

## **Aplikácia mikrofiltrácie pri odhorčovaní odpadových pivovarských kvasiniek pre potravinárske účely**

GRETA BUGAN - MARIÁN TURIC - ZOLTÁN DÖMÉNY  
- DANIELA ŠMOGROVIČOVÁ - JÁN STOPKA - ŠTEFAN SCHLOSSER

**SÚHRN.** Odpadové pivovarské kvasinky obsahujú ešte 90 % zvyškového piva. Práca opisuje využitie crossflow mikrofiltrácie na separáciu zvyškového piva z odpadových pivovarských kvasiniek. Ďalej sa zaoberá následným odhorčením získanej biomasy. Na odhočenie boli použité sodné soli akceptovateľné v potravinárskom priemysle. Najlepšie výsledky boli zaznamenané s použitím roztoku chloridu sodného ako odhorčovacieho činidla, kde pôvodná horkosť bola redukovaná z 54 MJH (medzinárodná jednotka horkosti) o 55 %. Odhorčené kvasinky sa dajú použiť na potravinárske účely.

**KLÚČOVÉ SLOVÁ:** odhorčovanie; pivovarské kvasinky; mikrofiltrácia

Odpadové pivovarské kvasinky obsahujú ešte značné množstvo zvyškového piva. Odpadové kvasinky tvoria asi 3 % objemu ročného výstavu, pričom sú zložené z piva (90 %) a kvasiniek (10 %). Separácia piva z odpadových kvasiniek nemá dlhú tradíciu. Podľa použitej separačnej metódy možno získať naspäť 40–60 % obsahu piva [1-3]. Odseparovaná biomasa môže byť cenným zdrojom kvasničných komponentov, avšak po oddelení zvyškového piva je ešte potrebné odstrániť jej horkosť. Separácia kvasničnej biomasy má aj ekologický význam, pretože zvyškové pivo sa vo väčšine pivovarov vypúšťa priamo do odpadových vôd.

Posledných štyridsať rokov bola dominantnou filtračnou metódou v pivovarníctve kremelinová filtrácia. Spotreba kremeliny je okolo 1,4–1,5 g.l<sup>-1</sup>, takže ročne vzniká veľké množstvo kremelinového odpadu [4]. Preto je snaha nahradiť kremelinovú filtráciu filtračnými membránami, použitím ktorých nevzniká odpadová kremelina [5,6].

---

Ing. Greta BUGAN, Ing. Marián TURIC, Ing. Zoltán DÖMÉNY, PhD., Doc. Ing. Daniela ŠMOGROVIČOVÁ, CSc., Katedra biochemickej technológie, Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.

Ing. Ján STOPKA, CSc., Ing. Štefan SCHLOSSER, CSc. Katedra chemického a biochemického inžinierstva, Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.

Hlavnou výhodou aplikácie keramických membrán je ich tepelná, chemická a mechanická odolnosť. Sú rezistentné voči agresívnym chemickým čistiacim prostriedkom a vysokým tlakom [7]. Táto výhoda umožňuje pomerne jednoduchú sterilizáciu, čistenie membrány a umožňuje použitie hydrodynamických techník, ktoré zabráňujú rýchlemu znečisteniu membrány a znižujú koncentračnú polarizáciu [8]. Keramické membrány sú pomerne lacné, majú minimálne 5-ročnú životnosť, v porovnaní s 2-ročnou životnosťou polymérnych membrán sú oveľa ekonomickejšie. Mikrofiltrácia sa môže realizovať plne automaticky s denným výkonom až 20 hodín, zvyšok času sa využije na čistenie a sterilizáciu [9]. Problémom pri používaní keramických membrán je ich znečisťovanie zložkami piva. Tento jav bol už rozsiahle charakterizovaný [10].

