvu se najčešće koristi izmjenjivač u Na^+ formi zato što su natrijeve soli, koje nastaju tijekom procesa, topljive u vode i ne nakupljaju se na membrane tijekom membranskih procesa. Kao i kod slabo kiselog izmjenjivača, jako kiseli izmjenjivač ima veću selektivnost prema viševalentnim elektronima tako da će se bolje izdvojiti dvovalentni kalcijevi i magnezijevi kationi nego jednovalentan natrijevi kationi. Slabo bazni anionski izmjenjivač se koristi za izdvajanje aniona jakih kiselina (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) izmjenom s OH^- ionom (hidroksid) koji je vezan na aminske aktivne grupe izmjenjivača. Kao i kod slabo kiselog ionskog izmjenjivača, pH vode ima veliki utjecaj na provođenje procesa tako da pri višim vrijednostima pH (iznad 7) ne dolazi do ionske izmjene zato što su aktivne grupe disocirane i ne mogu vezati anione. Jako baznim

anionskim izmjenjivačem se mogu ukloniti anioni jakih i slabih kiselina (silikati) prisutnih u vodu izmjenom s OH^- ili Cl^- ionom. U Cl^- formi se primjenjuje u pivarstvu za smanjenje alkaliteta vode. Problem je to što takav izmjenjivač ima mali kapacitet, ne može se primjenjivati pri visokim temperaturama (iznad 60°C) te je potrebna velika količina kemikalija za regeneraciju. Pranje i regeneraciju izmjenjivača je potrebno provesti nakon potpunog zasićenja aktivnih grupa dodatkom određenog volumena kiseline, lužine ili soli ovisno o kojem izmjenjivaču se radi. Tako se za regeneraciju jako i slabo kiselih izmjenjivača u H^+ formi koristi klorovodična kiselina, za slabo i jako bazne izmjenjivače u OH^- formi lužina (NaOH), a za jako kisele u Na^+ formi i jako bazne u Cl^- formi natrijev klorid. Moguće je koristiti i miješani ionski izmjenjivač za demineralizaciju koji se sastoji od jako kiselog izmjenjivača u H^+ formi i jako baznog izmjenjivača u OH^- formi unutra jednog uređaja. Glavni nedostatak mu složeni proces regeneracije sa velikim količinama kiseline i lužine. Ionskim izmjenjivačima se mogu ukloniti i organske tvari primjenom posebnih makroporoznih izmjenjivača koji ih vezu i uklanjaju fizikalnom adsorpcijom i ionskim vezama. (Mijatović i Matošić, 2015.).

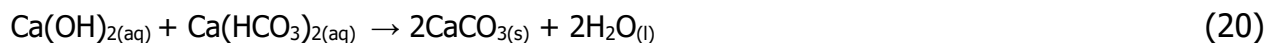
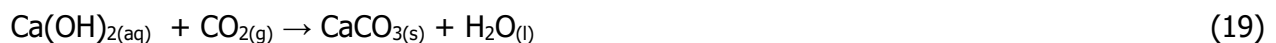
4.5. Membranski procesi

Membranski procesi se primjenjuju za uklanjanje otopljenih tvari i mikroorganizama uporabom poroznih membrana. Voda usporedno dolazi na membranu i prolazi kroz pore čime nastaje filtrat (otopina iz koje su odijeljene veće čestice), a tvari većih promjera se koncentriraju i izdvajaju u obliku koncentrata. Postaje razni materijali pomoću kojih se mogu proizvesti membrane. Njihov odabir ovisi o propusnosti membrane, faktoru separacije i otpornosti na kemijska sredstva, a najčešće se koriste organski polimeri (poliamidi, celulozni esteri, polisulfoni) i anorganske tvari kao što su staklo i keramika. Proizvedene membrane se dalje slažu u membranske module koji mogu biti u obliku spiralnih namotaja, cijevi, filter preša i šupljih vlakana, a nakon toga se mogu koristiti u membranskim procesima. Problem stvara činjenica da neki membranski moduli (ultrafiltracija) nisu standardizirani što uzrokuje visoke cijene. Potrebno je primijeniti i povišeni tlak i/ili vakuum pomoću crpki jer bi u suprotnom fluks vode bio prenizak za efektivno primjenjivanje procesa. Važno je primijetiti da se smanjenjem veličina pora membrane treba primijeniti veći tlak i to da će kod manjih veličina pora lakše doći do čepjenja membrane što negativno utječe na iskoristivost procesa. Ovisno o veličini pora, membranske procese možemo podijeliti na mikrofiltraciju, ultrafiltraciju, nanofiltraciju i reverznu osmozu. U procesu

