

Smola v pivovarské praxi

663.452.4.063.22:668.471

V. SALAČ a Z. ŠAUER

Pivovarský průmysl věnuje pomocným hmotám dosud velmi málo pozornosti a jeho zájem se vzbuzuje jen tehdy, když se jedná o nový, nevyzkoušený výrobek neb o změnu v používaných surovinách, zvláště je-li nějakým způsobem ohrožena jakost piva. Není ještě dosud uspokojivě vyřešena jakost filtrační hmoty a již je v současné době nutno zabývat se některými neobvyklými zjevy, vyskytujícími se u dnešní pivovarské smoly. Máme na mysli pivovarskou smolu, vyráběnou z čínské pryskyřice místo již osvědčené pryskyřice americké. Volba vhodné pryskyřičné suroviny pro výrobu dobré pivovarské smoly zajímá sice výrobce již řadu let, avšak pivovarský průmysl ví o této surovině, především o její výrobě, málo. Rovněž vět-

šina vydaných pivovarských technologií se zabývá tímto problémem dosti stručně. Z tohoto důvodu se domníváme, že bude prospěšné pojednat o pivovarské smole poněkud šířeji než dosud, neboť to také zároveň osvětlí správný postup při požahování pivovarských sudů, které je někdy prováděno ledajak.

Výskyt suroviny

Výchozí surovinou pro výrobu pivovarské smoly je balsám, získaný ze zvláštních druhů jehličnatých sosen (pinus) a modřínů (larix), jako na př. Pinus maritima, P. nigricans, P. larix, P. palustris, P. silvestris, pěstovaných v Sev. Americe, v jižní Francii, v Rakousku, v Německu, v SSSR, v skandi-

navských zemích, v Itálii a v Řecku. V orientálních krajích, ve Vých. Indii, na Východoindických ostrovech a v Japonsku, se nejčastěji vyskytují *P. merkusii*, *P. Khasia timbergia*, *P. fraseri*, *P. Khasiana*, *P. Thunbergii*, *P. Desiniflora*. Některé z těchto posledně jmenovaných druhů se vyskytují také v Číně. Intracelulární balsamové prostory prostupují stromy v radiálním a vertikálním směru, jsou v nich nestejně rozdělené, hlavně na spodní části kmene a ve dřevě kořene. Tvorba balsámu, představujícího směs pryskyřic a hydroaromatických i aromatických silic, stoupá s věkem stromu (90 až 130 let starých), s vlhkostí půdy a teplotou polohy lesa. Buňky epithelu ve jmenovaných stromech vytlačují balsám jako exkretický výron rostliny do intracelulárních prostor. Jsou-li intracelulární prostory porušeny, balsám z nich vytéká, tlak se v nich uvolňuje, což povzbuzuje buňky epithelu k vylučování dalšího balsámu až do té doby, než se rána zacelí. Doba toku balsámu závisí na počasí, na ročním období, na chemickém i fyzikálním chemickém složení balsámu a trvá obvykle 24 až 26 hodin. Při získávání balsámu musí být odstraněna se stromu vrstva kůry a potom se na povrchu dřeva vysekávají postupně hluboké buď souběžné vodorovné pruhy, neb i zářezy v podobě různých tvarů, kterými balsám vytéká do nastavených skleněných nebo hliněných nádob. Racionálnější je poraňování stromu t. zv. hoblováním. Ke konci období balsamovatění, které trvá od jara až do října, usazují se v zářezech silné balsamovité navrstveniny, které utvářejí na svém povrchu pryskyřičnatou koru. Tyto kornaté navrstveniny, obsahující také částice kůry a třísky stromu a hlíny, sbírají se jako t. zv. škrabaná nebo shrabovaná surová pryskyřice, která je však méněcenná. Doba, po kterou možno ze stromu získávat balsám, je 20 až 25 let a průměrně ročně se ho z kmene vytěží 2 až 2,50 kg.

