

## Z NÁPOJOVÉHO PRŮMYSLU

### Zvýšení trvanlivosti nealkoholických nápojů elektrochemickou dezinfekcí vody

VÁCLAV POTĚŠIL, JOSEF URBÁNEK, STANISLAV LANĚK, Jihomoravské pivovary, n. p., Brno

663.632  
663.631.087

Elektrochemická dezinfekce vody, která se nejlépe provádí tzv. elektrokatadynací, nalézává v nápojářském průmyslu stále širší a nové možnosti, a to zejména tam, kde jde o následnou úpravu pitné vody k přímému použití jako součásti výrobku. Výhodou elektrokatadynace je, že v žádném případě neznehodnocuje potravinářské výrobky z hlediska nežádoucího pachu nebo chuťových vlastností. Přestože způsob elektrokatadynace vody, tj. vpravování vypočteného množství iontů stříbra do vody nebo jiné kapaliny slabým stejnosměrným proudem je znám již několik desítek let, nebyl náležitě využíván, jednak pro nedostatek vhodných účinných přístrojů, jakož i z neznalosti jejich účelného použití.

Oligodynamická účinnost, která je základem při dezinfekci vody, projevuje se působením velmi malých dávek těžkých kovů nebo jejich solí (Ag, Bi, Ce, Cu, Mo, Sb, Te, Ti) na mikroorganismy, a to zejména na baktérie; přičemž podstata účinnosti není však dosud bezpečně prozkoumána a prokázána. Vysvětluje se tím, že vyloučené ionty jsou nositelé určitého elektrického napětí, které vyvolává jejich rychlý pohyb, tzv. převod iontů. Při elektrokatadynaci k dezinfekci vody pro potravinářské účely nejlépe vyhovuje používání ryzího stříbra jako elektrody v aktivátoru přístroje, které při zcela nepatrných dávkách je pro lidský organismus netoxické a nehromadí se v něm.

Vysoká účinnost nepatrných kvantitativních dávek ionálně rozpuštěného stříbra ve vodě je charakterizována tím, že např. ve vodě, která obsahuje  $100 \gamma$  ionálně rozpuštěného stříbra, je v každém ml této vody  $10^{15}$ , čili tisíc bilionů iontů stříbra. Má-li např. voda v 1 ml 100 000 baktérií, připadá na každou z nich  $10^{10}$ , tj. deset miliard iontů stříbra. Kromě toho takto dezinfikovaná voda je po určitou dobu aktivně baktericidní, nevznikají koroze nebo inkrustace. Kromě účinků dezinfekčních má oligodynamie také silné účinky konzervační tím, že proti všem jiným dezinfekčním prostředkům a způsobům neníci tzv. buňkové záření.

Vlastní oligodynamie má však i své nedostatky, které velmi úzce souvisejí se způsobem, kterého se k využití oligodynamických vlastností používá. Při používání kontaktního způsobu, kde náplň kontaktní nádoby je speciálním způsobem nabitá kata-

dynizačním stříbrem a má velký mikroskopický až submikroskopický povrch s velkou půrovitostí 3 až 4 mikrony je nevýhoda v tom, že voda nesmí mít příliš nízkou teplotu, nesmí obsahovat větší množství iontů železa a mangantu, musí být prosta organických látek a musí být zajištěna poměrně dlouhá doba styku vody s katadyňační náplní.

Oligodynamické prostředky, tj. Sagen, Movidyn, Mikropur, Oligodyn, Cumasina jsou poměrně drahé a jejich plynulé a přesné dávkování je obtížné. Používá se jich ponejvíce pro nárazovou dezinfekci, zvláště studní nebo k preventivní úpravě vody. Jako nejvhodnější způsob se provozně nejlépe osvědčila elektrochemická dezinfekce vody elektrokatadynací, při níž je možné přesně a plynule dávkovat do protékající vody ionty stříbra slabým stejnosměrným proudem při napětí 2 až 5 V a intenzitě 100 až 400 mA.

