

# MIGRACIJA ALUMINIJA U SUSTAVU SVIJETLO PIVO - AMBALAŽA

---

**Kovačić, Lucija**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2019**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Karlovac  
University of Applied Sciences / Veleučilište u Karlovcu**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:128:242810>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-08**



**VELEUČILIŠTE U KARLOVCU**  
Karlovac University of Applied Sciences

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Karlovac University of Applied  
Sciences - Institutional Repository](#)



zir.nsk.hr



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

**VELEUČILIŠTE U KARLOVCU**  
**STRUČNI STUDIJ PREHRAMBENA TEHNOLOGIJA**  
**PIVARSTVO**

Lucija Kovačić

**MIGRACIJA ALUMINIJA U SUSTAVU SVIJETLO PIVO-  
AMBALAŽA**

ZAVRŠNI RAD

KARLOVAC, prosinac 2019.



**Veleučilište u Karlovcu**

Stručni studij prehrambena tehnologija

Pivarstvo

Lucija Kovačić

**Migracija aluminija u sustavu svijetlo pivo-ambalaža**

Završni rad

Mentor: dr.sc. Jasna Halambek, predavač

Broj indeksa studenta: 0314615012

Karlovac, prosinac 2019.

Zahvaljujem mentorici dr.sc. Jasni Halambek na danim savjetima i smjernicama, a koja je svojim znanjem doprinijela izradi završnog rada. Hvala joj na nesebičnoj pomoći koju mi je pružila ne samo prilikom izrade završnog rada, već tijekom cijelog studija.

Nadasve zahvaljujem svojoj obitelji koja mi je bila podrška i oslonac kroz cijelo moje školovanje.

## IZJAVA O AUTENTIČNOSTI ZAVRŠNOG RADA

Ja, **Lucija Kovačić**, ovime izjavljujem da je moj završni rad pod naslovom **Migracija aluminijski u sustavu svjetlo pivo-ambalaža** rezultat vlastitog rada i istraživa te se oslanja se na izvore i radove navedene u bilješkama i popisu literature. Ni jedan dio ovoga rada nije napisan na nedopušten način, odnosno nije prepisan iz necitiranih radova i ne krši autorska prava.

Sadržaj ovoga rada u potpunosti odgovara sadržaju obranjenoga i nakon obrane uređenoga rada.

Karlovac, 29.11.2019.

Lucija Kovačić

---

Veleučilište u Karlovcu  
Odjel prehrambene tehnologije  
Stručni studij prehrambena tehnologija

Završni rad

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti  
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

### MIGRACIJA ALUMINIJA U SUSTAVU SVIJETLO PIVO-AMBALAŽA

*Lucija Kovačić*

**Rad je izrađen u kemijskom laboratoriju Veleučilišta u Karlovcu**

**Mentor:** Dr.sc. *Jasna Halambek, pred.*

#### **Sažetak**

Cilj ovog rada bio je ispitati sadržaj aluminija (mg/L) u uzorcima svijetlog piva pakiranog u staklenu ambalažu i aluminijske limenke, kao i radlera grejp menta te ga usporediti sa sadržajem aluminija u istim uzorcima piva u kojima se nalazio uzorak metalnog aluminija kroz 150 dana. Spektrofotometrijskom metodom dokazano je da najmanje aluminija ima u uzorcima svijetlog piva koje je bilo pakirano u staklene boce (0,0056 mg/L), kod svijetlog piva pakiranog u limenkama ta vrijednost iznosi 0,011 mg/L, dok je najveća vrijednost dobivena u uzorcima radlera 0,0728 mg/L. Sadržaj aluminija u uzorcima piva i radlera značajno se povećao nakon što je u njih bio uronjen metalni aluminij, što ukazuje na migraciju aluminijskih iona iz pakiranja u svijetlo pivo. Na uzorcima aluminija koji su bili u kontaktu sa svijetlim pivom uočena je pojava lokalizirane pitting korozije, dok u uzorcima radlera dolazi do jednolike korozije aluminija.

**Broj stranica:** 26

**Broj slika:** 11

**Broj tablica:** 2

**Broj literaturnih navoda:** 21

**Broj priloga:** -

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Ključne riječi:** aluminij, korozija, migracija, svijetlo pivo, radler.

**Datum obrane:** 16.12.2019

#### **Stručno povjerenstvo za obranu:**

1. dr. sc. *Ines Cindrić*, v.pred.
2. dr. sc. *Sandra Zavadlav*, v. pred.
3. dr. sc. *Jasna Halambek*, pred.
4. dr. sc. *Goran Šarić*, pred. (zamjena)

**Rad je pohranjen u knjižnici Veleučilišta u Karlovcu, I. Meštrovića 10, 4700 Karlovac, Hrvatska.**

## BASIC DOCUMENTATION CARD

---

**Karlovac University of Applied Sciences**  
**Department of Food Technology**  
**Professional Study of Food Technology**

**Final paper**

**Scientific Area: Biotechnical Sciences**  
**Scientific Field: Food Technology**

### ALUMINIUM MIGRATION IN LIGHT BEER-PACKAGING SYSTEM

*Lucija Kovačić*

**Final paper was performed in chemistry laboratory of Karlovac University of Applied Sciences.**  
**Supervisor:** Ph.D. *Jasna Halambek*, lecturer

#### **Abstract**

The objective of this thesis was to examine the amount of aluminum (mg/L) among samples of light beer stored in glass bottles and in aluminum cans, as well as grapefruit-mint radler, and to compare the results with those of identical samples containing a sample of solid aluminum during 150 days. Spectrophotometry showed that the least amount of aluminum was in specimens of beer stored in glass bottles (0,0056 mg/L), with beer stored in aluminum cans the amount was 0,011 mg/L, while the highest amount was found in radler samples, amounting to 0,0728 mg/L. The amount of aluminum in samples of light beer and radler increased significantly after a sample of solid aluminum was added which implies migration of aluminum ions from packaging to beer. The samples of solid aluminum which were in contact with light beer contained localized pitting corrosion, while the samples in contact with radler contained uniform corrosion of solid aluminum.

**Number of pages:**26

**Number of figures:**11

**Number of tables:**2

**Number of references:**21

**Original in:** Croatian

**Key words:** aluminum, corrosion, light beer, migration, radler.

**Date of the final paper defense:** 16.12.2019

#### **Reviewers:**

1. Ph.D. *Ines Cindrić*, sen. lecturer
2. Ph.D. *Sandra Zavadlav*, sen. lecturer
3. Ph.D. *Jasna Halambek*, lecturer
4. Ph.D. *Goran Šarić*, sen. lecturer (substitute)

**Final paper deposited in:** Library of Karlovac University of Applied Sciences, I. Meštrovića 10, Karlovac, Croatia.



# Sadržaj

|   |    |
|---|----|
| UVOD .....  | 1  |
| 2. TEORIJSKI DIO .....  | 2  |
| 2.1. Pivo.....  | 2  |
| 2.1.1. Osnovni kemijski sastav piva .....                                   | 3  |
| 2.1.2. Proizvodnja radler piva.....   | 5  |
| 2.2. Pakiranje piva .....   | 6  |
| 2.2.1. Staklena ambalaža .....  | 6  |
| 2.2.2. Metalna ambalaža .....   | 7  |
| 2.2.3. Plastična ambalaža.....  | 8  |
| 2.2.4. Tehnološki proces punjenja i pakiranja piva .....                    | 9  |
| 2.3. Aluminij u prehrambenoj industriji .....                               | 11 |
| 2.3.1. Korozija i migracija aluminija iz ambalaže .....                     | 12 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....  | 14 |
| 3.1. Materijali .....   | 14 |
| 3.1.1. Uzorci piva .....  | 14 |
| 3.1.2. Uzorci aluminija .....   | 14 |
| 3.1.3. Reagensi za određivanje sadržaja ukupnih kiselina .....              | 14 |
| 3.1.4. Reagensi za spektrofotometrijsko određivanje aluminija.....          | 14 |
| 3.2. Metode rada.....   | 15 |
| 3.2.1. Određivanje pH i provodnosti piva .....                              | 15 |
| 3.2.2. Određivanje sadržaja ukupnih kiselina.....                           | 15 |
| 3.2.3. Gravimetrijsko određivanje brzine korozije .....                     | 15 |
| 3.2.4. Spektrofotometrijsko određivanje aluminija .....                     | 16 |
| 3.2.5. Snimanje površine uzoraka aluminija metalografskim mikroskopom ..... | 16 |
| 4. REZULTATI.....   | 17 |
| 5. RASPRAVA.....  | 21 |
| 6. ZAKLJUČCI.....   | 24 |
| 7. LITERATURA.....  | 25 |

## UVOD

Pivo je jedno od najstarijih alkoholnih pića dobiveno alkoholnim vrenjem. Pod pivom se podrazumijeva slabo alkoholno piće, koje se proizvodi procesom alkoholnog vrenja iz slada, hmelja, vode i pivskog kvasca. Voda je glavni dio tog pića, dok se slad dobiva od žitarica, najčešće je to ječam, ali se mogu koristiti i druge žitarice kao što je pšenica. Slad daje pivu punoću okusa, dok se hmelj koristi kao konzervans. Hmelj je također odgovoran za ugodan miris ali i gorak okus piva. Danas se osnovna podjela piva bazira na vrsti kvasca za vrenje sladovine (lager-pivo donjeg vrenja i ale-pivo gornjeg vrenja), masenom udjelu ekstrakta (slaba, standardna, specijalna, dvostruko sladna i ječmena vina), glavnoj sirovini (ječam, pšenica itd.), boji i volumnom udjelu alkohola. U svijetu se najviše konzumiraju tzv. lager piva ili "piva donjeg vrenja" koja se dobivaju vrenjem pivske sladovine pomoću različitih sojeva čiste kulture kvasca vrste *Saccharomyces uvarum*. Za naše tržište uglavnom se proizvode standardna svijetla lager piva kao što su Ožujsko, Karlovačko, Pan, Osječko, Zlatorog, Staročeško itd. koja čine preko 90% domaće proizvodnje i potrošnje piva.