Získaný balsám se nejdříve taví při 90 až 100 °C, cedí a potom se destiluje v měděných nebo v hliníkových, nikoliv však v železných, spíše smaltovaných kotlích vodní parou, při čemž se získá kolem 20 % těkavého podílu silice terpentínové zv. terpentínovým olejem a asi 70 % pryskyřice — kalafuny. Zbytek tvoří nečistoty a voda. Získaná pryskyřice se potom podrobuje ve smaltovaných retortách suché destilaci, při čemž se oddestilovává pryskyřičný olej. Zbývá pryskyřice se vylévá do sudů a odesílá k dalšímu zpracování.

Silně znečištěná shrabovaná pryskyřice spolu s pryskyřičí pařezovou, vyznačující se fekaliovým zápachem, obsaženou v rozřezaných kořenech stromu, se extrahuje v extrakčním přístroji různými rozpustidly, nejčastěji benzenem. Po odpaření rozpustidla, používaného při další extrakci, zbývá extrahovaná pryskyřice, která se plní také do sudů, v nichž je dávana do obchodu, ovšem pro jiné účely než pro výrobu pivovarské smoly. U americké smoly se na př. označuje balsamová smola gumrosinem, kdežto kořenová (pařezová) woodrosinem.

V obchodě se kalafuna rozlišuje podle původu, je-li získána z borovice nebo smrku, podle způsobu získávání, z živého stromu nebo extrakcí, podle

místa získávání (americká, francouzská a j.), podle barvy a podle konsistence (měkké, o bodu tání podle Krämer-Sarnova až 55 °C, středně tvrdé, b. t. 55 až 65 °C).

Světový obchod se řídí při prodeji pryskyřice barevnou stupnicí, od světlehnědé až do tmavohnědé, v níž jednotlivé druhy jsou označeny řadou písmen z abecedy. Stupnice je tato: pro tmavé pryskyřice D, E, pro středně tmavé F, G, H a pro světlé J, K, M, N, WG, WW a pro obzvláště světlé a jasné 2A, 3A, 5A a 7A. Pro pivovarské smoly se obvykle používá pryskyřice označené WG neb WW.

Po chemické stránce skládá se terpentínový olej ze směsi terpenů destilujících mezi 155 až 165 °C, v nichž převládají alfa-pineny a s nimi isomerický, levotočivý beta-pinen. V podílu alfa-pineny má podle původu silice převahu buď d-pinen, nebo l-pinen. Pryskyřice — kalafuna sestává ze směsi pryskyřičných (resinolových) kyselin vzorce $C_{20}H_{30}O_2$. Některé z těchto kyselin jsou nativní, původně v pryskyřičích obsažené, a jiné jsou již zplodinami vzniklými jednak účinkem zvýšených teplot nebo vlivem minerálních kyselin, použitých při preparaci. K nativním kyselinám lze asi zařadit kyseliny dextropimarovou a levopimarovou. Ze zplodin nativních kyselin jsou známy jednak kyseliny typu abietového a jednak typu pimarového. Tyto typy lze rozlišit horkým amoniakálním roztokem. Horký amoniakální roztok kyselin abietových tuhne chladnutím v podobě rosolu, kdežto amonné soli pimarové kyseliny tvoří pěkné krystaly. Tyto skupiny pryskyřičných kyselin jsou vesměs isomery kyseliny abietové. Isomerisace uvedených kyselin nastává jednak teplem při destilaci a jednak účinkem minerálních kyselin při rafinaci. Do značné míry jest prozkoumána kyselina abietová, tvořící destičky jednoklonné soustavy, tající při teplotě 153 až 154 °C a otáčející v alkoholickém roztoku (α) D = asi -70° . Krystaly jsou bezbarvé, avšak na denním světle žloutnou. Fyzikální konstanty abietové kyseliny nutno udávat přibližně, neboť řada autorů připravujících ji z pryskyřic různého původu i nestejně čistoty uvádí příslušná čísla v poměrně širokém rozmezí. Důležitou úlohu při tom hraje také snadná náchylnost k oxydaci. Kromě uvedených pryskyřičných kyselin, reagujících značně kysele, které při destilaci zčásti těkají ve formě pryskyřičného oleje, vyskytuje se v kalafuně v malých množstvích i pestrá směs látek tuhých a kapalných, páchnoucích i prostých zápachu. Jsou to pryskyřičné alkoholy a fenoly (resinoly neb resinotanol), resiny, estery pryskyřičné a konečně indiferentní bezbarvé látky. Pryskyřičné kyseliny i alkoholy jsou v pryskyřici z části volné, z části vázané v estery, a to buď navzájem, neb s alkoholy, případně s kyselinami nepryskyřičnými.