Pivovarské kvasinky obsahujú veľa dobre stráviteľných proteínov a sacharidov [11]. V porovnaní s inými kvasinkami sa vyznačujú vyššou koncentráciou komplexu vitamínu B a taktiež ergosterolu. Ďalšími biologicky významnými zložkami pivovarských kvasiniek sú aminokyseliny, lecitín, cholín, glutatión, rôzne stopové prvky a iné. Kvasinky môžu byť použité ako doplnok ľudskej výživy v obmedzených množstvách, pretože väčšia dávka nukleových kyselín môže zvyšovať v ľudskom organizme koncentráciu kyseliny močovej. Preto sa ako doplnok ľudskej výživy doporučuje podávať pivovarské kvasinky vo forme extraktu. Extrakty sa vyrábajú autolýzou pôsobením vlastných enzýmov bunky pri vyššej teplote alebo plazmolýzou (spravidla pomocou NaCl, resp. použitím iných induktorov), po prípade kombináciou spôsobov [12]. Kvasničný autolyzát a extrakt sa využívajú tiež ako zdroj rastových faktorov vo fermentačnom priemysle. Pre kŕmne účely sa podľa miestnych pomerov používajú pivovarské kvasinky spravidla čerstvé v kvapalnom stave.

Odpadové pivovarské kvasinky si zachovávajú svoju typickú horkú chuť i po viacnásobnom použití vo výrobnom procese. Horkosť je z prevažnej časti spôsobená izo- $\alpha$ -horkými kyselinami a ďalšími degradačnými produktami  $\alpha$ - a  $\beta$ -horkých kyselín [13]. Okrem hrubých chmeľových látok môžu k horkosti piva prispievať i ostatné zložky extraktu piva ako polyfenoly, peptidy [14], niektoré aminokyseliny a minerálne látky, ktoré sa na kvasinky adsorbujú v priebehu kvasenia [15]. Aby sa mohli odpadové kvasinky ďalej využívať, je potrebné ich odhorenie, resp. zníženie horkosti. Eliminácia horkosti spočíva v desorpcii týchto horkých kyselín z povrchu kvasničných buniek. Látky, ktoré spôsobujú desorpciu horkých látok sú predovšetkým sodné soli [16].

Cieľom tejto práce bolo overiť možnosti komplexného využitia odpadových kvasničných kalov vrátane získania zvyškového piva, kvasiniek

a následného odhorčovania kvasiniek. Dôležitým cieľom bolo taktiež využitie modernej metódy „cross-flow“ mikrofiltrácie v týchto procesoch, čím sa podstatne zvýši efektívnosť celého procesu.

## **Materiál a metódy**

### *Mikrofiltrácia*

Na mikrofiltráciu kvasničných kalov bola použitá keramická membrána Membralox od firmy SCT (Francúzsko) s priemerom pórov 500 nm. Na experimentálnu prácu bola použitá mikrofiltračná aparátúra zostrojená na Katedre chemického a biochemického inžinierstva Chemickotechnologickej fakulty Slovenskej technickej univerzity.

Filtrovaný roztok sa prečerpával vzduchovým membránovým čerpadlom z rezervoáru cez výmenníky tepla do membránového modulu. Cirkulačný okruh bol temperovaný na 15 °C. Na tlmenie čerpadlom vyvolaných pulzov bol za čerpadlo zaradený tlmič pulzov. Prietok suspenzie sa meral magnetickým prietokomerom. Ručičkovými manometrami sa merala hodnota vstupného a výstupného transmembránového tlaku. Permeát prúdil cez jednotku spätného premývania do zbernej nádoby, ktorá bola umiestnená na digitálnych váhach. V pravidelných časových intervaloch sa počítačom zaznamenával aktuálny stav hmotnosti na váhach, teplota a prietok permeátu.

Pri odhorčovaní kvasiniek sa používala centrifugácia. Podmienky separácie boli nasledovné:  $t = 15\text{ °C}$ , 3000 ot./min, dĺžka separácie 10 min. Pridával sa separovaný kvasničný kal a pri premývaní sa použilo rovnaké množstvo separačného činidla, ako je množstvo separovaného supernatantu. V práci boli použité odpadové pivovarské kvasinky získané z cylindrokónických tankov.