Výhoda tohoto způsobu spočívá v tom, že:

a) množství iontů stříbra dávkovaných do vody se dá přesně vypočítat podle Faradayova zákona, z něhož vyplývá, že proud intenzity 1 A může za 1 hodinu vpravit do roztoku nejvíše 4,0023 g stříbra;

b) aktivátor elektrokatadynového přístroje se dá velmi snadno zapojit přímo na výrobní linku tak, aby protékající voda byla dezinfikována před vlastním odvzdušněním a kárbonizací,

c) seřízením miliampérmetru, kterým se řídí intenzita proudu, se současně reguluje dávkování ionálně rozpuštěného ryzího stříbra do vody.

Spotřeba elektrické energie je minimální a např. při 50% využití a aktivaci  $100 \gamma$  iontů stříbra na 1 l vody postačuje 1 Ah asi na  $20 \text{ m}^3$  vody při napětí 3 až 5 V.

Při zapojení přístroje se postupuje tak, že se nejdříve zjistí množství protékající vody a podle závislosti intenzity elektrického proudu na množství vody se stanoví intenzita v mA podle následujícího přehledu, který je sestaven na základě dlouhodobých provozních zkušeností:

*Množství protékající vody l/h:*

360 900 1800 2700 3600 4500 5400 6300 7200

*Intenzita elektrického proudu v mA:*

100 200 250 300 350 350 400 450 500 600

Před vlastním použitím a zavedením elektrokatadynace vody je však nutno provést pečlivé biologické laboratorní vyšetření, a to stanovením potřebného množství vyloučených iontů stříbra v měrných jednotkách gama, tak aby dezinfekce vody byla účinná.

Ionty stříbra vyloučené do vody se jednak vážou a chemicky reagují se solemi rozpuštěnými ve vodě jako jsou např. chloridy, sirlíky apod., čímž oslabují vlastní oligodynamickou účinnost a dávkování je nutno zvýšit tak, aby ve vodě bylo obsaženo i volné stříbro, které je schopno zajistit další baktericidnost, a tím i zvýšit trvanlivost nápojů. Biologicky vázaného stříbra je malá část, které se váže na živé organismy, reaguje s bílkovinami jejich buněčné plasmy a usmrcuje mikroorganismy.

Biologické laboratorní zkoušky se konaly vždy se dvěma sériemi vzorků, u nichž se použilo stejného materiálu, tj. vody používané k technologickým účelům a normálnímu provoznímu sirupu (tresť, pomerančový, lesní a zahradní směs). První série vzorků se připravila bez použití elektrokatadynace vody a druhá série s vodou, která byla elektrokatadynovaná množstvím 200 γ iontů stříbra na 1 l.

Obě série se uložily v termostatu při 25 °C. U první série se vytvořil sediment již po 5 dnech, kdežto u druhé série, když se neobjevil sediment ani po 10 dnech, se teplota v termostatu zvýšila na 37 °C. Při dalším sledování této druhé série se nezjistil sediment ani po 37 dnech. Vznik velmi jemného, sotva postřehnutelného sedimentu byl patrný teprve po 60 dnech, přitom v dalším se objem sedimentu nezvětšoval.

Mikroskopickým vyšetřením sedimentů se zjistilo, že první série vzorků obsahovala nespouštětelné množství divokých kvasnic, koků a diplokoků, kdežto u druhé série po průměrné 60denní inkubaci byly mikroskopické preparáty skoro čisté.

Při degustačních zkouškách se u vzorků vyrobených limonád z vody, která byla elektrokatadynovaná, zjistily lepší chuťové vlastnosti, a to vysvětlujeme stykem před tím upravené karbonizované vody se sirupem za výhodných biologických podmínek, čímž se umožnilo jejich dokonalého promísení.

Při sledování účinnosti v době trvanlivosti se získaly výsledky uvedené v tabulce 1.

Tabulka 1

Druh výrobku	Trvanlivost při 20 °C počet dní	
	voda normální	voda elektrokatadynovaná 200 γ/l
tresť pomerančová	8	65
lesní směs	6	68
zahradní směs	6	68
malina	7	60
kofola	8	68
pomo	8	60
oranž 12	10	68

Při dalších biologických zkouškách se sledoval vliv vody, do níž bylo za použití elektrokatadynace nadávkováno různé množství iontů stříbra v rozmezí 100 až 500 γ na 1000 ml. Na Endo-agaru a do

Savageovy půdy se naočkovaly *Escherichia coli* a sledovala účinnost zamezení růstu těchto mikroorganismů při různých dávkách iontů stříbra ve vodě. Vzorky se inkubovaly v termostatu při 37 °C po dobu 48 hodin. Ve vzorcích, které neobsahovaly ionty Ag nastalo totální narůstání *E. coli*, kdežto u vzorků s obsahem iontů Ag od 100 do 200 γ nastalo značné silné omezení růstu a naprostá zábrana nárůstu byla pozorována od 250—300 γ iontů stříbra při množství protékající vody 1800 l/h.

Optimální podmínky pro růst mikroorganismů *E. coli* se volily záměrně; takové podmínky se nevyskytují při normálním provozu výroby nealkoholických nápojů a proto se dosáhlo při použití elektrokatadynace vody v normálních provozních podmínkách značně lepších výsledků již při množství 200 γ iontů Ag v 1000 ml vody.

Ověřené biologické rozbory jsou shodné s výsledky rozborů podle Süpple-Wernera [1], kde je vyjádřena závislost účinnosti na teplotě a době při použití kontaktní katadynace, která je značně méně účinná a vyžaduje poměrně dlouhou dobu ke zničení všech bakteriálních zárodků (tabulka 2).

Tabulka 2

Rozbor podle Süpple-Wernera při použití kontaktní katadynace vody

Teplota vody °C	Množství Ag γ/l	Kontrola	Počet <i>E. coli</i> za			
			1 h	4 h	6 h	24 h
20	500	14 000	240	0	0	—
	100	12 300	1 260	0	0	—
	10	10 800	3 000	60	0	—
	0	24 000	25 000	15 600	16 700	—
	500	26 000	16 900	2 700	780	0
	100	19 000	15 000	2 500	1 500	0
0	10	27 000	18 000	4 600	3 800	120
	0	22 000	26 000	21 000	27 000	22 000

Naproti tomu u elektrokatadynace, tj. elektrochemické dezinfekce vody, kterou lze provádět dvěma způsoby, a to buď tlakovým, nebo normálním bez tlaku volným protékáním vody přes aktivátor, opatřený stříbrnými elektrodami, je účinnost dezinfekce značně rychlejší a působení uvolněných iontů stříbra se projevuje výraznou konzervační účinností.

Způsob zapojení elektrokatadynových přístrojů, jak tlakového, tak i bez tláku, je znázorněn na obr. 1 až 4.

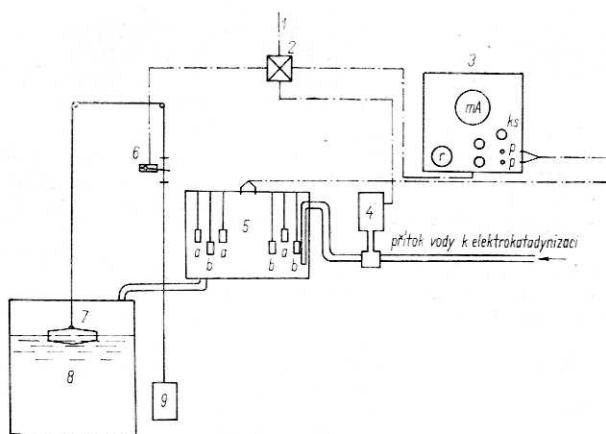
Spolehlivost elektrokatadynace závisí rovněž na fyzikálních a chemických vlastnostech vody, avšak v podstatně menší míře než je tomu u kontaktní katadynace. Vlastní dávky stříbra se řídí u elektrokatadynace účelem, pro který je dezinfikovaná voda určena a také jejím chemickým složením. Pro pitné účely se vystačí s množstvím 50 až 150 γ  $\text{Ag}^{+}/\text{l}$ , tj. v průměru 0,1 mg/l, pro sodovkárenské účely doporučujeme minimální mez 200 γ  $\text{Ag}^{+}/\text{l}$ .

Na katadynační účinek nemá vliv pH vody v rozmezí 6 až 8 s tvrdostí v rozsahu 10 až 50 °něm. Vyšší obsah organických látek, jakož i chlóru podstatně snižuje účinek katadynace, takže v těchto případech je zapotřebí vodu filtrovat a následně dechlorovat.

Nepatrná množství stříbra ve vodě se nejlépe zjišťuje velmi citlivou reakcí podle Feigla [1], při níž lze *p*-dimethylaminobenzilidenrhodanidem zjistit stříbro ještě při zředění 1 : 5 000 000.

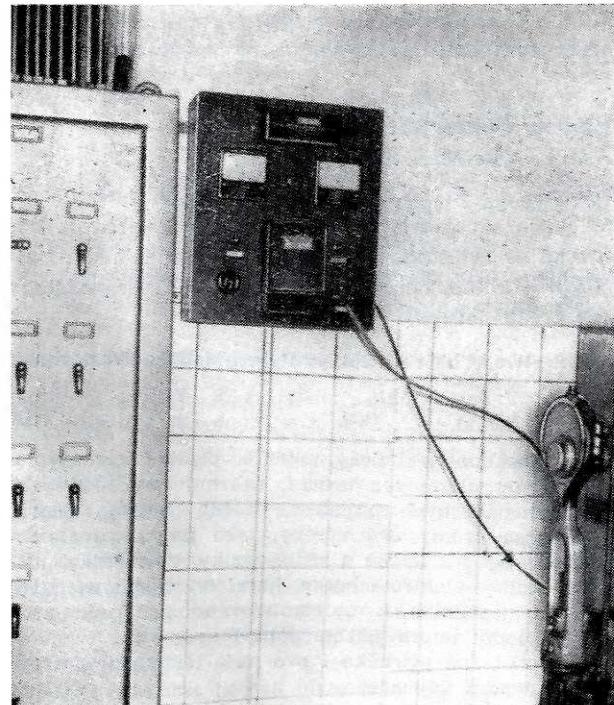
Zkoušený roztok se proleje éterem s přísadou 0,03 % acetonového roztoku jmenovaného činidla. Po protřepání vznikne v rozdělovací vrstvě mezi vodou a éterem načernalý sediment vysrážené soli stříbrorhodanidové, jejíž množství se pak stanoví kolorimetricky.

Výpočet množství vyloučeného stříbra při elektrokatalyzaci do vody protékající ke karbonizaci na impregnačním stroji lze snadno vypočítat podle

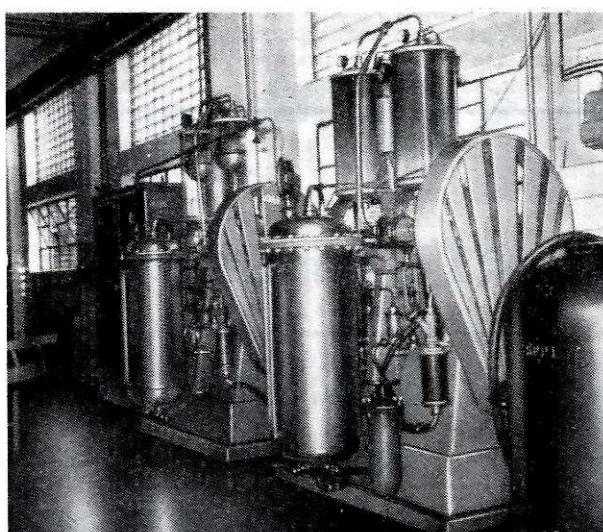


Obr. 1. Schéma zapojení elektrokatalytových přístrojů  
1 — přívod elektrické energie; 2 — rozvodná krabice elektrické energie; 3 — regulační elektroskřín (Tesla-Rožnov); 4 — automatický elektroventil; 5 — vlastní aktivátor; 6 — spinaci automatické zařízení; 7 — plovák; 8 — nádrž na katadynizovanou vodu; 9 — vyrovnávací závaží; a — stříbrné elektrody; b — nerez elektrody; mA [milampérmetr]; r — regulátor; ks — kontrolní světlo; p — pojistky; - - - - - elektroinstalace

Obr. 2. Rozvodná deska



Obr. 3. Aktivátor — stříbrné elektrody



Obr. 4. Celkový pohled na zapojení elektrokatalytu u impregnačního stroje IS-4

Faradayova zákona, který určuje množství elektrickým proudem vyloučené látky při elektrolýze tak, že váhové množství vyloučené látky ( $v_g$ ) je přímo úměrné množství elektřiny, jež projde elektrolytem. Výpočet se stanoví na základě zjištěné intenzity proudu na ampérmetru elektrokatalytového přístroje podle tohoto vztahu:

$$M = 0,0000104 \cdot i \cdot t \cdot a/m, \text{ přitom } 0,0000104 \cdot i \cdot t \cdot \frac{a}{m}$$

kde:  $M$  je množství vyloučené hmoty v gramech,  
 $i$  — intenzita elektrického proudu v ampérech,  
 $t$  — doba rozkladu ve vteřinách,  
 $a$  — atomová hmota Ag (10,88),  
 $m$  — mocenství vyloučené látky.

#### Závěr

Vhodným využitím a zapojením elektrokatalytových přístrojů k elektrochemické dezinfekci technologické vody do výrobní linky při výrobě nealkoholických nápojů lze jednoduchým způsobem, který je snadno ovladatelný a z hlediska ekonomického

velmi levný, značně zlepšit podmínky ke zvýšení trvanlivosti nealkoholických nápojů, jakož i zlepšit jejich chuťové vlastnosti. Přístroje jsou tuzemské výroby a to ekonomický význam v tom, že odpadá ztížené opatřování devíz k zajištění podobných zařízení ze zahraničí.

Vyzkoušet využitelnost tohoto způsobu by bylo velmi vhodné v jiných potravinářských výrobních úsecích, a to hlavně tam, kde voda tvoří podstatnou část výrobku bez následné úpravy nebo kde se používá k čištění, tj. k mytí kádí, ležáckých sudů, tanků, lahví i transportních sudů.

Velmi vhodné by bylo i využít takto upravenou vodu k ošetřování násadových kvasnic v zásobních vanách. Současně se domníváme, že využití tohoto způsobu by značně snížilo používání konzervačních prostředků při zpracování zeleniny a jiných potravinářských výrobků.

#### Literatura

[1] Hynek Stuchlík: Dezinfekce vody. SNTL 1958, 58, 92, 185.

Lektoroval Josef Markvart

Došlo do redakce 10. 7. 1967

#### ПОВЫШЕНИЕ СТОИКОСТИ БЕЗАЛКОГОЛЬНЫХ НАПИТКОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ДЕЗИНФЕКЦИЕЙ ВОДЫ

Новым направлением в области технологии обработки воды является использование олигодинамического влияния солей тяжелых металлов, главным образом серебра. Опыт показывает, что серебро, рассеянное в воде постоянным током эффективно дезинфицирует воду предназначенную для изготовления газированных безалкогольных напитков.

#### ERHÖHUNG DER HALTBARKEIT BEI ALKOHOLFREIEN GETRÄNKEN DURCH ELEKTROCHEMISCHE WAS- SERDESINFektION

In der gegenwärtigen Desinfektions-technologie kommt die Bedeutung des oligodynamischen Effektes der Salze der Schwermetalle, insbesondere des Silbers, zur Geltung. Die Erfahrungen zeigen, dass sich für die Betriebe der alkoholfreien Getränke die Applikation des Silbers in diffusem Zustand durch Gleichstrom eignet.

#### IMPROVING THE STABILITY OF NON-ALCOHOLIC BEVERAGES THROUGH ELECTROCHEMICAL DI- SINFECTION OF WATER

One of the new methods in the water treatment technology is based on the oligodynamic effect of some heavy metal salts, especially of silver ones. Experience indicate that silver — if finely dispersed by continuous current — is an efficient disinfectant, very suitable for plants making carbonated non-alcoholic beverages.