Výroba pivovarské smoly

Ještě v předválečných letech se používala k výrobě pivovarské smoly americká rafinovaná pryskyřice; nejčastěji značky WG. Rafinovaná pryskyřice se zbaví ještě dalších zbylých těkavých podílů pryskyřičného oleje, které by mohly mít vliv na chuťovou jakost piva. Tato další rafinace se provádí při teplotě kol 200 °C po dobu asi 24 hodin.

Zbylá pryskyřice je sice prakticky indiferentní vůči pivu, avšak je příliš tvrdá a křehká. Aby se dosáhlo náležité pružnosti, přidávají se k ní podle potřeby různá zvláčňovadla chuťově indiferentní, rafinované pryskyřičné oleje a asi kol 3 % parafinu nebo ceresinu. Od dříve používaných tuků (řepkový olej, lněný a bavlněný olej) nebo vosků bylo upuštěno, neboť jejich přítomnost ve smole uděluje pivu často žluklou příchut; přítomnost kráslicích plnidel jako chromové žlutí, barytu a okru jest nyní považována za falšování smoly.

Podle jednotlivých přísad vyráběly se smoly transparentní o různých barevných odstínech, obsahující nejčastěji pryskyřičný olej nebo olej minerální. K některým smolám se přidává přehřátá upotřebená smola. Takovýto výrobek byl za druhé světové války a po ní dodáván do pivovarů pod názvem Parasmol. Smoly emailové, kalného až slabě průsvitavého vzhledu, matného lomu, se vyráběly za značné přísady parafinu nebo ceresinu. Nyní se vyrábí v naší republice jen pivovarská smola transparentní za přísady minerálního oleje a parafinu pod názvem Elastika. Výchozí surovina se dováží z Číny ve 100 kg bednách ve třech druzích; nejlépe se osvědčuje druh „special“, avšak vcelku není mezi jejich jakostí valného rozdílu. Čínská smola je světle žluté barvy, není však vždy jednotné jakosti. Některé z beden obsahují pryskyřice zkrystalované nebo alespoň krystalická hnízda. Tato krystalická pryskyřice se obtížně taví, je také i ve vyrobené pivovarské smole náchylná ke krystalisaci, a to zejména při teplotě 80—120 °C, ovšem nejčastěji v silné vrstvě. Tento nepříznivý zjev se vzácně projevuje i v tenkých smolných povlacích požahnutých pivovarských nádob. Vzhled smoly postižené krystalisací je s pivovarského hlediska velmi nepříznivý. Vzorky odebrané z centra krystalisace, nejčastěji ze středu plechového sudu, kde jsou nejpríznivější podmínky pro tuto krystalisaci, zcela postrádají lasturovitého lomu. Smola je rozměklá, mazlavá, olivově zelené barvy. Tam, kde krystalisace nepostoupila ještě tak daleko, vytvářejí se ve smole místa, která jsou téměř sypká. Dotykem se krystalky snadno oddělují a rozpadávají. Povlaky jsou sice celkem hladké, avšak jejich vzhled je jakoby mramorovaný, jinak však nezávadný. Povlaky udělují též někdy 4 % lihovému roztoku slabou normální příchut, a to také nás vedlo k tomu, abychom pivovarům na jejich četné dotazy podali o těchto vlastnostech čínské pryskyřice několik vysvětlení. O jakosti čínské smoly není dosud valných zpráv. Je známo, že balsám z čínských konifer obsahuje 84 % pryskyřice, 8,1 % terpentínového oleje, 0,5 % nečistot a přes 7 % vody. Sklon ke krystalisaci však činí její průmyslové používání značně obtížným, a proto se hledají cesty, jak tomuto zjevu zabránit. Nutno přiznat, že i některé jiné druhy kalafuny, na př. americké a francouzské, jeví sklon ke krystalisaci, avšak to je zjev jen sporadický. V odborné literatuře se dočítáme, že i některé druhy německé pryskyřice jeví sklon ke krystalisaci, zvláště při zpracovávání podle Mibaco způsobu. Pryskyřice vyrobená podle Stäckerova způsobu zmíněnou závadu nevykazuje. Příčina tohoto