mikrofiltracije se koriste membrane ($>100\text{nm}$) na kojima se najčešće zadržavaju mikroorganizmi, humusne i koloidne tvari. Zbog redukcije bakterija u vodi mikrofiltracija se može koristiti i kao proces djelomične dezinfekcije. Prednost joj je to što nije potrebno primijeniti visoke tlakove (0,1-2 bara) da bi se postigao željen fluks ($>50\text{ L/m}^2\text{h}$) vode. Nakon mikrofiltracije slijedi ultrafiltracija kojom se, uz tvari koje se uklanjaju mikrofiltracijom, mogu ukloniti i čestice koje su do deset puta manje, kao što su virusi. U pivarstvu se može primijeniti u procesu bistrenja piva, a prednost joj je niska cijena i jednostavnost izrade. Tijekom primijene potrebno je koristiti veće tlakove (1-5 bara) nego kod mikrofiltracije, a i fluks vode se smanjuje (do $50\text{ L/m}^2\text{h}$) zbog težeg prolaza kroz pore. Najveći problem u pivarstvu stvaraju otopljene tvari (alkalitet) koje se ne mogu ukloniti mikrofiltracijom i ultrafiltracijom tako da se za njihovo uklanjanje trebaju primijeniti nanofiltracija ili reverzna osmoza (Palmer i Kaminski, 2013). Membrane za nanofiltraciju i reverznu osmozu se izrađuju od sličnih polimera (poliamidi) tako da imaju slične karakteristike osim što su pore membrana za reverznu osmozu manje ($<1\text{nm}$) od membrana za nanofiltraciju (1-5nm) te se primjenjuju jako visoki tlakovi (do 100 bara). U oba slučaja se mora postići tlak (veći od osmotskog) pomoću kojeg dolazi do reverzne osmoze odnosno prelaza vode iz otopine koja sadrži veću koncentraciju soli preko polupropusne membrane u otopinu koja sadrži manju koncentraciju soli (obrnuti proces osmoze). Nanofiltracijom se mogu djelomično ukloniti soli i to primarno soli viševalentnih iona (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , PO_4^{3-} ...) koje su hidrofilne što znači da na sebe vežu vodu što uzrokuje povećanje čestica koje zaostaju na membrani. Uz soli viševalentnih iona mogu se ukloniti i organski spojevi koji se pojavljuju u obliku šećera, boja i pesticida. Trenutačno je najbolja metoda za uklanjanje organskih tvari iz vode. Primjenjuju se visoki tlakovi (do 20 bara), a fluks vode je nekoliko puta manji (do $12\text{ L/m}^2\text{h}$) od mikrofiltracije i ultrafiltracije. Za razliku od reverzne osmoze kod koje na membrani ostaju ioni svih soli, primjenom nanofiltracije u vodi zaostaju soli jednovalentnih iona (NaCl) koji posljedično utječu na osmotski tlak filtrata koji se mora uračunati tijekom regulacije procesa. Najveći problemi u procesu reverzne osmoze su mali fluks (do $1,4\text{ L/m}^2\text{h}$), zaostajanje otopljenih plinova (amonijak, ugljikov dioksid, kisik, klor...) i ne disociranih kiselina i lužina u vodi, česta začepjenja membrana i cijena uređaja, ali su membrane standardizirane što smanjuje ukupnu potrošnju. Primjenjuje se za izdvajanje alkohola u proizvodnji bezalkoholnog piva tako da se uklanja zajedno s vodom u obliku filtrata. Treba se paziti i na prisutnost rezidualnog klora nakon dezinfekcije zato što on negativno utječe na membrane izrađene od poliamida (Mijatović i Matošić, 2015.).

