Příspěvek k posuzování pivního kuléru

VÁCLAV SALAČ a JAROMÍR BEDNÁŘ, Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, Praha

663.4:547.458.2

Tmavá piva se v dřívějších letech dosti často přibarbovala různými barvicími přísadami. V cizině se stále vyrábějí t. zv. barvivá piva (Farbebiere) z tmavé silně chmelené zkvašené mladiny, která se po zahřátí se spodiem nebo dřevěným uhlím zahuštuje a plní do lahví. Nejčastěji se však používalo kuléru, jehož výroba se udržuje až do dnešní doby. Tohoto způsobu přibarbování používaly zejména malé pivovary, kterým se při nízkých požadavcích konsumentů nevyplácelo vařit samostatné várky pro tmavé pivo a podle potřeby přibarbovaly pivo světlé. V dnešní době je tento způsob výroby piva v našem státě právem zakázán. Není pochyby, že jakost nápoje není jen v intenzitě zabarvení, nýbrž nápoj musí mít i charakteristickou chuť a vůni a kromě toho i bílou pěnu, která u světlého piva obarveného kulérem bývá však zahnědlá. Takových vlastností se dosáhne jediné barevným sladem. Význam pivního kuléru přichází nyní do popředí pouze v souvislosti s částečným nahrazováním sladového sypaní rýží a jinými škrobnatými náhražkami, které neobsahují typická sladová barviva. Za těchto okolností je někdy třeba přibarbovat i příliš světlá piva.

Příprava bezvadného kuléru se zdá sice na první pohled jednoduchá, avšak vyžaduje jako jiné výroby zkušenosti a náležitě opatrnosti. Nejlepší surovinou k výrobě kuléru, zejména k barvení likérů, je rafinovaný řepný nebo třtinový cukr. Kulér se ovšem dříve vyráběl i ze zadních syropovitých produktů vznikajících při výrobě řepného cukru, z glukosy vyráběné hydrolysou škrobu a z fruktosy, která je zvláště vhodná k výrobě vysoce barvivého kuléru. V poválečných letech se u nás přistoupilo k výrobě kuléru z dextroneru, který je odpadním louhem při výrobě škrobového cukru. Dextroner sice nevyhovuje původním požadavkům kladeným na jakost výchozí suroviny hlavně obsahem dextrinů, ale vzhledem k tomu, že pivo obsahuje vždy určité množství dextrinů (asi kolem 2 %) a dávka kuléru na přibarvení piva je poměrně malá, není po této stránce proti používání dextroneru k výrobě pivního kuléru námitek. Lze ovšem předpokládat, že dextroner by při výrobě kuléru k barvení lihovin sotva obstál.

Kulér vzniká zahříváním některé z uvedených surovin v kotli přímým ohněm nebo v autoklávu při teplotách pod 200°. Při těchto teplotách odštěpí suroviny z počátku vodu, načež vzniká postupně řada těkavých i netěkavých sloučenin z řady mastné (aceton, formaldehyd, kyselina mravenčí a j.) a z řady aromatické (různé benzenové deriváty). Zbytek v kotli je černohnědá hmota, jež se s vodou svařuje na syrup, který obsahuje látky dosud těžko definovatelné nebo dosud z valné části neznámé. A. Stádník na př. uvádí, že blíže byly

studovány celkem 3 látky: karamelan, karamelen a karamelin. Prvé dvě jsou prý dokonale rozpustné, výrazné chuti a vůně, kdežto karamelin je beztvárovou gumovitou hmotou bez chuti, srážející se lihem, ba za určitých okolností i vodnými roztoky. Při výrobě kuléru se ke konci obvykle přidávají alkálie (uhlíčitán sodný, louh sodný nebo čpavek), aby se dosáhlo lepší rozpustnosti hotového kuléru a hlavně zvýšené barvivosti a typické chuti. Někdy se alkalizuje teprve po předchozí inverzi.