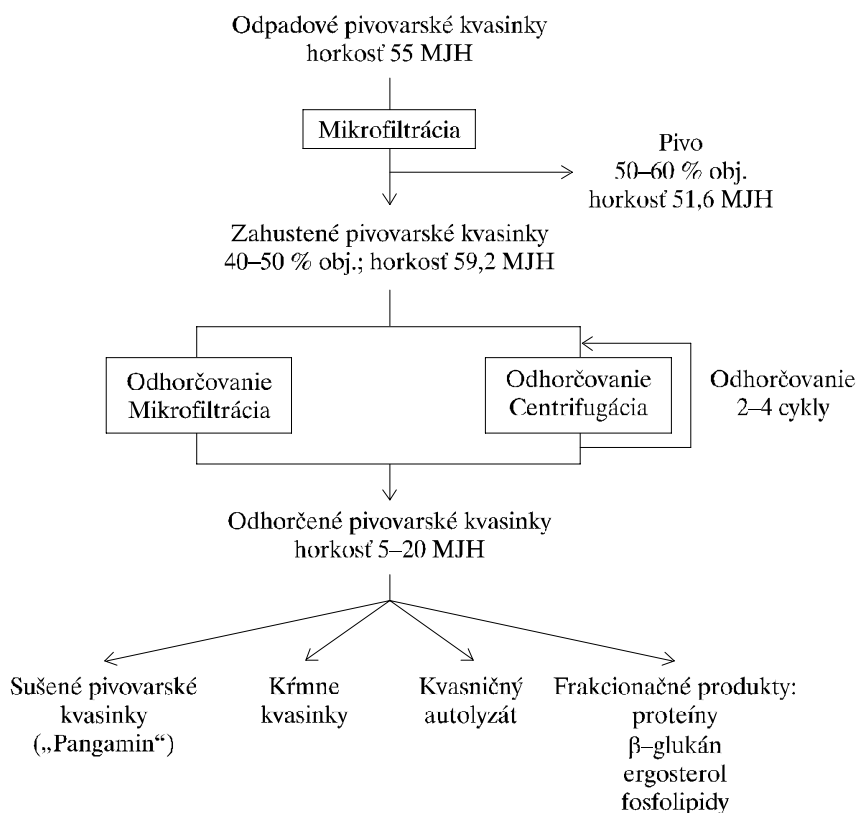
### *Analytické metódy*

Základné pivovarnícke charakteristiky odseparovaného piva boli stanovené automatickým analyzátorom SCABA 5600 (Automatic Beer Analyser, Tecator AB, Švédsko). Ďalšie parametre, ako sú farba, pH, horkosť, celkový dusík, voľný dusík, polyfenoly, boli stanovené metódami odporúčanými European Brewery Convention [17]. Sušina bola stanovená v sušiarňi pri teplote 105 °C sušením do konštantnej hmotnosti. Horké látky boli extrahované z okysleného piva (alebo mladiny) izooktánom. Látky rušiace meranie boli vymyté z extraktu kyslým metanolom v prípade stanovenia izo- $\alpha$ -horkých kyselín (pri stanovení jednotiek horkosti sa tento krok vynechal). V extrakte boli horké látky stanovené spektrofotometricky.

## Výsledky a diskusia

### Získavanie piva z kvasničných kalov mikrofiltráciou

Mikrofiltráciu je možné využiť na znovuzískanie piva z odpadových pivovarských kvasiniek a taktiež pri separácii odhorčených kvasiniek. Schematicky je postup zužitkovania odpadových pivovarských kvasiniek s využitím mikrofiltrácie prezentovaný na obr. 1. Pivo získané mikrofiltráciou má niektoré parametre oveľa vyššie než pôvodné pivo, predovšetkým vysokú horkosť, celkový a voľný dusík a diacetyl (tab. 1). Ďalším produktom sú zahustené horké pivovarské kvasinky, ktoré obsahujú vysoký obsah horkých látok. Mikrofiltráciou je možné dosiahnuť koncentráciu kvasiniek približne 23 % (hmot.). Pri vyššej koncentrácii sú už kvasinky príliš viskózne a vo filtrácii nie je možné pokračovať. Týmto postupom sa objem kvasiniek zmenší na 40–50 % pôvodného objemu.