4.6. Podešavanje alkaliteta vode

Najveći problem u pivarstvu stvara visoki alkalitet vode koji se mora reducirati zato što utječe na pH sladne kaše tako da ga povećava izvan optimalnog (5,2-5,6) za aktivnost kvasaca. Alkalitet vode u pivarstvu se može reducirati kuhanjem, razrjeđivanjem s obrađenom vodom, dodatkom kalcijevog hidroksida te organskim i anorganskim kiselinama. Kuhanjem vode dolazi do otpuštanja ugljikovog dioksida što uzrokuje pomak u ravnoteži karbonatnih iona čime se ravnoteža reakcije pomiče prema nastanku ugljične kiseline i kalcijeva karbonata (5). U reakciji dolazi do trošenja H⁺ iona što rezultira povećanjem pH vode. Ugljična kiselina dalje prelazi u ugljikov dioksid i vodu (2). Ugljikov dioksid se izdvaja zbog smanjenog parcijalnog tlaka para iznad vode te zbog vodene pare koja se razvije tijekom ključanja. Smanjenjem parcijalnog tlaka se smanjuje topljivost ugljikovog dioksida u vodi, a zaostale mjehuriće plina izdvaja vodena para. Zbog povećanja pH dolazi do prelaza hidrogenkarbonatnog iona u karbonatni (4) koji reagira sa slobodnim kalcijem. Reakcija rezultira nastankom kalcijevog karbonata (1) koji se koncentrira i taloži čime se gubi dio kalcija koji je bitan u proizvodnji piva. Ovakav način redukcije alkaliteta se primjenjuje samo kod jako alkalnih (3-5 meq/L) voda uz dodatak kalcijevog klorida i kalcijevog sulfata kojima se nadoknađuje istaloženi kalcij. Taloženje se nastavlja do koncentracije od jednog miliekvivalenta kalcija ili karbonata po litri vode. Zaostala koncentracija se ne može istaložiti daljnjim kuhanjem. Proces je moguće ubrzati dodatkom kalcijevog karbonata u obliku krede koja u vodi služi kao centar kristalizacije kalcijevog karbonata. Najjednostavnija metoda redukcije alkaliteta je razrjeđivanje s vodom koja je prethodno deionizirana ili obrađena reverznom osmozom. Takva voda ne sadrži ione soli koji bi mogli pridonositi alkalitetu. Dodaje se u omjeru 1:1 čime se alkalitet i koncentracija minerala smanji za 50%. Alkalitet se može reducirati i pomoću gašenog vapna (kalcijev hidroksid) koje reagira sa kalcijevom tvrdoćom i ugljikovim dioksidom pri temperaturama do 80°C čime se taloži kalcijev karbonat i reducira alkalitet:



Magnezijeva tvrdoća se može isto ukloniti dodatkom kalcijevog hidroksida, ali samo pri povišenim vrijednostima pH i temperature.