Pivo se najčešće pakira u staklene boce, aluminijske limenke i tzv. „keg“ bačve koje mogu biti od 5 do 50 litara te u posljednje vrijeme i u PET ambalažu. Aluminijski je najviše korišten metal ne samo kao ambalažni materijal već i kao materijal od kojeg su u industriji proizvodnje piva izrađeni fermentori, posude za kuhanje i filteri. Aluminijski u pivu potječe od osnovnih sirovina koje se koriste za njegovu proizvodnju (voda, hmelj, slad, kvasac i dodaci), a kako proces proizvodnje napreduje od sladovine do piva, aluminijski se pojavljuje u većoj koncentraciji (Ivušić et al., 2006). Navedeno ukazuje na činjenicu da jedan dio aluminijski u pivu dopijeva iz procesne opreme (fermentori i filteri), dok drugi dio prelazi u pivo skladištenjem posebice u aluminijskoj ambalaži. Čimbenici koji najviše utječu na migraciju aluminijski iz ambalaže su pH vrijednost piva, temperatura skladištenja, debljina organskog premaza na limenci i prisustvo korozivnih tvari (različite kiseline prisutne u pivu) (Šeruga et al., 1997).

Iz navedenih razloga, cilj ovog rada je odrediti moguću migraciju aluminijski u kontaktu s uzorcima svijetlog piva pakiranog u staklene boce i aluminijske limenke, kao i u uzorcima radlera (grejp-menta) pakiranog u aluminijske limenke. Sadržaj aluminijski određivan je spektrofotometrijski, a u uzorcima piva je određivana i brzina korozije aluminijski (bez prevlake laka) tijekom skladištenja od 150 dana.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Pivo

Pivo se proizvodi više od 5000 godina, prvi zapis o pivu je otisnut u Mezopotamskom klinastom pismu iz oko 2800 god pr.n.e. Sama proizvodnja piva bila je regulirana zakonima babilonskog kralja Hamurabija i poznato je da su Sumerani 40% žitarica koristili za proizvodnju kruha te se on dalje koristio za proizvodnju piva. U drevnom Egiptu pivo je također bilo popularno piće. Pivo se slučajno otkrilo, i to tako da je netko u posudi ostavio kruh kojeg je zatim navlažila kiša, kao posljedica toga kruh se opljesnivio, zatim je započelo alkoholno i mliječno-kiselo vrenje, kao rezultat svega toga je bila kaša sa alkoholom. Vrlo rano se otkrilo da pivo ne sadrži opasne mikroorganizme (Marić, 2009).

S kršćanstvom pivo se počinje proizvoditi u samostanima te sama proizvodnja piva postaje muški posao. U 14. stoljeću počinje se koristiti hmelj kao začim, prije njega koristile su se mješavine različitih biljaka. Svaki samostan je imao svoju tajnu mješavinu. 23. travnja 1516. godine, donosi se bavarski zakon o čistoći piva – „*Reinheitsgebot*“ – smiju se koristiti samo ječmeni slad, hmelj, voda i kvasac (Marić, 2009).

Danas se pod nazivom pivo podrazumijeva osvježavajuće piće s malom koncentracijom alkohola i karakterističnom aromom po hmelju. Pivo se tradicionalno proizvodi vrenjem pivske sladovine s pivskim kvascima. Osnovna sirovina za proizvodnju piva je pivski slad, odnosno proklijalo i osušeno zrnje pivskog ječma. Osim ječma mogu se koristiti i ostale žitarice poput pšenice, raži, riže i kukuruza. Hmelj se dodaje kao začim koji pivu daje ugodnu aromu i gorčinu.

Pivo se može podijeliti prema vrsti kvasca koji se koristi za vrenje, udjelu alkohola, boji, masenom udjelu ekstrakta, glavnoj sirovini. Prema vrsti kvasca dijeli se na „*lager pivo*“ ili „*pivo donjeg vrenja*“ te se za njegovu proizvodnju koristi *Saccharomyces uvarum*, zatim se proizvode „*ale piva*“ ili „*piva gornjeg vrenja*“, za vrenje se koristi *Saccharomyces cerevisiae*. Ovdje pripada i afričko pivo, jer se koristi druga vrsta kvasca, a to je *Schizomyces pombe* te spontano prevrela piva gdje se koriste sojevi „*divljih neselekcioniranih*“ kvasca koji dolaze iz zraka te sa zidova. Prema boji pivo se može podijeliti na svijetla, crvena, tamna i crna, to su sve zapravo nijanse žute, crne, crvene i crveno-smeđe boje. Na temelju udjela alkohola se može pivo podijeliti na bezalkoholna piva, standardna piva (preko 3,5 vol%), jaka piva (iznad 5 vol%) te se proizvode ječmena piva koja imaju udjel alkohola sličan onome u vinu (iznad 10 vol%) (Marić, 2009).

### 2.1.1. Osnovni kemijski sastav piva

Osnovni sastojci piva su voda, etanol, ugljikov dioksid i neprevreli dio ekstrakta sladovine. Udio etanola u pivu može biti od 0,5% kod bezalkoholnih piva do preko 8% kod ječmenih vina. Standardna lager piva sadrže od 3,5% alkohola i do 0,5% ugljikova dioksida. Ugljikov dioksid daje svježinu i reskost te je važan za stvaranje pjene na pivu. Pivo također sadrži od 2,5 do 8% suhe tvari, odnosno 90% neprevrelog ekstrakta čine ugljikohidrati, a manje od 10% proteini. Najznačajniji vitamini u pivu su svakako vitamini B-kompleksa i biotin (Marić i Nadvornik, 1995).

Pivo također može sadržavati male količine nusproizvoda koji nastaju tijekom alkoholnog vrenja kao što su: viši alkoholi, diacetil, esteri, aldehidi i sumporni spojevi. Poželjni sastojci arome su viši alkoholi i esteri i njihova prisutnost u odgovarajućim koncentracijama je preduvjet za visoku kakvoću piva, a udio im se povećava tijekom glavnog i naknadnog vrenja piva (Marić, 2009). Pivo je također i značajan izvor mineralnih tvari poput natrija, sumpora, kalija, cinka, fosfora, bakra, željeza i magnezija.

Od organskih kiselina najviše može biti octene (30-200 mg/L), propionske (1-5 mg/L), maslačne (0,5-1,5 mg/L), oksalne (2-20 mg/L) i jantarne (16-140 mg/L). Više od 100 organskih i masnih kiselina identificiranih je u pivu. Neke od njih potječu iz sladovine, mnoge su dobivene kao rezultat metabolizma kvasca. Formiranje i izlučivanje organskih kiselina koje nastaju tijekom fermentacije doprinosi smanjenju pH. One daju pivu „kiseo“ ili „slankast“ okus (Briggs, 2004). Tipičan kemijski sastav nekih vrsta piva prikazan je u Tablici 1.