OBR. 1. Schéma komplexného zhodnotenia odpadových pivovarských kvasiniek.

FIG. 1. A scheme of the complex utilisation of waste brewery yeasts.

TABUĽKA 1. Bilancia získavania piva z odpadových pivovarských kvasiniek mikrofiltráciou.

TABLE 1. Balance of beer recovery from waste brewery yeasts by microfiltration.

Zahustené horké odpadové pivovarské kvasinky [% obj.] <sup>1</sup>	40–50	
Sušina [% hmot.] <sup>2</sup>	23,0	
Horkosť [MJH] <sup>3</sup>	59,2	
Pivo získané z odpadových pivovarských kvasiniek [% obj.] <sup>4</sup>	50–60	
Pôvodný extrakt [% hmot.] <sup>5</sup>	11,5	(11,3)*
Zdanlivý extrakt [% hmot.] <sup>6</sup>	1,05	(4,76)
Skutočný extrakt [% hmot.] <sup>7</sup>	2,95	(5,03)
Etanol [% obj.] <sup>8</sup>	5,29	(4,13)
Prekvasenie <sup>9</sup> [%]	63,7	(56,6)
Farba <sup>10</sup> [°EBC]	11,2	(18,0)
pH	5,94	(4,81)
Horkosť [MJH] <sup>11</sup>	51,6	(18,0)
Celkový dusík <sup>12</sup> [mg.ml <sup>-1</sup> ]	98,3.10 <sup>-2</sup>	(89,6.10 <sup>-2</sup> )
Voľný dusík <sup>13</sup> [mg.ml <sup>-1</sup> ]	56,3.10 <sup>-2</sup>	(23,8.10 <sup>-2</sup> )
Polyfenoly <sup>14</sup> [mg.ml <sup>-1</sup> ]	230,4.10 <sup>-2</sup>	(18,6.10 <sup>-2</sup> )
Diacetyl <sup>15</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]	0,51	(0,12)

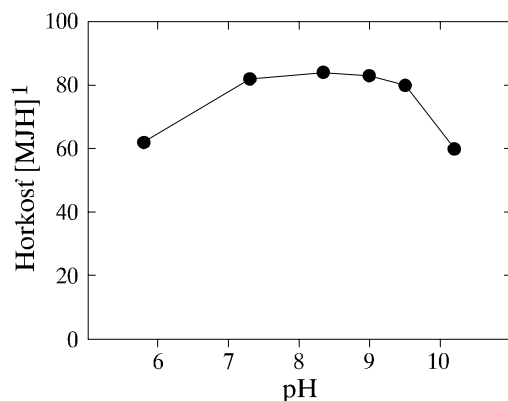
\* - v zátvorke sú uvedené údaje pre pôvodné pivo z toho istého cylindrokónického tanku.

\* - parameters for the original beer from the same cylindro-conical tank are given in brackets.  
1 - concentrated bitter waste brewery yeasts [% v/v], 2 - dry matter [% w/w], 3 - bitterness [BU], 4 - beer obtained from waste brewery yeasts [% v/v], 5 - original extract [% w/w], 6 - apparent extract [% w/w], 7 - true extract [% w/w], 8 - ethanol [% v/v], 9 - yield, 10 - colour, 11 - bitterness [BU], 12 - total nitrogen, 13 - free nitrogen, 14 - polyphenols, 15 - diacetyl.