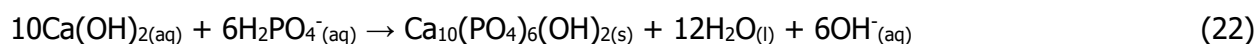
Prednost pred kuhanjem mu je to što je efektivniji u redukciji alkaliteta od kuhanja te se pomoću njega mogu ukloniti željezo, mangan, silicijev dioksid i amonijak. Proces se vrši uz prethodnu sedimentaciju i aeraciju vode dodatkom živog vapna (kalcijev oksid) kojim se povećava pH vode na 10,3 koji je optimalan za taloženje karbonata (za magnezijeve soli $\text{pH} > 11$). Kalcijev oksid reagira s vodom čime nastaje kalcijev hidroksid, nakon čega slijedi miješanje, flokulacija i bistrenje. Nakon redukcije alkaliteta pH vode se mora smanjiti uvođenjem ugljikovog dioksida te dodatkom sumporne ili klorovodične kiseline (pH oko 8). Uz to što smanjuju pH vode, kiseline mogu reducirati alkalitet tako da doniraju vodikov ion karbonatnim i hidrogenkarbonatnim ionima čime prelaze u ugljičnu kiselinu koja se raspada na ugljikov dioksid i vodu. Ugljikov dioksid je potrebno konstantno odvoditi iz procesa zagrijavanjem i raspršivanjem vode. Najčešće anorganske kiseline koje se primjenjuju su klorovodična, sumporna i fosforna, a od organskih mliječna, octena i limunska kiselina. Organske kiseline se često dodaju tijekom proizvodnje jer mogu pridonijeti specifičnoj aromi piva.

Tablica 4. Redukcija alkaliteta kiselinama (Palmer i Kaminski, 2013.)

Kiselina	Sigurnost tijekom rukovanja	Utjecaj na vodu
Klorovodična kiselina	Opasna	Povećava koncentraciju klorida u vodi. Nema utjecaja na ukupnu tvrdoću.
Sumporna kiselina	Opasna	Povećava koncentraciju sulfata u vodu. Nema utjecaja na ukupnu tvrdoću.
Fosforna kiselina	Umjereno opasna	Povećava koncentraciju fosfata u vodu. Minimalni utjecaj na okus. Reagira s kalcijem.
Mliječna kiselina	Nije opasna	Povećava koncentraciju laktata u vodi. Može utjecati na okus. Nema utjecaja na ukupnu tvrdoću.
Octena kiselina	Nije opasna	Povećava koncentraciju acetata u vodi. Utječe na okus. Nema utjecaja na ukupnu tvrdoću.
Limunska kiselina	Nije opasna	Povećava koncentraciju citrata u vodi. Utječe na okus. Nema utjecaja na ukupnu tvrdoću.

Potreba za povećanjem alkaliteta u pivarstvu je rijetka zato što voda obično sadrži dovoljno ili previše soli alkaliteta, ali se mora primijeniti kod proizvodnje piva iz kiselih tamnih i specijalnih sladova. Provodi se dodavanjem alkaliteta u obliku kalcijevog karbonata (krede), natrijevog hidrogenkarbonata te kalcijevog (gašeno vapno), natrijevog ili kalijevog hidroksida u vodu ili u

sladnu kašu. Kreda se rijetko koristi za alkalizaciju vode zato što je dokazano da nije dovoljno efektivna u podizanju pH i alkaliteta da bi se opravdao dodatak. Natrijev hidrogenkarbonat se često primjenjuje jer je dobro topljiv u vodi za razliku od krede koja je slabo topljiva. Pridodaje koncentraciji hidrogenkarbonatnog iona. Jedini nedostatak je povećanje koncentracije natrija koja može uzrokovati povećanu slanost i kiselost piva. Dodatak hidroksida pridonosi alkalitetu tako da u vodi povećavaju koncentraciju hidroksidnih iona što rezultira povećanjem alkaliteta. Natrijev i kalijev hidroksid pridonose koncentraciji natrija i kalija u vodi bez dodatnih reakcija, a kalcijev hidroksid reagira u prisutnosti fosfata čime nastaje hidroksiapatit. Reakcija kalcijevog hidroksida i hidrogenfosfatnog iona:



Vidljivo je da se ovom reakcijom smanjuje nadodani alkalitet zato što u reakciju ulazi 10 molekula kalcijevog hidroksida (20 hidroksidnih skupina), a oslobađa se samo te samo 6 hidroksidnih iona. Pravilno podešavanje alkaliteta vode i sladne kaše je najbitniji posao proizvođača te se njime može i direktno utjecati na okus piva što je jedan od razloga velikog spektra piva koje se mogu naći na tržištu (Palmer i Kaminski, 2013.).