**Tablica 1.** Kemijski sastav nekih vrsta piva (Briggs et al, 2004).

| <b>Parametri</b>                 | <b>100% Malt, Pilsener</b> | <b>Minhen, Helles</b> | <b>Jaki ale</b> | <b>IPA</b>  | <b>Svijetli ale</b> | <b>Crvena piva</b> | <b>Pšenično</b> | <b>Specijalna i sezonska</b> |
|----------------------------------|----------------------------|-----------------------|-----------------|-------------|---------------------|--------------------|-----------------|------------------------------|
| <b>Gustoća</b>                   | 1,007-1,014                | 1,003-1,102           | 1,007-1,027     | 1,007-1,016 | 1,0047-1,006        | 1,0062-1,0198      | 1,0044-1,0238   | 1,0034-1,0347                |
| <b>Prividni ekstrakt</b>         | 1,75-3,60                  | 0,66-3,31             | 1,73-6,86       | 1,89-4,19   | 1,21-4,83           | 1,61-5,04          | 1,15-6,04       | 1,57-8,71                    |
| <b>Alkohol (% w/w)</b>           | 3,05-4,66                  | 3,26-4,81             | 4,02-8,00       | 2,25-7,26   | 2,93-5,89           | 3,17-6,28          | 3,03-6,51       | 1,46-5,63                    |
| <b>Pravi ekstrakt (% w/w)</b>    | 3,52-5,17                  | 2,64-4,89             | 4,65-10,24      | 3,31-6,92   | 2,80-6,83           | 3,31-6,77          | 2,91-7,46       | 2,75-9,37                    |
| <b>Osnovna sladovina (°P)</b>    | 10,87-13,06                | 9,88-13,50            | 12,43-24,50     | 7,78-20,35  | 8,99-17,50          | 9,81-18,42         | 10,01-19,32     | 8,0-17,0                     |
| <b>Stvarni stupanj prevrenja</b> | 56,0-70,2                  | 59,2-76,4             | 56,8-74,8       | 58,2-70,8   | 53,4-76,6           | 52,7-71,0          | 45,6-72,9       | 24,3-75,9                    |
| <b>Kalorije</b>                  | 143,6-172,0                | 63,5-178,6            | 165-346,6       | 124,2-278,5 | 125,7-238,5         | 127,6-250,8        | 130,2-264,8     | 106,0-230,5                  |
| <b>pH</b>                        | 3,74-4,63                  | 3,99-4,77             | 3,81-4,83       | 3,87-4,74   | 3,78-4,64           | 3,86-4,99          | 3,66-4,82       | 3,14-4,60                    |
| <b>Boja</b>                      | 2,9-8,8                    | 3,1-15,3              | 14,9-47,4       | 6,7-26,0    | 4,1-52,5            | 9,4-54,4           | 3,8-49,0        | 4,4-68,7                     |
| <b>Gorčina</b>                   | 3,1-51,2                   | 13,7-30,5             | 15,4-67,3       | 24,3-78,6   | 6,5-67,2            | 12,4-35,5          | 8,2-33,9        | 7,5-42,2                     |
| <b>Vicinalni diketoni (ppb)</b>  | 0,01-0,04                  | 0,01-0,09             | 0,03-0,29       | 0,01-0,20   | 0,01-0,22           | 0,01-0,16          | 0,01-0,38       | 0,01-0,22                    |
| <b>Soli (Na)</b>                 | 3-45                       | 11-50                 | 24-322          | 14-113      | 13-123              | 17-100             | 14-86           | 13-150                       |
| <b>DMS (ppb)</b>                 | 3-73                       | -                     | -               | -           | -                   | -                  | -               | -                            |
| <b>SO<sub>2</sub> (ppm)</b>      | -                          | 0-3,2                 | -               | -           | -                   | -                  | -               | -                            |

### 2.1.2. Proizvodnja radler piva

Radler je nastao prema poznatoj legendi koja govori kako se jedan bavarski gostioničar susreo s mnogo biciklista te se, kako bi im ugasio žeđ, dosjetio da ima zalihu soka od limuna kojeg je stavio u pivo i prodavao kao „*Radlermass*“ (litra za bicikliste). Radler je miješano piće, koje se dobiva miješanjem piva i bezalkoholnog pića. Tradicionalno se dobiva miješanjem srednje tamnog piva sa sokom od limuna i limete. Danas se sve više koristi svjetlo pivo za proizvodnju radlera i osim soka od limuna dodaje mu se i sokovi od mandarina, bazge, breskve, grejpa, mente. Radleri u različitim zemljama imaju i različite nazive, tako se na primjer u Švicarskoj, Francuskoj i Španjolskoj radler naziva *panaché* (franc. mješavina), u Njemačkoj je poznat kao *Ententeich*, dok se u Nizozemskoj koristi naziv *Sneeuw witje* što je nizozemska riječ za snijeg. U Hrvatskoj vlasnik trgovačkog znaka „*Radler*“ je Karlovačka pivovara d.d., a koja je članica Heineken grupe. Radler se također kao i pivo pakira u staklene boce, aluminijske limenke i PET ambalažu. Postotak alkohola u radleru iznosi od 0-2,5 vol%. Neki ne sadrže umjetna sladila, konzervanse, ni umjetna bojila (Anonymus, 2017).

## **2.2. Pakiranje piva**

Kreiranje ambalaže je složen proces, koji zahtjeva stručnjake iz različitih područja rada. Ambalaža mora prihvatiti sadržaj te ga zaštititi tijekom pakiranja, transporta, skladištenja, prodaje te do konačne uporabe. Od ambalaže se zahtijeva mogućnost lakog otvaranja da ne dođe do povreda. Staklena i metalna ambalaža za pivo teže se otvaraju i one zahtijevaju pomagala za otvaranje, koja su priložena uz sam proizvod ili ih kupac ima sam. Prije otakanja piva u ambalažu, potrebno je ukloniti sastojke čije čestice uzrokuju mutnoću. Prva pivska ambalaža je bila jednostavna, koristile su se osušene tikve i bundeve, glinene posude i drvene bačve, a danas se koriste staklene boce, PET ambalaža i Al-limenke (Vujković et al, 2007).

### **2.2.1. Staklena ambalaža**

U staklenu ambalažu spadaju staklene boce (Slika 1.). Za pakiranje piva se koriste povratne i nepovratna staklena ambalaža. Povratne boce se vraćaju proizvođaču piva te ih on može koristiti opet kod punjenja piva nakon što ih ponovno strojno opere. Vraćanjem povratnih boca može se očuvati okoliš, ali se može i uštediti energija. Primjena staklenih boca započinje u 20. stoljeću, iako su se one već i ranije koristile. 1886. godine započinje industrijska proizvodnja boca lijevanjem u hladne čelične kalupe. Nakon što je otkriveno da svjetlo kvari aromu piva, pivske boce postaju smeđe boje i od 1892. godine počinju se zatvarati krunskim čepom. Sam oblik boca se mijenjao iz razloga kao što su privlačnost, težina, otpornost na unutarnji zrak, brzo i učinkovito strojno pranje, punjenje i zatvaranje. Staklena boca se mora čvrsto zatvoriti da se spriječi gubitak CO<sub>2</sub> i da se smanji dodir sa zrakom. Za zatvaranje se koriste krunski čepovi koji su od bijelog lima te sadrži stlačivu podstavu materijala. Čepovi su danas najčešće obloženi s polivinil kloridom (PVC) ili se može koristiti polietilen visoke gustoće (PEHD) (Marić, 2009).

Nakon punjenja piva u boce, one se slažu u gajbe i slažu na palete te čuvaju u rashladnom skladištu na temperaturi oko 10°C. Razlog tome je da se pivo, ako je na toplome počinje zagrijavati i to pridonosi njegovom kvarenju. Jedina mana staklenim bocama je njihova težina i lomljivost (Marić, 2009).



**Slika 1.** Pivo u staklenoj boci (CroExpress, 2015.)

### 2.2.2. Metalna ambalaža

Prvo pivo u limenci se pojavilo 1935. godine u Newarku te je tada bilo proizvedeno 2000 limenki za tržište. Najveći problem bio je prelazak metalnih iona u samo pivo, što je rezultiralo pojavom metalnog okusa piva i zamućenošću. Koristili su se različiti premazi sve dok se nisu počele proizvoditi epoksi-fenolne smole koja sprječava prelaz metalnih iona na pivo. Danas se najviše koriste Al-limenke - takve limenke imaju s unutarnje strane premaz kako aluminij ne bi došao u doticaj s pivom, jer je štetan. Limenke (Slika 2.) se sastoje od dva dijela – tijela i poklopca, podnose unutarnji tlak od 6,2 bara, debljina stjenki je 0,09 mm, dok volumen može biti od 0,25,0,33 do 0,50L. Pivo se u limenci pasterizira nakon samog punjenja te zbog toga ima karakterističan pasterizacijski okus odnosno okus po kruhu. Ako se pivo u limenci duže vrijeme skladišti, može se stvoriti okus po kupusu te se smanjuje voćni okus i aromatična svojstva.

Prednosti limenki je to što su lagane, nisu lomljive, daju se savršeno slagati jedna na drugu, jedna od prednosti je što se pivo u njima brže hladi, lakše se recikliraju od staklenih boca, pogodne su za transport i skladištenje. Nedostaci su viša cijena nepovratne ambalaže, neprimjerenost izravnog konzumiranja te moguće zagađenje okoliša (Marić, 2009).





Slika 2. Pivo u limenci (Laurence, 2015.)

### 2.2.3. Plastična ambalaža

Zbog lake lomljivosti staklenih boca, počele se su primjenjivati plastične polietilenske boce (PET), također se koriste povratne i nepovratne plastične boce. PET boce ( Slika 3.) koje se koriste pivo nedovoljno štite od gubitka ugljičnog dioksida i svjetlosti. Danas se koristi nova generacija boca koje su izrađene od višeslojne plastike s preprekama koje reduciraju kisik. Mana im je što su relativno skupe, a sama trajnost piva je kraća nego u staklenim bocama ili limenkama. Propusnost boca za kisik ovisi i o materijalu od kojeg su napravljene, boce koje su napravljene od polietilennaftalana (PEN) imaju 10-15 puta veću nepropusnost za plinove od boca koje su napravljene od polietilentereftalata (PET) (Marić, 2009).



Slika 3. Pivo u PET ambalaži (Pivnica, 2009).

## 2.2.4. Tehnološki proces punjenja i pakiranja piva

Osnovna pravila kod punjenja piva su sprječavanje dodira piva sa kisikom (od 0,02 do 0,04 mg O<sub>2</sub>/L tijekom punjenja), sprječavanje pada tlaka piva kako bi se spriječio gubitak CO<sub>2</sub> te je potrebno često prati dijelove uređaja koji dolaze u kontakt sa pivom, kao i čitavog postrojenja za punjenje i pakiranje. Proces se sastoji od sljedećih operacija: pranje boca, kontrola opranih boca, punjenje i zatvaranje boca, biološka stabilizacija i lijepljenje etiketa. Osnovni princip punjenja je pod povišenim tlakom. Odmah nakon punjenja slijedi zatvaranje boca, za što se najčešće koriste krunski zatvarači s PVC umetkom, zbog dobrog brtvljenja koriste se twistoff (okretni) i pulloff (potezni) čepovi (Marić, 2009).