sklonu ke krystalisaci některých druhů smol není dosud prozkoumána, avšak není vyloučeno, jak bylo řečeno již u chemického složení balsámu, že záleží na obsahu většího nebo menšího množství kyseliny piramové, náchylnější ke krystalisaci než kyselina abietová. Bude možno hledati příčinu zmíněného zjevu také i v nestejné náchylnosti k isomerisaci různých pryskyřičných kyselin. Podle dosavadních zkušeností může býti krystalisace německé pryskyřice vázána ohříváním na 250 °C v proudě kysličníku uhličitého. Kovové resináty a pryskyřičné estery nejeví sklon ke krystalisaci. V lakařském průmyslu se odstraňuje krystalisace pryskyřice tvrzením vápennem. U německých pryskyřic se tvrzení dosahuje přidáváním směsi vápna a kysličníku zinečnatého v poměru 6 : 1, a je-li možno, přidáváním současně i některých kovových sloučenin. Sklon ke krystalisaci lze prý snížit i přidavkem nepatrného množství aromatických uhlovodíků. Přídavek parafinu nebo ceresinu nezamezuje krystalisaci smoly, naopak ji podporuje.

Zkoumání a hodnocení pivovarské smoly

Smola je nepochybně dosud nejlepší surovinou pro tvoření vodotěsného, pružného, hladkého a chuťově i biologicky bezvadného povlaku na vnitřní stěny pivovarských sudů, s nimiž přichází pivo ve styk. Je zajímavé, že za smolu, která je prastarou pivovarskou surovinou, nenašla se dosud vhodnější náhrada. Existuje sice řada umělých hmot, avšak všechny nevyhovují, neboť obtížným je zodpovědní otázky, jak zbavovat pивní sud upotřebené vrstvy. Kdyby se jednalo o umělé pryskyřice, bylo by nutno snad povlak ze sudu vyklepávat, neboť požahováním teplem by se rozkládaly a páchly. Ostatně podle provedených zkoušek uděluje vrstva umělé pryskyřice pivu nepříjemnou chuť. Pivovarské smole se nevyrovná ani pивní lak, ani parafin, které tvoří vesměs tenké, nedosti pružné filmy uvnitř sudů. Smolný povlak napomáhá desinfekci sudů, neboť jednak za horka ničí mikroorganismy a jednak při odpožahování staré upotřebené vrstvy snadno zabaluje těžko pouhým okem postřehnutelná mikrobiální hnízda a tak zaručuje biologickou čistotu sudovaného piva. Možno snad také říci, že pivo při styku s vrstvou jakostní smoly nabývá i nevťiravé typické chuti i vůně. Požahování sudů před každým plněním by bylo ideálním příspěvkem k vysoké biologické trvanlivosti piva. Jakost pivovarské smoly není vždy standardní, zvláště mění-li se původ výchozí suroviny. Z tohoto důvodu by měla být nově dodávaná pivovarská smola vždy pečlivě zkoumána. Zkoumání pivovarské smoly se vztahuje na vnější posouzení, na určení fyzikálních vlastností a na chemické složení. Ze smoly, která se má podrobit zkoumání, je nutno připravit náležitě průměrný vzorek. Děje se to tím způsobem, že z každého plechového sudu, pokud možno z různých vrstev se odebere malý vzorek asi po 50—100 g. Přitom je důležité povšimnout si povrchu smoly, která byla v roztaveném stavu nalita do sudu. Normální smola tvoří povrch hladký, v prostředku vydutý, po stranách poněkud vzlínavý. Je-li smola zkrystalisovaná nebo obsahuje-li uvnitř sudu krys-