### Odhorčovanie s centrifugáciou

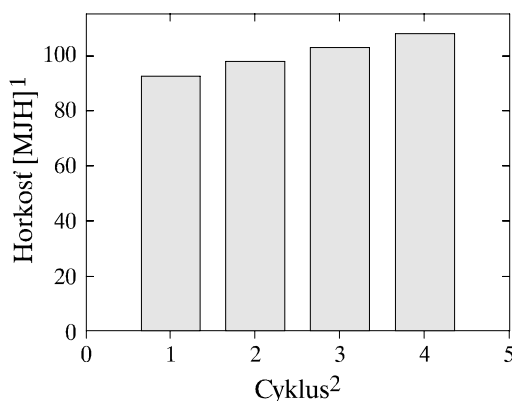
Pri odhorčovaní kvasiniek sa horké látky uvoľňujú do supernatantu. Stupeň odhorčenia je možné stanoviť i nepriamo podľa množstva uvoľnených horkých látok do supernatantu. Účinnosť odhorčovania okrem použitého odhorčovacieho činidla ovplyvňuje pH prostredia. Vplyv pH na množstvo horkých látok uvoľnených do supernatantu pri odhorčovaní nasýteným roztokom Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> je znázornený na obr. 2. Pre odhorčovanie s použitím uhličitanu sodného bolo nájdené optimálne pH v rozsahu 7–9.

Roztok odhorčovacieho činidla možno využiť na odhorčovanie viacnásobne, po odcentrifugovaní odhorčených kvasiniek sa činidlo zmieša s novou várkou. Narastanie koncentrácie horkých látok pri štvornásobnom použití uhličitanu sodného ako odhorčovacieho činidla je uvedené na obr. 3. Odhorčovanie s centrifugáciou je z pohľadu spotreby odhorčovacieho činidla veľmi ekonomické, avšak má vysokú spotrebu energie na centrifugáciu.



OBR. 2. Vplyv pH na účinnosť odhorčovania.

FIG. 2. Effect of pH on bitterness reduction efficiency.  
1 - bitterness [BU].



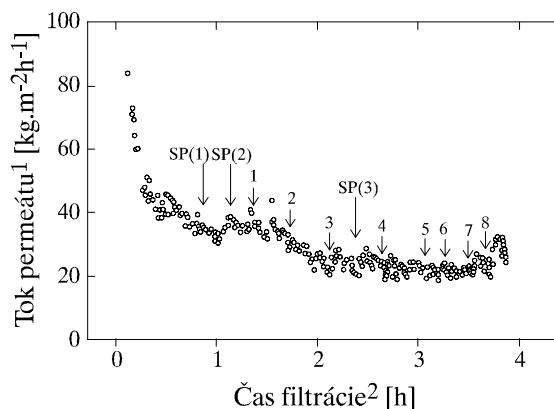
OBR. 3. Nárast horkosti počas viackrát opakovaného využitia odhorčovacieho činidla (nasýtený roztok  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

FIG. 3. Bitterness increase during several times repeated use of bitterness reducing agent (saturated  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution).  
1 - bitterness [BU], 2 - cycle.

### Odhorčovanie s mikrofiltráciou

Energeticky oveľa výhodnejšou variantou odhorčovania je využitie mikrofiltrácie. Priebeh odhorčovania kvasničných kalov roztokom chloridu sodného s využitím mikrofiltrácie je uvedený na obr. 4. Na začiatku mikrofiltrácie prudko klesala rýchlosť filtrácie v dôsledku tvorby filtračného koláča a rýchlosť sa postupne ustálila na hodnote  $20 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ . V priebehu mikrofiltrácie bol pridávaný 2,5 %-ný roztok NaCl v ôsmich prídavkoch. Mierne zvýšenie rýchlosti filtrácie bolo dosiahnuté aplikovaním spätného premývania. Počas odhorčovania sme odoberali frakcie permeátu a v každej frakcii bola stanovená uvoľnená horkosť. Bilancou sme stanovili celkový pokles horkosti v kvasničnom kale 55 %.