### Proces punjenja i pakiranja:

1. **Pranje boca:** uklanjanje vidljivih unutarnjih i vanjskih nečistoća, uklanjanje mikroorganizma, danas se koriste automatske perilice i pranje traje 10-15 minuta, provodi se prednamakanje boca u vodi čija temperatura polako raste, boce prolaze kroz jednu ili više kupki sa lužinom, koja se zatim ispiru, lužina koja se koristi je 1% NaOH s aditivima.
2. **Kontrola opranih boca:** vrši se automatska kontrola opranih boca, sve boce koje nakon pranja nisu dovoljno oprane uklanjaju se i idu dalje na pranje.
3. **Punjenje:**
  - a) **punjenje piva u boce** (Slika 4) : sustav mora jamčiti: učinkovito punjenje bez gubitka piva, jednakomjernu napunjenost boca, sprječavanje sekundarnog zagađenja i gubitak CO<sub>2</sub>. Dvije varijante punjenja: **1:** tlak u boci jednak je tlaku u rezervoaru za pivo u punjaču, ventil se otvara samo onda kad je tlak jednak tlaku u punjaču, a boca se puni zbog visinske razlike, **2:** tlak boce je niži nego u punjaču i zbog toga pivo ulazi u bocu, i to ubrzava samo punjenje. Punilice moraju imati dva ventila i to ventil sa dugačkom cijevi za punjenje (punjenje boca odozdo prema gore) i ventil bez cijevi za punjenje i kratkom unutarnjom cijevi koja služi za usisavanje zraka iz boce (vakumiranje, punjenje boca odozgo prema dolje), te je brzina punjenja veća. Zaostali zrak se istiskuje pomoću pivske pjene. Nakon punjenja boce se odmah zatvaraju krunskim čepom. (Marić, 2009)
  - b) **punjenje piva u limenke:** dva su principa punjenja piva u limenke:
    - uređaji za punjenje s jednom komorom – punjenje slijedi odmah nakon što se izjednače tlakovi, punjenje se prekida kada se zatvori ventil za punjenje

- volumetrijski uređaji za punjenje – volumen se određuje u komorama koje imaju visoko rezolucijske ultra-zvučne sonde, imaju mogućnost sterilizacije limenke parom i natlačuju limenke sa CO<sub>2</sub> prije punjenja.

Pivo se istače kroz 14-16 sapnica pod kutom od 30- 45° u odnosu na tijelo limenke. Na dno limenke se označuje datum minimalne trajnosti , zatim slijedi ispiranje za što se koristi čista voda, punjenje je slično kao punjenje boca, jedina razlika je u tome što se limenke ne podižu, nego se ventili bez cijevi spuštaju u limenke. Nakon punjenja odmah slijedi zatvaranje, poklopac se može staviti na limenku i zatvaračica je hermetički zatvori. Zatim se zatvorena limenka sa pivom podvrgne pasterizaciji, koja se provodi u tunelskim pasterizatorima, limenke su tijekom pasterizacije okrenute naopako. Kad je pasterizacija završena slijedi kontrola razine napunjenosti. Sve limenke koje ne odgovaraju po volumenu napunjenosti se uklanjaju (Marić, 2009).

**c) opremanje boca (etiketiranje):** podrazumijeva se lijepljenje etiketa, koje su trbušne, leđne i vratne i postavljanje kapsule ili folije preko čepa i grla boca. Na bocama mora biti navedeno: naziv i adresa proizvođača, naziv proizvoda, minimalni rok upotrebljivosti, udjel alkohola, volumen, nazivi aditiva (alergeni) ako su upotrijebljeni (Marić, 2009).



**Slika 4.** Postrojenje za punjenje i pakiranje piva (24 sata, 2019.)

### 2.3. Aluminij u prehrambenoj industriji

Metalni materijali koji se koriste u prehrambenoj industriji ne smiju biti toksični, njihovi produkti korozije ne smiju zagađivati prehrambene proizvode niti mijenjati njihova organoleptička svojstva (boju, okus, miris, izgled, konzistenciju), moraju imati visoke kriterije estetskog oblikovanja, kemijsku otpornost prema agresivnim sredinama. Aluminij je upravo zbog svojih dobrih kemijskih i fizikalnih svojstava našao primjenu u prehrambenoj industriji. U prehrambenoj industriji se uglavnom koristi kao ambalažni materijal (limenke, tube, poklopci, omoti, kontejneri za čuvanje i transport, folije, bačve, te u kombinaciji s ostalim materijalima za dobivanje višeslojnih laminata). Također se može koristiti i za proizvodnju cjevovoda, izmjenjivača topline, filtera, tankova, posuda za kuhanje, skladišnih tankova. Ima dobra toplinska i mehanička svojstva, nepropustan je na plinove, svjetlost, mirise i ima dobru korozijsku otpornost (Halambek i sur., 2016).

Aluminij je srebrno-bijeli sjajan metalni element, male gustoće te je jako rastezljiv, otporan je na djelovanje atmosferskih plinova, nekih kiselina i koroziju. Dobar je vodič topline i elektriciteta. Talište aluminija je 660°C, dok mu je vrelište pri 2519°C. Vrlo je reaktivan, ali ga štiti tanak prozirni sloj oksida, koji nastaje na zraku, on je strukturno vezan površinu aluminija, ne ljušti se i zbog toga štiti metal od daljnje oksidacije. Sloj oksida koji je nastao je toliko gust da kroz njega ne mogu proći vlaga i zrak (Dopuđa, 2008).



**Slika 5.** Alumijske limenke (Raos, 2017).

Nastali oksid stabilan je u otopinama pH vrijednosti između 4 – 9, a topiv je samo u jako lužnatim i u jako kiselim otopinama (osim HNO<sub>3</sub> koja je oksidans i pomaže stvaranju zaštitnog filma), pri čemu je aluminij izložen intenzivnom procesu korozije uz razvijanje

vodika. Najagresivnije kiseline za aluminij su klorovodična i mravlja, a hladna octena kiselina slabo nagriza aluminij, dok topla praktično na njega ne djeluje. Prema lužinama je aluminij znatno osjetljiviji, a najjače djelovanje ima 5 % otopina natrijevog hidroksida (Vargel, 2004).

### **2.3.1. Korozija i migracija aluminija iz ambalaže**

Korozija je oksidacija površine metala koja je uzrokovana okolnim sadržajem kao što su kisik, vlaga, temperatura, kiseline, svjetlost i mikroorganizmi. Dolazi do fizikalno-kemijske promjene metala. Može se podijeliti na kemijsku i elektrokemijsku koroziju. Kemijska korozija predstavlja oksidaciju metala sa kisikom i događa se kod neelektrolita, ona se najčešće očituje na vanjskoj strani same limenke, dok se elektrokemijska korozija odvija u prisutnosti elektrolita i uzrokovana je oksidacijsko-redukcijskim reakcijama (Vujković i sur., 2007).

Korozija se može prema geometrijskom obliku podijeliti na opću, lokalnu, interkristalnu i selektivnu. Opća korozija se događa na cijeloj površini materijala, te može biti neravnomjerna i ravnomjerna. Selektivna korozija može biti opća i lokalna, te događa se samo na jednoj od komponenata ili faza višekomponentnog materijala (Esih i Dugi, 1997). Lokalna korozija samo neke dijelove materijala, može se podijeliti na pjegastu, pitting ili rupičastu koroziju, potpovršinsku i kontaktnu koroziju. Lokalna korozija se smatra opasnom, jer nastaju koroziranjem nastaju rupice koje često nisu otkrivene tijekom pregleda površine (Halambek, 2011). Interkristalna korozija je izrazito opasna jer može izazvati žilavost materijala i smanjiti njegovu čvrstoću (Žutinić, 2012).

Prema Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom, materijali i predmeti ne smiju otpuštati opasne tvari u hranu u količinama koje bi mogle naštetiti zdravlju čovjeka ili izazvati nepoželjne promjene hrane. Ako postoji mogućnost da će doći do korozije kod uporabe metalne ambalaže, ona mora biti zaštićena organskim prevlakama ili metalnim prevlakama (NN 125/2009).

Kemijski sastojci hrane (ugljikohidrati, masti, proteini, vitamini, minerali) i njena pH vrijednost utječu na njezinu reaktivnost s metalnom ambalažom, ali ovisi i o samoj kvaliteti metalne ambalaže te o uvjetima skladištenja. Reakcijom hrane i metalne ambalaže dolazi do elektrokemijskih reakcija te dolazi do organoleptičkih promjena hrane (Vujković i sur., 2007).

Metalna ambalaža koja se koristi za pakiranje hrane mora očuvati njezinu svježinu i kvalitetu s naglaskom na zdravstvenu ispravnost. To znači da je mora čuvati od kemijskih, mikrobioloških utjecaja s ciljem da joj se poveća trajnost (Šimić, 2013).

Količina tvari koja je migrirala u hranu može se izračunati migracijskim testom s modelnim otopinama hrane u uvjetima temperature i vremena. Također može se odrediti provođenjem migracijskog testa dok migracija u hranu ili modelnu otopinu ne bude 100%, ili matematičkim modeliranjem to jest procjenom prijenosa tvari iz materijala u hranu (Šarkanj i sur., 2010).