Nejpříznivější teploty pro vznik karamelových látek jsou mezi 170 až 180°. Mezi 195 až 200° nastává již částečná suchá destilace a roztavená hmota počíná uhelnatět. Příliš nízké teploty zanechávají v kuléru větší podíl zkvasitelných látek. Při delším působení příliš vysokých teplot (nad 200°) ubývá sice zkvasitelných látek, ovšem ve prospěch různých rozkladných produktů vznikajících při suché destilaci. Zmíněné produkty se uplatňují nepříznivě nejen chutově, nýbrž způsobují v pivě také zákaly a kulér má nízkou barvivost.

Pro posouzení pivního kuléru je tedy nejdůležitější stanovit jeho barvivost, která má být při zachování pivovarských požadavků značně vysoká, 8000 až 10000° Stammerových. Uvedené stupně lze určovat přímo ve Stammerově kolorimetru nebo přibližně je přepočítat ze stupňů Lintnerových násobením faktorem 28. Barvivost podle Lintnera vyjádřená ve stupních udává, kolikrát je nutno zkoušený kulér zředit, aby se dosáhlo zabarvení shodného se standardním Lintnerovým roztokem II. Ze stanovení barvivosti podle Lintnera se do kyvety odměří 10 ml 0,5% vodního roztoku kuléru, který se postupně zřeďuje vodou tak, aby se dosáhlo stejné intenzity barvy standardního Lintnerova roztoku II. Barvivost se vypočte podle vzorce:

$$\frac{a + b}{a} \cdot 20,$$

v němž a značí odměřené množství zředěného kuléru v ml, a b spotřebu vody rovněž v ml.

Barvivost pivního kuléru se určuje také Brando-vým způsobem. Vyjadřuje se v ml 0,1 N roztoku jodu nebo v ml Brandova roztoku potřebných k obarvení 1000 ml vody ve srovnání s týmž objemem vody obarvené kulérem v poměru 1 g/1000 ml; vypočte se podle vzorce 2a, v němž a znamená počet ml 0,01 N roztoku jodu spotřebovaných k obarvení 50 ml vody k dosažení roztoku stejné barevné intenzity, jakou má zkoušený 0,1 % roztok kuléru. Množství kuléru potřebné k přibarvení mladiny na určitou barvu se obyčejně odhaduje, protože barvivost kuléru vyjádřená některou z uvedených analytických metod dává vařiči jen přibližný obraz o barevné vydatnosti kulérů. Určovat barvivost podle Lintnera i podle Branda bývá

mnohdy dosti svízelné, neboť barva kulérů má různé barevné odstíny, které vystupují tím zřetelněji, čím je roztok koncentrovanější. Různé barevné odstíny kulérů se potom obtížně porovnávají s jodovým roztokem i s roztokem Lintnerovým. Barvě jodového roztoku se nejvíce přibližují kuléry vyrobené z řepného cukru a alkalizované sodou. Kuléry vyrobené z dextroneru, který je v současné době pro udaný účel stálou surovinou, mají po přísadě amoniaku v autoklávu červenější odstín. To nás vedlo k vypracování metody, podle které by se barvivost kuléru porovnávala v roztoku nejpřihodnějšího zředění barevné intensity, u něhož by různé barevné odstíny nerušily. Za standard jsme zvolili roztok připravený přidáním 0,60 ml 0,1 N jodového roztoku nebo roztoku Brandova ke 100 ml vody. Tento roztok odpovídá průměrné barevné intenzitě světlých pív. Barvivost se určuje zbarvováním vody 0,1 % roztokem kuléru na stejnou barevnou intensitu jakou má zmíněný standard. Barvivost se stanoví takto: Nejprve se připraví kulérový roztok ve zředění 1 g v 1 litru vody. Do kyvety, nejlépe v Lintnerově kolorimetru, se odleje asi 50 ml srovnávacího roztoku odpovídajícího barvě 0,60 ml 0,1 N jodového roztoku nebo roztoku Brandova; do druhé kyvety se přesně odměří 50 ml vody, k níž se za současného míchání skleněnou tyčinkou připoustí z byřety 0,1 % roztok kuléru. Roztok se přidává tak dlouho, až voda v kyvetě dosáhne stejné barevné intensity jako roztok srovnávací. Barvivost námi navrhovaná se vypočte podle vzorce:

$$B = \frac{50 + a}{a} \cdot 1000, \text{ v němž}$$

a je počet ml 0,1 % roztoku kuléru spotřebovaného k přibarvení 50 ml vody. Výsledek se uvádí nepojmenovaným číslem podle počtu mg kuléru v 1000 ml vody, které odpovídají v této koncentraci barvě 0,60 ml 0,1 N jodového roztoku. Výsledek se uvádí na 1 desetinné místo. Z uvedeného údaje lze jednoduše vypočítat potřebnou dávku na přibarvení 1 hl piva podle vzorce

$$B_1 = \frac{B \cdot b}{6}, \text{ v němž}$$

B značí barvivost a b rozdíl mezi skutečnou a požadovanou barvou, vyjádřený v ml 0,1 N jodového roztoku. Na př.: Pivo barvy 0,40 ml 0,1 N jodového roztoku je třeba dobarvit kulérem barvivosti 272,2 na intensitu odpovídající barvě 0,65 0,1 N jodového roztoku. Na zvýšení intensity barvy 1 hl piva o 0,25 ml 0,1 N jodového roztoku se vypočítá potřebné váhové množství kuléru takto:

$$B_1 = \frac{272,2 \cdot 0,25}{6} = 11,34 \text{ g/hl.}$$

K dobarvení 1 hl světlého piva z barvy 0,40 ml 0,1 N jodového roztoku je třeba přidat 11,34 g kuléru barvivosti 272,2. Uváděná metoda na stanovení barvivosti kuléru se velmi dobře osvědčuje u kulérů různého původu, ba i u t. zv. barvivých pív (Farbebiere), jako Sinamaru cizí výroby nebo Hamakaru tuzemské výroby, jichž barevné odstíny jsou poněkud odlišné od barev kuléru. Způsob výpočtu potřebného kuléru na přibarvení světlého

piva byl přezkoušen na řadě várek. Přibarvovalo se podle praxe v mladínách před čerpáním na stoky, a to při větším přídávku kuléru pro zvýšení barvy (na př. z 0,55 ml 0,1 N jodového roztoku na 1,10) i při nižším přídávku pro dosažení barvy toliko 0,65. Dosažené barvy mladin se potom sledovaly během další výroby piva. V obou případech se barvy snižovaly. K největšímu odbarvení došlo u zkušebních várek při hlavním kvašení, při čemž se v prvním případě barva snížila o 0,25 a v druhém o 0,10. Filtraci hotových pív se barva ještě snížila; v prvním případě o 0,10 a v druhém případě o 0,05. Je patrné, že se barva mladiny až k vystavovanému pivu mění. Je nutno uvážit, že z počátku se barva mladin zvyšuje na chladicích stokách a sprchovém aparátu, při čemž se na stokách současně i snižuje adsorpcí na hořkých kalcích a sprchovém aparátě. Od zakvašení ve spilce až do dokvašení v ležáckém sklepe však barva klesá, na čemž se podílejí adsorpčně působící kvasničné buňky i pH klesající vznikajícími kyselinami. V neposlední řadě nastává snižování barvy piva i při filtraci adsorpcí filtrační hmotou. Technologické podmínky při výrobě piva však nejsou ve všech závodech stejné, a proto také i snižení barvy hotového piva není lineární; při silnějším přibarvení je větší a při slabším je nižší. Jestliže se kulér v horké mladině steriluje, nezaručuje to přesnost požadované barevné intensity piva. Lze sice namítnout, že vařič v pivovare má dostatečnou zkušenost v přibarvování, avšak je dobře známo, že občasné výchyly v barvě světlého piva v některých pivovarech pramení zčásti právě v chybném odhadu barvicího účinku kuléru. Domníváme se, že dávku kuléru lze přidávat v částečném zředění přímo do sudu před plněním piva nebo do stáčecích tanků, jde-li o stáčení piva do lahví.

Barvivost kuléru má být, jak již bylo řečeno, dostatečně vysoká. Barvivost kuléru ovšem závisí na správném výrobním postupu. Přehříval-li se kulér příliš dlouho nad 200°, nemá vysokou barvivost a může získat jiné pivovarsky nepříjemné vlastnosti, především se jeho zředěné roztoky mohou kalit. Tato vlastnost se občas vyskytuje u některých kulérů.

Působí-li se při karamelisaci alkáliemi zvláště při teplotě nad 200°, může se stát, že vzniknou některé koloidní karamelové látky, které se srážejí, jakmile se kulér okyslí, tedy i v pivě, zvláště má-li vyšší kyselost. O chemickém složení zmíněných kalicích karamelových látek je prozatím těžká uspokojivá odpověď. Příčin může být několik. Někdy se uvádí, že vznik zákalu souvisí se značným obsahem dextrinů v kuléru, který byl vyroben ze škrobového cukru. Tato příčina však není dosti pravděpodobná. H. Lüers poukazuje také na pektinové látky, které by mohly způsobovat zákal tehdy, bylo-li použito k výrobě kuléru nedostatečně rafinovaného cukru. Vodní roztok kuléru se zkouší přidáváním 10 % roztoku síranu hlinitého. Těžko lze však sdílet názor A. Rosseho, který tvrdí, že na př. škrobový cukr je bohatý minerálními látkami obsahujícími větší množství solí hli-

niku a železa, jež prý vlivem kyselosti piva vytvářejí hydráty schopné strhovat pivní bílkoviny spolu s karamelovými látkami. Mnohdy se lze setkat s náchylností tvořit zákaly i u kulérů vyrobených z velmi čistých cukerných látek. Skutečností se snad nejvíce blíží výklad A. Stádníka, který uvádí, že zákalotvornost kulérů způsobují tríslovité látky typu katechového. Tyto látky prý tvoří s bílkovinami zákaly. Stádník je extrahuje z kuléru etyleterem a vázkově je stanovuje, což ovšem neodpovídá známé nerozpustnosti ve jmenovaném rozpouštědle. Domníváme se proto, že to nejsou pouhé tríslovinné látky katechového typu, nýbrž mohou být směsí různých jiných polyfenolů vznikajících při karamelisaci kuléru nad 200°. Stádník vypracoval pro určení zákalotvornosti kuléru jednoduchou zkoušku, spočívající v přidávání 1 až 2 % vodního roztoku želatiny. K vodnému 0,2 % roztoku kuléru přidává asi $\frac{1}{4}$ až $\frac{1}{3}$ objemu želatinového roztoku. Je-li kulér vadný, vzniká zákal nebo alespoň opalisace hned nebo po 12 hodinách. Stádník odvodňuje vznik zákalu reakcí tríslovinných složek se želatinou, které obvykle vytvářejí trísloviny s bílkovinami. Častokrát jsme se přesvědčili, že bezvadně vyrobené kuléry reakcí s želatinovým roztokem nedávají, a proto byla do jednotných analytických metod (JAM) zařazena tato metoda na zkoušení jakosti kuléru. Pro čistotu kuléru, hlavně pro důkaz karamelisace surovin obsahujících bílkoviny, zavádíme Stádníkovu reakci s octanem olovnatým, při níž nastává v 0,2 % vodném roztoku kuléru slabší nebo silnější zákal. Jedno z pomocných kritérií na zjišťování možnosti tvorby zákalu kulérem v kyselém prostředí, které jsme zařadili do analytiky kuléru, je i okyselovací zkouška, zavedená svého času také Stádníkem. Provádí se tak, že k stejnému objemu 0,2 % vodného objemu roztoku kuléru se přidává stejný objem zředěné kyseliny mléčné nebo sírové. Kulér, který není náchylný k tvorbě zákalů, má zůstat čirý i po 24 hodinách.

Uváží-li se tyto různé názory na schopnost kuléru tvořit zákaly v pivě, nutno říci, že všichni jmenovaní autoři mají svou pravdu. Zákaly mohou totiž vznikat nevhodnou surovinou použitou k výrobě i přehříváním nad 200°. Do téže analytiky jsme z uvedených důvodů zařadili i kvantitativní stanovení celkové kyselosti. Především se však opíráme o stanovení těkavých kyselin po přepočtení na kyselinu mravenčí, jichž obsah nemá přestoupit 0,8 %. Vyšší hodnoty opět ukazují na zvyšování karamelisace za teplot nad 200°, při nichž

již nastává hluboký rozklad, a z části i na zmíněný komplex těkavých kyselin. Kuléry jsou obvykle více nebo méně kyselé. Alkalicky reagující kuléry, vzácně se vyskytující, snižují pochopitelně i kyselost piva, což není správné. Právě tak jsou vadné kuléry značně kyselé.

Množství popela určuje čistotu cukerného materiálu a nemá přesahovat 0,6 %, ačkoli podle našich zkušeností obvykle nepřesahuje 0,1 %.

Při hodnocení pivního kuléru je nutno posuzovat především jeho vlastní vůni a chuť, a tyto vlastnosti mají být bezvadné i v pivě jím obarveném. Je třeba věnovat zvláštní pozornost tomu, neuděluje-li kulér pivu kovovou nebo železitou příchut. Při zkoušce s pivem se do $\frac{1}{2}$ l láhve s patentním uzávěrem předem přidá 0,3 g zkoušeného kuléru a láhev se potom naplní světlým pivem. Po promíchání se láhev s obarveným pivem a spolu láhev piva neobarveného (kontrolní vzorek) vloží do chladničky při teplotě od 0 až 10° na 24 hod. Po uplynutí předepsané doby se kontroluje, zda je pivo čiré, neusazují-li se na dně láhve vločky kuléru, nesnížila-li se jeho pěnivost a neporušila-li se jeho obvyklá vůně a chuť. Tato zkouška je jistě značně instruktivní.

Bezvadné kuléry jsou obvyčejně i biologicky bezvadné. Zárukou je jeho extrakt, který nemá klesnout pod 68 %. Kulér nemá nedokonalou karamelisaci vyvolávat v pivu živé dokvašování nebo dokonce nějakou infekci. V podezřelých případech se v řadě lahviček obarví sterilní pivo zkoušeným kulérem slabě a do granátové barvy. Vzorky se ponechají v termostatu 5 dnů. Současně se vloží lahvičky opatřené kvasným uzávěrem, naplněné čerstvým nesterilovaným pivem stejně obarveným. Lahvičky se sterilním pivem, obarveným kulérem, informují o biologické čistotě kuléru, v lahvičkách s obarveným nesterilovaným pivem se prokáže, zda kulér obsahuje zkvasitelné látky.

Většina kulérů neobsahuje cukry. V dřívějších letech však byly kuléry nejen barvicí, ale současně i sladící. U sladkých kulérů jsme stanovovali zdánlivé prokvašení. Zkouška byla podobná jako u sladiny: 10 % vodný roztok kuléru jsme zakvasili pivovarskými kvasnicemi za přidavku středního fosforečnanu amonného v poměru 0,1 g na litr.

Nakonec bychom rádi poukázali na to: Jestliže se věnuje zvýšená pozornost hodnocení základních pivovarských surovin, nutno brát i pečlivý zřetel k surovinám pomocným, které, i když jsou v pivě přítomny v malém množství, mohou je nevítaným způsobem porušit.