5. Nedostaci i novi trendovi

Najveći nedostatak u pivarstvu danas je količina vode koja se troši tijekom proizvodnje piva te otpadna voda koja nastaje kao rezultat. Voda se troši tijekom proizvodnje, hlađenja, čišćenja i drugih procesa što rezultira time da se za proizvodnju jedne litre piva troši 5-8 litara vode. Najveći volumeni se troše tijekom čišćenja uređaja prilikom kojeg se u vodi otapaju štetna sredstva za čišćenje, kiseline i organske tvari koje su zaostale na uređajima. Organske tvari (proteini i šećeri) koje su u visokim koncentracijama prisutne u otpadnoj vodi su štetne za okoliš zato što služe kao hrana mikroorganizmima koji se u njihovoj prisutnosti ubrzano razmnožavaju i tako postepeno narušavaju okoliš. Zato je bitno prvo obraditi otpadnu vodu te ju zatim pustiti u okoliš ili primijeniti u druge procese. Najčešći postupci obrade otpadnih voda su sedimentacija, filtracija na aktivnom ugljenu, mikrofiltracija te kontrolirana biološka razgradnja (Palmer i Kaminski, 2013). Napretkom tehnologije napreduje i proizvodnja piva tako da se sve češće primjenjuje UV-zračenje, ultrazvuk i obrada pomoću ozona te se membranskim procesima omogućava proizvodnja bezalkoholnog piva, a nova istraživanja su pokazala da je moguće provesti proizvodnju i uz pomoć hidrodinamičke kavitacije. Prema istraživanju Albanese i sur., 2016 uporabom hidrodinamičke kavitacije tradicionalni procesi kao što su suho mljevenje slada i kuhanje ekstrakta postaju nepotrebni, dramatično se smanjuje potrebna temperatura za razgradnju složenih šećera, ubrzava se i povećava učinkovitosti ekstrakcije škroba te se štedi energije uz zadržavanje sigurnosti i pouzdanosti procesa. Daljnjim istraživanjima i eksperimentiranjima osmišljene su specifične vrste piva kao što je ledena piva koja se proizvodi hlađenjem piva ispod temperature smrzavanja vode čime voda kristalizira, a alkohol se koncentrira te piva kojoj se dodaje određeni udio soka (Radler). Napredak tehnologije je omogućio jednostavniju proizvodnju piva tako da se povećava broj i popularnost manjih pivovara koje specijaliziraju u proizvodnji manjih količina piva (Craft piva). U takvim pivovarama se najčešće se proizvodi piva gornje fermentacije (aleovi) dok se u većim postrojenjima proizvodi piva donje fermentacije (lageri) (Kunze, 1996.).

6. Zaključak

Glavna tipizacija piva je na pivu gornje fermentacije i pivu donje fermentacije. Gornja fermentacija se provodi pri 15-25 °C te proizvedena piva sadrži veliku količinu estera. Donja fermentacija se vrši pri nižim temperaturama što rezultira sporijim razvijanjem ugljikovog dioksida i alkohola. Uz fermentaciju na okus završnog proizvoda moguće je utjecati i tijekom proizvodnje slada i procesa kuhanja. Kod specijalnih sladova dolazi do pada pH zbog melanoidina i organskih kiselina (octena kiselina) dobivenih tijekom sušenja i prženja slada.