Danas gotovo da i nema potpuno inertne ambalaže, poznato je da kiseli mediji mogu prouzročiti koroziju metalne ambalaže. Metalizirani polimerni slojevi koji su namijenjeni za pakiranje kisele hrane mogu izazvati organoleptičke promjene, dolazi do otapanja kontaktne površine. Ako se govori o plastičnoj ambalaži može doći do krivog odabira samog materijala od kojeg će se izraditi ambalaža, što rezultira zaostajanjem oligomera, monomera koji mogu migrirati u hranu i samim time čine hranu zdravstvenom neispravnom (Šarkanj i sur., 2010).

Migracija aluminijskog materijala koji imaju zaštitni premaz je zanemariva, dok s druge strane kod materijala koji nemaju zaštitni premaz migracija ovisi o pH vrijednosti samog prehrambenog proizvoda. Ako je proizvod kiseli bit će jače izražena migracija aluminijskog materijala. Također može se koristiti i kao aditiv u obliku aluminijskih soli (emulgatori, zgušćivači, sredstva za rahljenje) radi očuvanja trajnosti i svježine i poboljšanja organoleptičkih svojstava (Halambek i sur., 2016).

Upotreba aluminijskog materijala dosta je raširena u pivarskoj industriji, od njega još uvijek mogu biti izrađeni filteri, fermentori, također se koristi za pakiranje piva u obliku limenki. U pivo može dospjeti iz samih sirovina, i njegov udio se povećava kako se proizvodnja provodi kraju. Koncentracija aluminijskog materijala u svjetlom pivu pri temperaturi od 4°C iznosi od 170 do 360 µg/L, a kod temperature od 22°C se količina aluminijskog materijala može povećati čak do 520 µg/L (Halambek i sur., 2016).

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

#### **3.1. Materijali**

##### **3.1.1. Uzorci piva**

Uzorci pakiranog piva nabavljeni su direktno iz pivovare Heineken i odmah korišteni za daljnja ispitivanja: a) Karlovačko svijetlo pivo pakirano u staklene boce

b) Karlovačko svijetlo pivo pakirano u aluminijske limenke

c) Radler grejp-menta pakirano u aluminijske limenke

##### **3.1.2. Uzorci aluminija**

Ispitivanja korozije i migracije aluminija provedena su na uzorcima aluminijskog lima (99,85% Al). Za sva gravimetrijska mjerenja korišteni su uzorci aluminija oblika kvadra prosječnih dimenzija 2,5 cm x 2,5 cm.

##### **3.1.3. Reagensi za određivanje sadržaja ukupnih kiselina**

Otopina NaOH ( $c = 0,1 \text{ mol/L}$ ).

Otopina fenolftaleina.

##### **3.1.4. Reagensi za spektrofotometrijsko određivanje aluminija**

Otopina  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $c = 0,011 \text{ mol/L}$ ).

Otopina askorbinske kiseline (1%).

Acetatni pufer (HAc/NaAc).

Otopina metiloranža.

Otopina eriokromcijanina R.

Otopina EDTA ( $0,01 \text{ mol/L}$ ).

## 3.2. Metode rada

### 3.2.1. Određivanje pH i provodnosti piva

Vrijednosti pH i provodnosti piva određivane su na multimetru Hach LangeHQ 440d pri sobnoj temperaturi odmah nakon što su uzorci doneseni u laboratorij.

### 3.2.2. Određivanje sadržaja ukupnih kiselina

Sadržaj ukupnih kiselina određen je titracijom s 0,1 M NaOH, uz fenolftalein kao indikator. 50 ml piva je oslobođeno od CO<sub>2</sub> mućkanjem u vodenoj kupelji pri 40°C kroz pola sata. Uzorci svijetlog piva i radlera titrirani su izravno uz dodatak 5-6 kapi fenolftaleina. Koncentracija ukupnih kiselina u pivu određuje se pomoću izraza (1):

$$c(\text{ukupnih kiselina}) = \frac{c(\text{NaOH}) \times V(\text{NaOH}) \times f}{V(\text{uzorka})} \text{ mol/L} \quad (1)$$

### 3.2.3. Gravimetrijsko određivanje brzine korozije

Određivanje brzine korozije gravimetrijskom metodom zasniva se na mjerenju mase uzoraka prije i nakon izlaganja djelovanju korozivnog medija, da bi se odredio gubitak ili prirast mase uzoraka nakon djelovanja korozivnog medija (Esih i Dugi, 1990).

U ovom radu za svako mjerenje korištena su po dva uzorka aluminijske legure koja su mehanički obrađena brusnim papirom finoće 150, 400, 600 i 800 te isprani destiliranom vodom, i odmašćena acetonom prije provođenja mjerenja, odnosno prije vaganja i uranjanja u ispitivane uzorke piva. Uzorci su vagani na analitičkoj vagi Shimadzu AUW\_320. Pripremljeni uzorci su postavljeni u laboratorijske bočice s plastičnim čepom (50 mL), pazeći pri tome da im je cijela slobodna površina metala uronjena u ispitivanu otopinu bez dodira sa stjenkom. Određivanja brzina korozije ispitivanih metala u uzorcima piva provedena su pri sobnoj temperaturi (25°C ± 0,1°C) nakon 150 dana izlaganja djelovanju ispitivanih uzoraka piva.

Nakon navedenog određenog vremenskog perioda, uzorci aluminijske legure su izvađeni iz otopina, osušeni filter papirom, te vagani na analitičkoj vagi, a u ispitivanim uzorcima piva je određen sadržaj aluminijske legure spektroskopskom metodom.



### 3.2.3.1. Određivanje brzine korozije

Brzina korozije izračunava se prema izrazu (2):

$$v = \frac{\Delta m}{S * \Delta t} \quad (2)$$

$\Delta m$  – razlika u masi uzorka prije i nakon eksperimenta ( $\mu\text{g}$ )

$v$  – brzina korozije ( $\mu\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ )

$S$  – slobodna površina uzorka ( $\text{cm}^2$ )

$\Delta t$  – vrijeme (period) izlaganja uzoraka djelovanju ispitivanih otopina (dani)

### 3.2.4. Spektrofotometrijsko određivanje aluminija

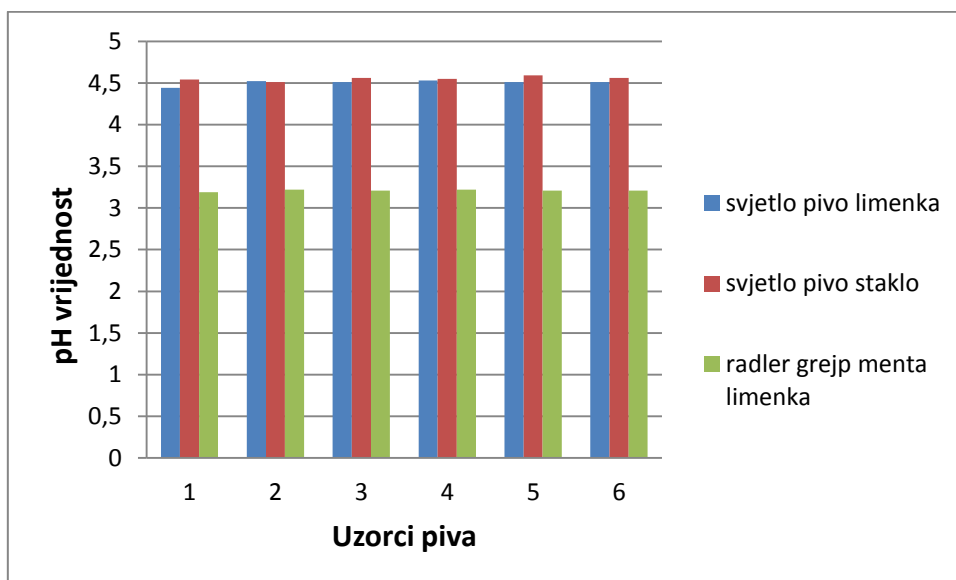
Spektrofotometrijsko određivanje aluminija u pivu određeno je u uzorcima piva nakon što su dopremljeni u laboratorij i nakon određivanja brzine korozije aluminija nakon 150 dana izlaganja pri  $25^\circ\text{C}$ .

Profiltrirani uzorci piva titriraju se s otopinom sumporne kiseline ( $c = 0,011 \text{ mol/L}$ ) uz indikator metiloranž do promjene boje. Uzorci piva se razrijede, te se u jednu odmjernu tikvicu doda isti volumen sumporne kiseline koji se utrošio za titraciju, a u drugu 1 mL više. U jednu tikvicu dodaje se 1 mL EDTA i ona služi kao slijepa proba. U obje tikvice dodaje se 1 mL askorbinske kiseline, 10 mL pufera, erikromcijanina. Uzorci se ostave stajati 30 minuta, nakon čega je udio aluminija ( $\text{mg/L}$ ) određivan na UV-Vis spektrofotometru Shimadzu 2600 na 535 nm.