Podľa literárnych údajov sú na odhorčovanie veľmi účinné sodné soli [16]. Preto sme okrem chloridu sodného testovali aj ďalšie sodné soli: uhličit



OBR. 4. Priebeh odhorčovania s mikrofiltráciou.

V grafe su vyznačené prídavky odhorčovacieho činidla (NaCl) šípkami 1–8. Počas procesu bolo 3x vykonané spätné premývanie: SP(1), SP(2), SP(3).

FIG. 4. The course of bitterness reduction using microfiltration.

Arrows (1–8) indicate additions of bitterness reducing agent (NaCl). Back-flush was performed 3 times during the process: SP(1), SP(2), SP(3).

1 - permeate flow, 2 - time of filtration.

sodný a glukonát sodný (tab. 2). Pre porovnanie sme použili aj draselnú soľ glukonátu a zistili sme, že odhorčovacia účinnosť je približne rovnaká ako s použitím sodnej soli. Najnižšia účinnosť bola dosiahnutá použitím oxidu uhličitého. Na dosiahnutie vyššieho stupňa odhorčenia použitím CO<sub>2</sub> je potrebné proces opakovať. Vzhľadom na nízku cenu oxidu uhličitého je odhorčovanie s jeho využitím pravdepodobne ekonomicky najvýhodnejšie.

TABUĽKA 2. Porovnanie účinnosti odhorčovacích činidiel pri odhorčovaní s mikrofiltráciou.

TABLE 2. Comparison of the efficiencies of bitterness reducing agents at bitterness reduction using microfiltration.

Odhorčovacie činidlo <sup>1</sup>	Pôvodná horkosť [MJH] <sup>2</sup>	Stupeň dosiahnutého odhorčenia <sup>3*</sup> [%]
NaCl	54,3	55,0
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	55,1	21,0
Glukonát sodný <sup>4</sup>	55,8	33,0
Glukonát draselný <sup>5</sup>	51,6	31,2
CO <sub>2</sub>	61,4	19,2

1 - bitterness reducing agent, 2 - original bitterness, 3 - degree of achieved bitterness reduction, 4 - sodium gluconate, 5 - potassium gluconate.

## Záver

Odpadové pivovarské kvasinky je možné zhodnotiť pomerne jednoduchými technologickými operáciami. Mikrofiltráciou sme získali 60 % obsahu piva. Parametre piva poukazujú na jeho nižšiu kvalitu, ale rezaním s pôvodným pivom možno dosiahnuť parametre požadované pre výstavné pivo. Získané pivovarské kvasinky majú vysokú horkosť (55–60 MJH). Na ich odhorčenie sa dá využiť niektorá sodná soľ akceptovateľná pre potravinárstvo. Najlepšie výsledky boli dosiahnuté použitím chloridu sodného, kde sa dosiahlo 55 %-né zníženie horkých látok. Odhorčené kvasinky je možné využiť ako doplnok výživy na priamu konzumáciu alebo po autolýze a frakcionácii kvasničnej biomasy.

## Literatúra

1. OREILLY, S. M. G. - LUMMIS, D. J. - SCOTT, J. - MOLZAHN, S. W.: The application of ceramic filtration for the recovery of beer from tank bottoms and in beer filtration. *Journal of Institute of Brewing*, 93, 1987, s. 164-164.
2. LE, M. S.: Recovery of beer from tank bottoms with membranes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 37, 1987, s. 59-66.
3. SCHLENKER, R. W.: Tangential flow filtration for beer recovery from spent yeast. *Filtration & Separation*, 35, 1998, s. 863-865.
4. HERMIA, J. - BROCHETON, S.: Comparison of modern beer filters. *Filtration & Separation*, 31, 1994, s. 721-725.
5. GAN, Q. - FIELD, R. W. - BIRD, M. R. - ENGLAND, R. - HOWELL, J. A. - McKECHINIE, M. T. - O'SHAUGHNESSY, C. L.: Beer clarification by cross-flow microfiltration: Fouling mechanisms and flux enhancement. *Chemical Engineering Research & Design*, 75, 1997, s. 3-8.
6. LINDEMANN, B. - FONTAINE, J. - KRUGER, E.: The influence of filtration inhibiting substances when predicting the filterability of beer. 1. Factors influencing the results of the membrane-filter test according to Esser. *Monatschrift für Brauwissenschaft*, 44, 1991, s. 336-340.
7. GAN, Q. - HOWELL, J. A. - FIELD, R.W. - ENGLAND, R. - BIRD M. R. - McKECHINIE, M. T.: Synergetic cleaning procedure for a ceramic membrane fouled by beer microfiltration. *Journal of Membrane Science*, 155, 1999, s. 277-289.
8. BLANPAIN-AVET, P. - DOUBROVINE, N. - LAFFORGUE, C. - LALANDE, M.: The effect of oscillatory flow on crossflow microfiltration of beer in a tubular mineral membrane system - Membrane fouling resistance decrease and energetic considerations. *Journal of Membrane Science*, 152, 1999, s. 151-174.
9. LEEDER, G. - GIRR, M.: Cross-flow microfiltration for processing brewery tank bottoms. *Technical Quarterly*, 31, 1994, s. 58-63.
10. STOPKA, J. - SCHLOSSER, S. - DÖMÉNY, Z. - ŠMOGROVIČOVÁ, D.: Flux decline in microfiltration of beer and related solutions of model foulants through ceramic membranes. *Polish Journal of Environmental Studies*, 9, 2000, s. 65-69.



11. KOLLÁR, R. - ŠTURDÍK, E. - ŠAJBIDOR, J.: Complete fractionation of *Saccharomyces cerevisiae* biomass. Food Biotechnology, 6, 1992, s. 225-237.
12. KOLLÁR, R. - ŠTURDÍK, E. - FARKAŠ, V.: Induction and acceleration of yeast lysis by addition of fresh yeast autolysate. Biotechnology Letters, 13, 1991, s. 543-546.
13. HUGHES, P. S. - SIMPSON, W. J.: Bitterness of congeners and stereoisomers of hop-derived bitter acids found in beer. Journal of the American Society of Brewing Chemists, 54, 1996, s. 234-237.
14. KAWABATA, C. - KOMAI, T. - GOCHO, S.: Elimination of bitterness of bitter peptides by squid liver carboxypeptidase. ACS Symposium Series, 637, 1996, s. 167-172.
15. ŠROGL, J. - ČEPIČKA, J. - PRŮCHA, P.: Změny obsahu hořkých látek při kvašení v cylindrických tancích. Kvasný průmysl, 40, 1990, s. 296-300.
16. BRESLIN, P. A. S. - BEAUCHAMP, G. K.: Suppression of bitterness by sodium: Variation among bitter taste stimuli. Chemical Senses, 20, 1995, s. 609-623.
17. Analytica EBC. 4. vyd. Zurich : Brauerei und Getränke Rundschau, 1987.

Do redakcie došlo 4.7.2000.

#### **Application of microfiltration at bitterness reduction of waste brewery yeasts for use in foods**

BUGAN, G. - TURIC, M. - DÖMÉNY, Z. - ŠMOGROVIČOVÁ, D. - STOPKA, J. - SCHLOSSER, Š.:  
Bull. potrav. Výsk., 39, 2000, p. 203-211.

SUMMARY. Waste brewery yeasts contain a remainder of 90 % of beer. The article describes the application of crossflow microfiltration for remaining beer separation from waste brewery yeasts. The article further deals with subsequent bitterness reduction of the recovered biomass. To reduce the bitterness, sodium salts acceptable for food industry were used. The best results were achieved using the solution of sodium chloride as a bitterness reducing agent, which reduced the original bitterness from 54 BU (bitterness units) by 55 %. The yeasts after bitterness reduction may be used in foods.

KEYWORDS: bitterness reduction; waste brewery yeasts; microfiltration