Najvažniji spojevi koji su poželjni u vodi tijekom proizvodnje piva su kalcij, magnezij, natrij te kloridi i sulfati. Točan omjer i koncentracija tih spojeva utječe na specifičan okus završnog proizvoda. Kalcij promovira enzimsku aktivnost piva i utječe na pad alkaliteta koji ovisi o prisutnim bazama i puferima u vodi. Tijekom kuhanja dolazi do pada alkaliteta zbog reakcije kalcija s fosfatima prisutnima u sladu koja rezultira nastankom ugljikovog dioksida čija količina je ekvivalentna padu alkaliteta. Dodaje se u obliku kalcijevog klorida i kalcijevog sulfata.

Magnezij služi u prehrani kvasca te se obično dodaje u obliku magnezijevog sulfata. Povećane koncentracije mogu negativno utjecati na gorčinu piva.

Natrij u nižim koncentracijama pozitivno utječe na punoću okusa, a u većim koncentracijama pridodaje neugodnom slanom i kiselom okusu.

Sulfati imaju utjecaj na osjet suhoće piva i osjet hmelja, a kloridi doprinose zaokruženosti i punoći okusa piva. Kloridi u većim koncentracijama mogu biti korozivni za opremu, ometati fermentaciju te negativno utjecati na okus i koloidnu stabilnost piva.

Voda se mora obraditi jer može sadržavati suspendirane čestice, koloide, mikroorganizme, organske tvari i otopljene tvari koje djeluju štetno na kvalitetu vode i na iskorištenje daljnjih procesa. Suspendirane tvari veličina čestice iznad 0,01 mm se najčešće uklanjaju filtracijom na pješčanim filtrima i taloženjem u taložnicima.

Željezo i mangan se otapaju u vodi tijekom vodenog ciklusa u prirodi. Moraju se ukloniti zato što uzrokuju ubrzano kvarenje, loš okus i zamućenje piva te mogu uzrokovati ubrzano

razmnožavanje mikroorganizama. Uklanjaju se dodatkom oksidacijskih sredstva (zraka, ozona...) kojima se oksidiraju i prelaze u netopivi oblik koji se taloži i izdvaja.

Ozon je najbolje oksidacijsko sredstvo jer oksidira željezo, mangan i druge tvari, inaktivira viruse i bakterije te dobivena voda ima bolja organoleptička svojstva. Rijetko se primjenjuje zbog visoke cijene.

Otopljene tvari se mogu ukloniti i ionskom izmjenom i membranskim procesima. Ionskom izmjenom dolazi do izmjene iona prisutnih u vodi s ionima aktivnih grupa. U pivarstvu se najčešće koriste jako kiseli izmjenjivač u Na^+ formi za mekšanje vode (nastaju natrijeve soli koje su dobro topljive u vode) i jako bazni u Cl^- formi za smanjenje alkaliteta (pridodaje koncentraciji klorida). Najveći problem su potrebe za regeneracijom nakon zasićenja uređaja.

Membranski procesi se primjenjuju za uklanjanje otopljenih tvari, koloida i mikroorganizama uporabom poroznih membrana. Mikrofiltracijom se uklanjaju mikroorganizmi i veće čestice, ultrafiltracijom se uklanjaju koloidne organske tvari te se može koristiti za bistrenje piva, nanofiltracijom se uklanjaju soli viševalentnih iona zbog reverzne osmoze, a reverznom osmozom se uklanjaju sve soli.

Dezinfekcija klorom se vrši nakon uklanjanja koloidnih (humusnih) tvari da ne bi došlo do nastanka kancerogenih trihalometana. Koristi se aktivni klor koji reagira s vodom što rezultira nastankom hipokloritne kiseline koja oksidira lipide prisutne u bakterijskim stanicama. Svi spojevi klora na isti način dezinficiraju vodu uz to da klorov dioksid ne tvori trihalometane, a kloramini stupnjevito otpuštaju kiselinu. Nedostatak je rukovanje otrovnim i eksplozivnim plinovima. Najbolji način dezinfekcije je dezinfekcija ozonom kojom ne nastaju trihalometani.