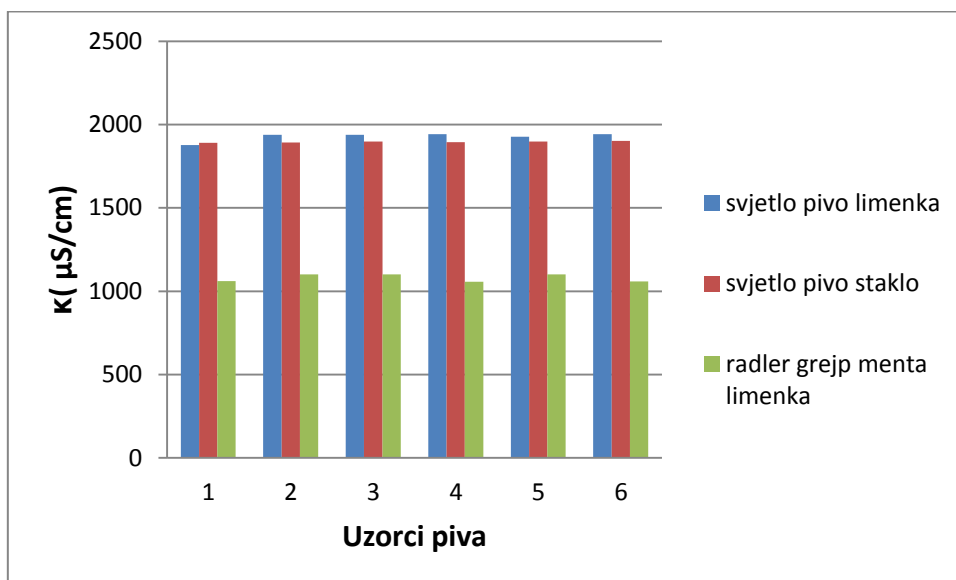
### 3.2.5. Snimanje površine uzoraka aluminija metalografskim mikroskopom

Površine uzoraka aluminija snimljene su metalografskim optičkim mikroskopom Olympus Tokio, Epityp II, Type MO21 pri uvećanju 200 X nakon što su bili izloženi uzorcima piva tijekom 150 dana na  $25^\circ\text{C}$ .

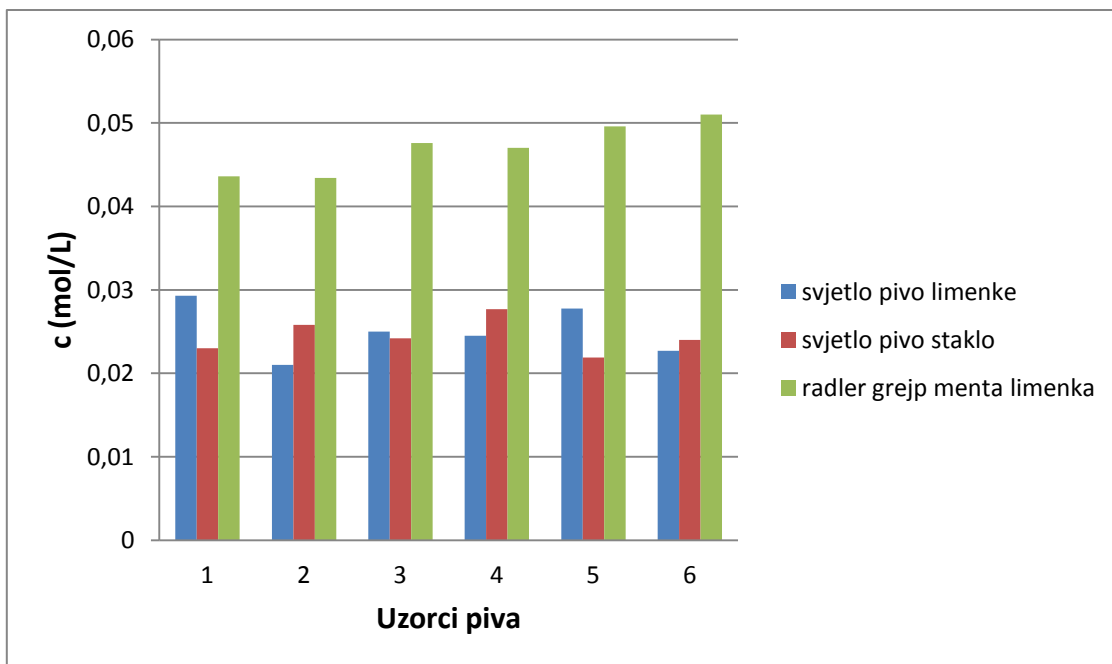
## 4. REZULTATI



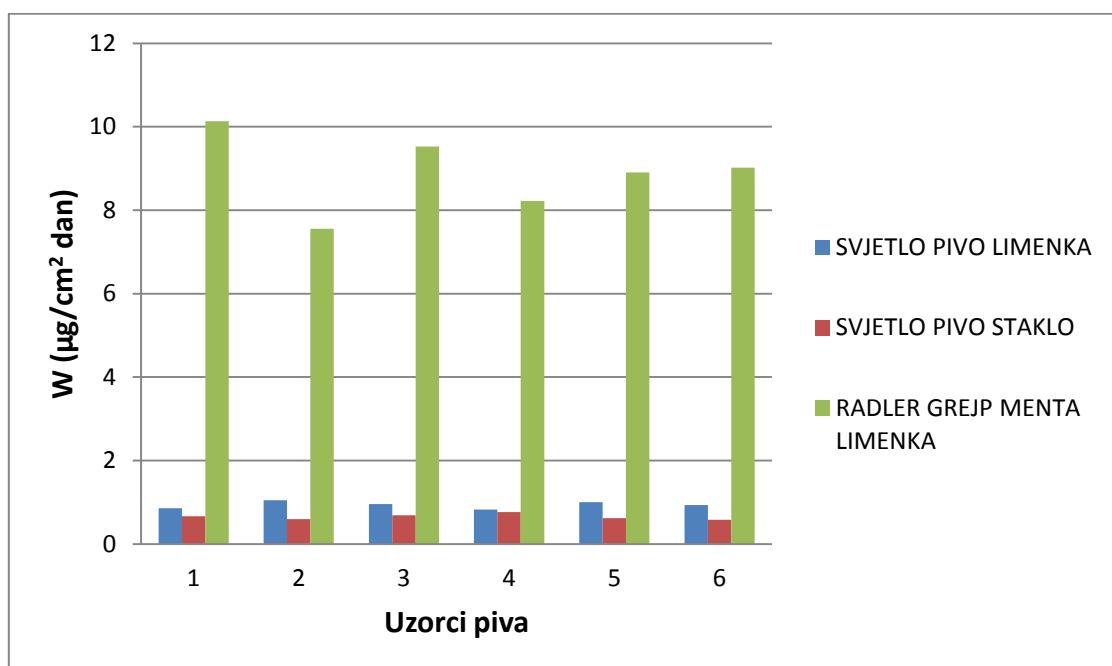
Slika 6. Izmjerene vrijednosti pH u uzorcima piva pri 25°C.



Slika 7. Izmjerene vrijednosti električne provodnosti ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) u uzorcima piva pri 25°C.



Slika 8. Sadržaj ukupnih kiselina određen titrimetrijski u uzorcima piva izražen u mol/L.



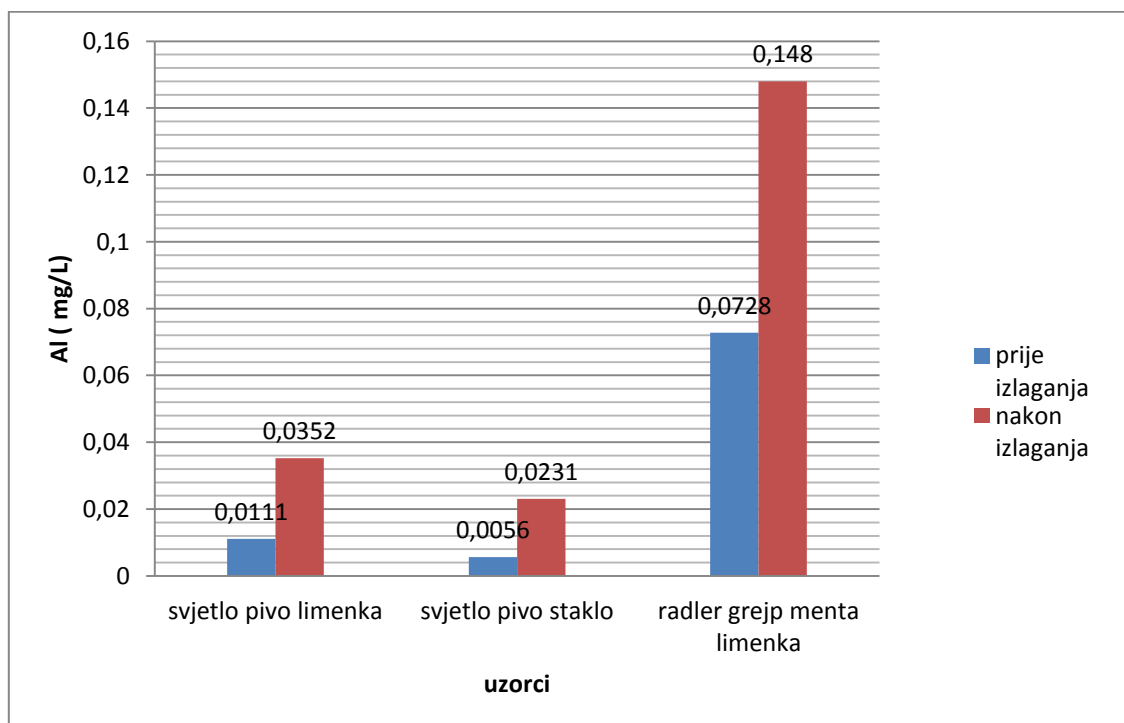
Slika 9. Brzine korozije aluminija ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  dan) u uzorcima piva određene gravimetrijskom metodom na  $25^\circ\text{C}$ .