talická hnízda, je povrch smoly krabaty, zvlněný. V tomto případě doporučuje se vyklepat veškerou smolu ze sudu a odebrati vzorky i z částí smoly postižené krystalisací.

a) **Posouzení vnějších vlastností:** Při posouzení vnějších vlastností zkoušené smoly přichází v úvahu stanovení průhlednosti u transparentních smol, nebo průsvitavosti u smol emailových. Lom u transparentních smol bývá lasturovitý, lesklý, kdežto u emailových matný. Stanovení barvy nemá pro jakost smoly význam. Transparentní smoly jsou zbarveny světle až tmavohnědě, emailové smoly mají vzhled voskový, ponejvíce světlé barvy, a smoly vyrobené za použití smoly přehřáté jsou tmavé s modrozelenou fluorescencí, až černohnědé. Slabou zelenou fluorescencí se vyznačují i smoly s přísadou pryskyřičného nebo i minerálního oleje. Tmavá barva smolného povlaku umožňuje lepší viditelnost znečištění zbytky kvasnic.

b) **Fysikální vlastnosti:** Konsistence smoly má být pevná, avšak její bod měknutí resp. tání má se pohybovat v mezích 40–50 °C. Smola, jejíž bod tání je pod 40 °C, je měkká a pozná se již podle toho, že se dá mezi prsty hníst. Taková smola není vhodná k požahování dopravních sudů, v nichž zvláště při dopravě v letních měsících smolný povlak měkne a slévá se. Smola, jejíž bod tání

přesahuje 50 °C, je křehká a její povlak při nárazu sudu snadno praská. V nejbližší době bude v kontrolní metodice pivovarské smoly zavedena místo metody Krämer—Sarnovovy metoda t. zv. kulička — kroužek podle ČSN 657.060. Princip této metody spočívá v určování teploty, při níž se kovová kulička předepsané váhy protlačí smolnou vrstvou dané plochy a tloušťky. Výsledky podle této metody jsou srovnatelné s metodou Krämer—Sarnovovou, ovšem jsou relativně o 10 °C vyšší, tedy u smoly optimálních požahovacích vlastností bude se pohybovati v rozmezí 50–60 °C.

Dosavadní určování bodu tání pivovarské smoly, jemuž předchází bod měknutí, se provádí metodou Krämer—Sarnovovou, spočívající ve stanovení teploty, při níž předepsané množství rtuti počne nejprve vytlačovat smolný sloupec a potom cele protáhne zmíněný smolný sloupec.

Charakteristickým pro jakost pivovarské smoly je také laboratorně provedený požahovací pokus. Část roztavené smoly při 200–210 °C se naleje do vyhřáté púllitrové láhve, aby se během vykulování vytvořil uvnitř láhve souvislý film. Po ochlazení a náležitém vypláchnutí vodou se požahnutá láhev naplní 4% lihovým roztokem a ponechá v lednici po dobu 24 hodin. Po uplynulé době se láhev mírně ohřeje asi na 20 °C a roztok se ochutnává.

(Dokončení příště.)