Najveći problemu u pivarstvu je previsoki alkalitet koji se mora reducirati jer uzrokuje povećanje pH iznad optimalnog (5,4-5,6) za aktivnost kvasca. Redukcija kalcijevim hidroksidom (bez dodatka soli) je slična kuhanju jer kalcijev hidroksid reagira s karbonatnim ionima i ugljikovim dioksidom čime se taloži kalcijev karbonat. Kalcijevim solima se nadoknađuje gubitka kalcija koji se istaložio kod kuhanja, a dodatkom kalcijevog hidroksida se odmah dodaje i potrebna količina kalcija.

Najjednostavnija redukcija je razrjeđivanje s deioniziranom vodom u omjeru 1:1 čime se alkalitet smanjuje za 50%.

Moguć je i dodatak anorganskih i organskih kiselina u pripremi vode. Anorganske kiseline mogu biti opasne za rukovanje dok organske mogu utjecati na okus piva. U slučaju da se proizvode specijalni i tamni kiseli sladovi nekad je potrebno nadodati alkalitet što se provodi dodavanjem kalcijevog karbonata (krede), natrijevog hidrogenkarbonata te kalcijevog (gašeno vapno), natrijevog ili kalijevog hidroksida u vodu ili u sladnu kašu. Njihovim se otapanjem u vodi povećava količina aniona koji tvore alkalitet (OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^-) uz povećanje koncentracije određenih spojeva (kalcija, natrija, hidroksiapatita...).

Napretkom tehnologije napreduje i proizvodnja tako da se uvode noviteti kao bezalkoholna piva (koristi se reverzna osmoza), ledena piva (koncentriranje alkohola kristalizacijom vode) i piva sa nadodanim udjelom soka.

7. Literatura

Albanese L., Ciriminna R., Meneguzzo F., Pagliaro M. (2016) Beer-brewing powered by controlled hydrodynamic cavitation: Theory and real-scale experiments, *Journal of Cleaner Production* 142(4), 1-6

Bamforth C. (2001.) pH in Brewing: An Overview. *MBAA Tech Quart.* 38(1), 1-9

Coghe S. (2003.) Characterization of Dark Specialty Malts: New Insights in Color Evaluation and Pro- and Antioxidative Activity, *Journal of the American Society of Brewing Chemists* 61(3):125-132

deLange A. J. (2004.) Alkalinity, Hardness, Residual Alkalinity and Malt Phosphate: Factors in the Establishment of Mash pH, *Cerevesiae* 29(4), 10-15

Hough J., Briggs D., Stevens R. (1976) Naučni Aspekti Sladarstva i Pivarstva, Poslovno udruženje industrije piva i slada Jugoslavije, str. 203-339

Kolbach P. (1953.) Der Einfluss Des Brauwassers auf das pH von Würze und Bier. *Monatsschrift für Brauerei* 6(5), 49–54

Kunze W. (1996.) *Technology: Brewing and Malting*, 7. Izd., VLB Berlin, str. 60-74, 570-578, 433-444

Mijatović I., Matošić M. (2015.) *Tehnologija Vode*

Palmer J., Kaminski C. (2013.) *Water A Comprehensive Guide for Brewers*. Brewers Publications. 32-250

Taylor D.G. (1990.) The Importance of pH Control during Brewing, *MBAA Tech. Quart.* 27:131-136

Troester K. (2009.) The Effect of Brewing Water and Grist Composition on the pH of the Mash, *Braukaiser.com*

ISO 9963-1: 1994, *Water Quality - Determination of Alkalinity, Part 1 - Determination of Total and Composite Alkalinity*

Izjava o izvornosti

Izjavljujem da je ovaj završni rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristio drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

Luka Gringold

ime i prezime studenta