**Tablica 2.** Sadržaj aluminija (mg/L) u uzorcima piva određen spektrofotometrijski na 25°C.

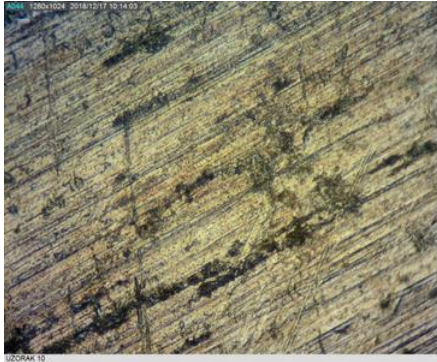
|                           | Sadržaj aluminija mg/L |        |                      |        |                            |       |
|---------------------------|------------------------|--------|----------------------|--------|----------------------------|-------|
|                           | Svijetlo pivo-limenka  |        | Svijetlo pivo-staklo |        | Radler grejp menta-limenka |       |
|                           | A                      | B      | A                    | B      | A                          | B     |
| <b>Uzorak 1</b>           | 0,015                  | 0,038  | 0,007                | 0,025  | 0,072                      | 0,125 |
| <b>Uzorak 2</b>           | 0,009                  | 0,029  | 0,005                | 0,022  | 0,068                      | 0,148 |
| <b>Uzorak 3</b>           | 0,009                  | 0,030  | 0,005                | 0,020  | 0,073                      | 0,155 |
| <b>Uzorak 4</b>           | 0,012                  | 0,035  | 0,003                | 0,019  | 0,066                      | 0,142 |
| <b>Uzorak 5</b>           | 0,011                  | 0,033  | 0,008                | 0,028  | 0,081                      | 0,163 |
| <b>Uzorak 6</b>           | 0,020                  | 0,046  | 0,006                | 0,025  | 0,077                      | 0,159 |
| <b>Srednja vrijednost</b> | 0,0111                 | 0,0352 | 0,0056               | 0,0231 | 0,0728                     | 0,148 |

A- Sadržaj aluminija određen u uzorcima piva prije gravimetrijske analize

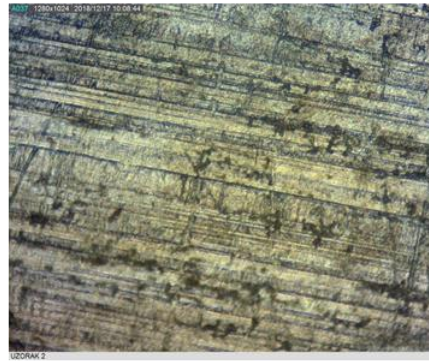
B- Sadržaj aluminija u uzorcima piva nakon gravimetrijske analize.



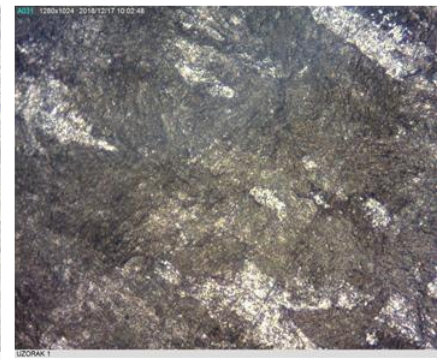
**Slika 10.** Srednje vrijednosti sadržaja aluminija (mg/L) u uzorcima piva određene prije i nakon gravimetrijske analize (izlaganja metalnom aluminiju) pri 25°C.



(a)



(b)



(c)

**Slika 11.** Površine aluminija snimljene optičkim metalografskim mikroskopom (200X) nakon 150 dana izlaganja a) u svijetlom pivu-limenka, b) svijetlom pivu-staklo i c) radler grejpa menta.

## 5. RASPRAVA

Migracija metala iz ambalaže u namirnicu moguća je u direktnom kontaktu metala i ispitivane namirnice, a ovisi o nizu čimbenika od kojih su najvažniji kemijski sastav namirnice, pH, prisutnosti kisika, te vrsta i kvaliteta metalne ambalaže. Prilikom interakcije u sustavu hrana ambalaža dolazi do elektrokemijskih reakcija koje uzrokuju otpuštanje metalnih iona u namirnicu i nastanak metalnih spojeva koji su glavni uzrok promjena senzorskih svojstava namirnice, ali i njezine zdravstvene ispravnosti.

Cilj ovog rada bio je ispitati sadržaj aluminijske limenke, kao i radlera grejp menta, te ga usporediti sa staklenu ambalažu i aluminijske limenke, kao i radlera grejp menta, te ga usporediti sa sadržajem aluminijske limenke u istim uzorcima piva u kojima se nalazio uzorak metalnog aluminijske limenke kroz 150 dana. Uz pH vrijednost, električnu provodnost i sadržaj ukupnih kiselina, određena je i brzina korozije aluminijske limenke gravimetrijski.

Određivanje pH vrijednosti u uzorcima piva prikazano je na Slici 6. iz koje je vidljivo da su pH vrijednosti svijetlog piva pakiranog u limenke i staklenu ambalažu podjednake i iznose oko 4,5. Ovakve vrijednosti su uobičajene za svijetla piva i jedan su od pokazatelja kvalitete piva, pa je tako poznato da bi pH vrijednost piva (12% ekstrakta) trebala biti u rasponu od 4,05-4,30 (Marić, 2009.)

Iz Slike 6. je također vrlo lako uočiti da pH vrijednosti uzoraka radlera grejp menta pokazuju znatno niže vrijednosti i to oko 3,2. Niža pH vrijednost u odnosu na svijetlo pivo rezultat je kemijskog sastava radlera odnosno njegove proizvodnje. S obzirom da je ispitivani radler dobiven miješanjem piva i bezalkoholnog pića, u ovom slučaju soka grejpa uz dodatak arome mente, dodatak soka koji u sebi sadržava veće količine organskih kiselina, posebice limunske kiseline značajno utječe na promjenu, odnosno smanjenje pH vrijednosti.

Dobivene rezultate potvrđuje i sadržaj ukupnih kiselina u ispitivanim uzorcima piva i radlera određen volumetrijskom metodom. Na slici 8. vidljivo je da najveću koncentraciju ukupnih kiselina imaju uzorci radlera i to u rasponu od 0,046 do 0,051 mol/L. Važno je naglasiti da je sadržaj ukupnih kiselina određen u uzorcima svijetlog piva (limenka i staklo) u pola manji u odnosu na uzorke radlera (0,022 do 0,029 mol/L).

Električna provodnost u otopinama elektrolita ovisi prvenstveno o sadržaju otopljenih tvari odnosno iona kao i o temperaturi. Iz Slike 7. može se primijetiti da se u svim ispitivanim uzorcima svijetlog piva vrijednosti provodnosti kreću oko 2000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , dok su vrijednosti u

radleru značajno manje i iznose oko 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Ovakvi rezultati mogući su zbog činjenice da se u radleru nalazi velika količina slabih organskih kiselina (male vrijednosti stupnja disocijacije) što znači da se u otopini ne nalaze u obliku iona, već kao molekule, te je broj iona odgovornih za prijenos električne energije značajno manji u odnosu na pivo bez dodatka soka od grejpa.

Poznato je da se aluminij koristi između ostaloga i zbog svoje dobre korozijske otpornosti prema mnogim agresivnim sredinama. Ta otpornost posljedica je brzog stvaranja zaštitnog, pasivnog sloja oksida (najčešće  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) na njegovoj površini u kontaktu sa zrakom i vodenim otopinama. Iako na površini aluminijska u doticaju sa zrakom trenutačno nastaje zaštitni sloj aluminijskog oksida, do značajnog otapanja zaštitnog sloja kao i daljnjeg otapanja aluminijska dolazi u svim sredinama u kojima je pH vrijednost niža od 4 i viša od 8 (Pavić, 2014).

Kako su u ovom radu ispitivani uzorci piva imali pH vrijednost oko 4 i nižu, provedena je gravimetrijska analiza kojim su određene brzine korozije uzoraka aluminijska u ispitivanim uzorcima svijetlog piva i radlera nakon 150 dana izlaganja pri  $25^\circ\text{C}$ . Dobivene vrijednosti brzina korozije ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  dan) uzoraka aluminijska u svijetlom pivu i radleru prikazane su na Slici 9. Dobivene vrijednosti jasno ukazuju da u radleru dolazi do značajno veće brzine korozije nego u uzorcima svijetlog piva koje je bilo pakirano u limenke i staklene boce. Brzina korozije aluminijska u radleru iznosi od 7,555 do 10,133  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  dan, dok su te vrijednosti za svijetlo pivo (limenka i staklo) značajno niže i kreću se u rasponu od 0,578 do 1,047  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  dan. Ovakvo ponašanje aluminijska u ispitivanim uzorcima nije neočekivano, s obzirom da su gore navedene metode dokazale da uzorci radlera imaju značajno nižu pH vrijednost (3,2) i viši sadržaj ukupnih kiselina (0,05 mol/L) u odnosu na uzorke svijetlog piva. Korozija i migracija aluminijska u uzorcima radlera posljedica je brzog otapanja kako zaštitnog sloja oksida tako i same osnove aluminijska zbog niske pH vrijednosti medija. Naime, poznato je da u kiselim otopinama dolazi do otapanja aluminijska i njegove korozije koja se najčešće manifestira u obliku jednolike korozije (Halambek i Berković, 2012).

Iako dobivene vrijednosti brzina korozije aluminijska nisu visoke, te se može zapravo zaključiti da u ispitivanim uzorcima svijetlog piva ne dolazi do značajnije korozije aluminijska, ipak je potrebno odrediti sadržaj otopljenog aluminijska, odnosno aluminijskih iona koji prelaze u prehrambeni proizvod u ovom slučaju pivo. Sadržaj aluminijska određivan je spektrofotometrijski pri 535 nm u uzorcima svijetlog piva iz limenki i staklenih boca, kao i

uzorcima radlera prije provođenja gravimetrijske metode (izlaganja uzoraka metalnog aluminijskog tijekom 150 dana) i nakon provedene gravimetrijske analize.

U Tablici 2. dani su rezultati provedenih mjerenja, te se može uočiti da je sadržaj aluminijskog u svim uzorcima piva prije provođenja gravimetrijske analize manji u odnosu na sadržaj aluminijskog u uzorcima piva u kojima je bio potopljen metalni aluminij kroz 150 dana pri 25°C. Ako se usporede srednje vrijednosti aluminijskog prisutnog u ispitivanim uzorcima piva prije gravimetrijske može se vidjeti da najmanje aluminijskog ima u uzorcima svijetlog piva koje je bilo pakirano u staklene boce (0,0056 mg/L), kod svijetlog piva pakiranog u limenkama ta vrijednost iznosi 0,011 mg/L, dok je najveća vrijednost dobivena u uzorcima radlera 0,0728 mg/L. Vidljivo je i da se sadržaj aluminijskog u uzorcima piva i radlera značajno povećao nakon što je u njih bio uronjen metalni aluminij tijekom 150 dana. Dobivene razlike u sadržaju aluminijskog mogu se bolje uočiti i usporediti iz Slike 10. na kojoj se jasno vidi da do najveće migracije aluminijskog dolazi u uzorcima radlera (0,148 mg/L), kao i u uzorcima piva iz limenki koji iznosi 0,0352 mg/L.

Podatke o obliku i veličini oštećenja kao i njihovoj raspodjeli na površini metala moguće je dobiti primjenom optičkih tehnika kao što su optička mikroskopija, skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), transmisijska elektronska mikroskopija (TEM) i drugim optičkim metodama. Površine aluminijskog snimljene optičkim metalografskim mikroskopom (200X) nakon 150 dana izlaganja a) u svijetlom pivu-limenka, b) svijetlom pivu-staklo i c) radler grejp menta prikazane su na Slici 11. Na slikama 11. a) i 11. b) jasno se može vidjeti da su ispitivani uzorci svijetlog piva uzrokovali oštećenje površine aluminijskog. Na metalografskim prikazima je također vidljiva rupičasta morfologija na površini aluminijskog, što ukazuje da u svijetlom pivu može doći do pojave lokalizirane pitting korozije. S druge strane, na uzorcima aluminijskog koji su bili izloženi djelovanju radlera (Slika 11. c) vidljivo je da aluminij korodira po cijeloj površini dosta ravnomjerno (vidljiva područja korozije geometrijskih oblika). Uočeno se može objasniti činjenicom, da se napad agresivnih iona iz radlera najvjerojatnije odvija prema dobro definiranim kristalografskim smjerovima u aluminiju, dovodeći do jednolike korozije koja je uobičajena za tako niske pH vrijednosti.



## 6. ZAKLJUČCI

Na temelju dobivenih i objašnjenih rezultata ispitivanja migracije aluminijskog provedenih u ovom radu može se zaključiti sljedeće:

1. pH vrijednosti u uzorcima svijetlog piva pakiranog u limenkama i staklenim bocama kreću se oko 4,5 dok je ta vrijednost u uzorcima radlera grejp menta znatno niža i iznosi 3,2.
2. Najveću koncentraciju ukupnih kiselina imaju uzorci radlera (oko 0,050 mol/L) dok je sadržaj ukupnih kiselina određen u uzorcima svijetlog piva (limenka i staklo) u pola manji u odnosu na uzorke radlera (0,022 do 0,029 mol/L).
3. Brzine korozije aluminijskog najveće su u uzorcima radlera i iznose od 7,555 do 10,133  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  dan, dok su te vrijednosti za svijetlo pivo (limenka i staklo) značajno niže i kreću se u rasponu od 0,578 do 1,047  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  dan.
4. Najmanje aluminijskog ima u uzorcima svijetlog piva koje je bilo pakirano u staklene boce (0,0056 mg/L), kod svijetlog piva pakiranog u limenkama ta vrijednost iznosi 0,011 mg/L, dok je najveća vrijednost dobivena u uzorcima radlera 0,0728 mg/L.
5. Sadržaj aluminijskog u uzorcima piva i radlera značajno se povećao nakon što je u njih bio uronjen metalni aluminij tijekom 150 dana i do najveće migracije aluminijskog dolazi u uzorcima radlera (0,148 mg/L), kao i u uzorcima piva iz limenki koji iznosi 0,0352 mg/L.
6. Površine aluminijskog snimljene optičkim metalografskim mikroskopom jasno ukazuju da su ispitivani uzorci svijetlog piva uzrokovali pojavu lokalizirane pitting korozije, dok je na uzorcima aluminijskog koji su bili izloženi djelovanju radleravidljiva jednolika korozija aluminijskog koja je uobičajena za tako niske pH vrijednosti.

## 7. LITERATURA

1. Anonymus (2017): Radler, <https://hr.m.wikipedia.org/wiki/Radler>, (09.09.2019.).
2. Briggs, D E., Boulton, C A., Brookes, P A., Stevens, R. (2004): *Brewing Science and Practice*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK.
3. CroExpres (2015): Novi vrhunski proizvodi u Karlovačkoj obitelji, <https://www.croexpress.eu/poslovne-vijesti/4321>, (10.09.2019.)
4. Dopuđa, B. (2008): Periodni sustav elemenata, <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/al/spojevi.html>, (10.09.2019.)
5. Halambek, J., Berković, K. (2012): Inhibitive Action of *Anethum graveolens* L. oil on Aluminium Corrosion in Acidic Media, *International Journal of Electrochemical Science* 7, 8356-8368.
6. Halambek, J., Blažić, M., Šarić, T. (2016): Izvori aluminija u ljudskoj prehrani, VI. Međunarodni stručno-znanstveni skup Zaštita na radu i zaštita zdravlja, Zadar.
7. Ivušić, F., Soldo Gjeldum M., Nemet, Z, Gracin L., Marić, V. (2006): Aluminium and Aroma Compound Concentration in Beer During Storage at Different Temperatures, *Food Technology and Biotechnology* 44 (4) 499–505.
8. Laurence, A. (2015): The many benefits of canned craft beer, <https://www.taptrail.com/the-many-benefits-of-canned-craft-beer/>, (10.09.2019.).
9. Marić, V. (2009): Tehnologija piva, Veleučilište u Karlovcu, Karlovac.
10. Marić, V., Nadvornik, Z. (1995): *Pivo - tekuća hrana*, Prehrambeno-tehnološki inženjering, Zagreb.
11. Narodne novine (2009): Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir, NN 125/2009 , <https://narodne-novine.nn> (18.09.2019).
12. Pavić, M. (2014): Inhibicijska djelotvornost R-(-)-karvona na koroziju aluminija, Diplomski rad, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
13. Pivnica (2009): Portal o pivu, pivopijama i pivskom gospodarstvu, <https://pivnica.net/> (18.09.2019).
14. Raos, N. (2017): Aluminij iz limenke – iz nove perspektive, <https://www.bug.hr/vijesti/aluminij-iz-limenki--iz-nove-perspektive/161725.aspx>. (18.09.2019.).

15. Simić, I. (2013): Metalna ambalaža za prehrambenu industriju- trendovi i održivost, Institut za ambalažu i tiskarstvo Tectus, Zagreb.
16. Sponzorirani sadržaj- 24 sata (2019): Zanima vas gdje i kako se proizvodi Karlovačko?, <https://www.24sata.hr/news/zanima-vas-kako-i-gdje-se-proizvodi-karlovacko-646335>, (10.09.2019.)
17. Stupinšek-Lisac, E. (2007): Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.
18. Šeruga, M., Grgić, J., Grgić Z., Šeruga, B. (1997): Aluminium content of beers, Z Lebensm. Unters.Forsch A (1997) 204: 221-226.
19. Vargel, C. (2004): Corrosion of aluminium, Elsevier Ltd, Oxford.
20. Vasić-Rački, Đ., Galić, K., Delaš, F., Klapac, T., Kipčić, D., Katalenić, M., Dimitrov, N., Šarkanj, B. (2010): Kemijske i fizikalne opasnosti u hrani, str. 150. Hrvatska agencija za hranu, Osijek.
21. Žutinić, A. (2012): Inhibicijska djelotvornost eteričnog ulja bosiljka i njegovih najviše zastupljenih komponenti na proces korozije, Diplomski rad, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu.