

Nová polská sladovna o kapacitě 50 tis. tun sladu ročně

Mgr. inž. JACEK MITROCKI, Warszawa

663.43/438

Počátkem sedmdesátých let byl na základě zvýšené produkce piva stále více pocítován nedostatek sladu. Odliv technických kádřů ze starých humnových sladoven problémy ještě dodatečně prohluboval a zvyšoval nedostatek základní suroviny pivovarského průmyslu. Budování nových moderních sladoven bylo tedy nutností. Návrh výstavby nové sladovny v Sierpcu byl nabídnut několika evropským firmám, které mají v tomto směru největší zkušenosti. Po důkladném uvážení nabídek byl přijat projekt firmy C. Seeger, GmbH, NSR, která navrhla budování sladovny na základě klasického systému Saladinových skříní. Firma navrhovala maximální koncentraci jednotlivých technologických úseků, což umožňovalo zkrátit vnitřní dopravní cesty a vysoký stupeň automatizace. Projekt pro sladovnu o výkonu 50 tisíc tun ročně se skládal z máčírny ječmene, Saladinových skříní, hvozdu, sil, expedičního skladu a manipulační věže při čištění ječmene i sladu.

Vzhledem k tomu, že se sladovna měla budovat na terénu stávajícího pivovaru bylo současně uvažováno o rozšíření kotleny, strojovny, chlazení, úpravy vody, trafostanice. Zařízení a provozní řád dodala firma C. Seeger. Technický projekt vypracoval Úřad projektů pivovarského průmyslu ve Varšavě a BPPPC „Cukroprojekt“. Stavba byla započata v listopadu 1973 a dokončena v říjnu 1977.

Uvedení do chodu bylo provedeno za přítomnosti specialistů firmy C. Seeger. Provozní zkoušky byly zkráceny z plánovaných 6 na 4 měsíce, a to díky plné zainteresovanosti všech složek a vzorné spolupráci s firmou C. Seeger.

CHARAKTERISTIKA JEDNOTLIVÝCH ÚSEKŮ

1. Příjem ječmene

Příjem ječmene byl vybaven zařízením polské výroby. Skládá se z násypného koše pro vykládku z vagonů i aut, odkud je zrno transportováno dopravníky, korečkovými výtahy, přes aspirátory do sil nebo do čistících stanic. Vzduchotechnika je švédské produkce firmy Kamas.

2. Čištění ječmene

Ječmen na dočištění je brán buď ze sil nebo přímo z vagonu, auta. Čistící zařízení obsahuje 2 permanentní magnety, 2 síta, 2 aspirátory, 4 ultratriéry, 2 ploché vývěvy. Z ječmene jsou odděleny hrubé znečištěniny (kuřice, bob, hrách), drobná semena plevelů, řepky atd., ostatní oválné obiloviny (pšenice, zlomky), dlouhá zrna (oves) a částečky slámy, většina klasů atd. Ječmen se dále dělí na frakce na sítích 2,2, 2,6 a 2,8 mm. Potom je možné ječmen buď odděleně sladovat nebo míchat podíl ze sít 2,8 a 2,6 mm. Veškeré zařízení dodala firma C. Seeger, zařízení pro transport mezi jednotlivými operacemi a aspirátory jsou polské výroby.

Získání sladů dané jakosti je ve značné míře závislé na čištění a třídění zrn. Výkon čistícího zařízení musí být přizpůsoben denní spotřebě ječmene. Havárie transportéru nebo stroje, při pomalé reakci ze strany údržby, má za následek vysypání ječmene (množství 500—1500 kg/min) kromě dopravního zařízení. Tím se provoz završí a smíchá se ječmen vyčištěný s nečištěným, což snižuje efektivnost práce.

Čištění ječmene způsobovalo z počátku řadu potíží vzhledem k nedostatečné automatické kontrole. Teprve instalací systému čidel signalizačního zařízení a časových spínačů se zvýšil efekt čištění a snížil počet poruch. Kombajnová sklizeň s sebou nese zvýšený obsah nečistot v ječmeni. Bylo by tedy vhodnější projektovat čistící linky s vyšší rezervou výkonů s většími nádobami na odpady. Při zpracování ječmene — řádově 70 tisíc tun ročně, vzniká velké množství odpadů, které není možné expedovat pytlované, nýbrž volně ložené, což způsobuje vysokou prašnost. Tento problém řeší granulace všech drobných odpadů, která však předpokládá užití pojiva, např. melasy. Přírodním pojivem je škrob v odpadech, který dokonale granulky spojuje. Ve sladovně Sierpce je tímto způsobem granulován sladový květ (holandský granulátor CPM) za použití vody a nasycené vodní páry. Působením vysoké teploty škrob zmazovává. Granule se po ochlazení vyznačují vysokou tvrdostí. Granulací sladového květu se 2—3krát snižuje objem odpadů a tím se samozřejmě snižují i požadavky na transport.

3. Máčení

V máčírně jsou na dvou podlažích umístěny 3 baterie náduvníků po 8 nádobách v každé baterii. Objem jedné baterie je 230 tun ječmene. Nad první baterií je instalováno 8 násypných košů na suchý ječmen. Oddělení je dále vybaveno zařízením na kropení, provzdušňování a odsávání CO₂. Ovládání úkonů je automatické podle stanoveného harmonogramu. Je zde možnost korekce programu, což dovoluje obměny technologického postupu. Existuje zde i možnost ruční manipulace. Nádobu na suchý ječmen jsou postupně naplňovány, množství ječmene automaticky odvažováno. Násypné koše se vyprázdňují během 5 minut a při namáčení ječmene se oddělují splavky.

Ve sladovně Sierpce je sušička splavků, v současné době není využívána, protože náklady na tepelnou a elektrickou energii překračovaly zisk za prodej splavků. Splavky se dopravují v mokřím stavu šnekovým transportérem na auta. Tato úprava snížila výrobní náklady.

Jedním z problémů tak velké sladovny je znečišťování odpadních vod kousky slámy, větve klásky, semeny, drobným ječmenem, sladovým květem, který padá pod Saladinovy skříně atd. a jsou splachovány do kanalizace. Zde by bylo na místě při projekci zařadit zařízení k oddělování těchto nečistot, čímž by se snižovalo znečištění odpadních vod a zároveň získávalo plnohodnotné krmino.

Dalším problémem tak velké sladovny je i velká nárazová spotřeba vody při namáčení (okolo 400 m³/0,5 h). V době namáčení rychle klesá tlak vody. Sladovna by měla mít samostatný přívod vody. Velké množství odpadních vod (okolo 2000 m³/den) nutí k zamyšlení nad úspornými opatřeními, např. zpětné získávání vody z přečerpávání ječmene.

Náduvníky mají zařízení k odsávání CO₂. Při vrstvení ječmene (okolo 5 m) vzniká ke konci máčení velké množství CO₂ a jeho rychlé hromadění na dně náduvníku snižuje klíčivost. Instalace tepelných spínačů a automatických analyzátorů složení vzduchu zvyšuje efektivnost vzdusnění zrna.

4. Saladinovy skříně

Oddělení je vybaveno 6 skříněmi na stejném podlaží. Na oběma stranách je umístěno dokrapovací zařízení. Přístroje chladicí a ventilátory jsou vybaveny zařízeními na temperování vzduchu. Skříně mají automatické analyzátoři obsahu CO_2 v prostorách pod sítí. Plnění skříně je zmechanizované. Teplota a tlak nad i pod sítí jsou zaznamenávány na řídicích panelech. Teplota je udržována na stejné výši regulací otáček ventilátorů a regulací přívodu tekutého čpavku do výparníků. Výška vrstvy zeleného sladu je 140–150 cm. Tak vysoká vrstva vyžaduje intenzivní větrání a kypření. Vyprázdňování skříní je automatické vyprázdňovací stěnou na pásový transportér pohybující se podél skříně, který táhne zelený slad k hvozdně. Vzhledem k velké ploše sítí je mytí prováděno proudem vody o tlaku 3,9–4,9 MPa (40–50 at).

Je třeba pozitivně hodnotit stroje a technologii dodanou firmou Seeger v klíčících skříních. Dovoluje změnu programu sladování bez ohledu na roční období a zaručuje výrobu sladu o plánovaných parametrech. Chybí zde pouze registrace teplot v jednotlivých skříních.

5. Hvozď

Oddělení má dva jednolískové hvozdy. Slad z jedné skříně se rozděluje na dva hvozdy. Výška vrstvy hvozdného sladu je 95–100 cm. Celý proces včetně nastírání a sbírání sladu je zautomatizovaný. Hvozdy se vyhřívají přehřátou vodou, vedenou do výměníkůvých lamel [150 až 165 °C, tlak 1,1–1,2 MPa (11–12 at)]. Hvozdy jsou plně automatizované, s plnou kontrolou a automatickou korekcí všech základních ukazatelů hvozdní — teploty pod i nad lískou, vlhkosti, stupně recirkulace odsávaného vzduchu, stupně otevření tahů a intenzity průtoku vzduchu přes hvozdně zrnno. Obsluha prakticky pouze dozírá na zařízení.

Podmínkou získání sladu dobré kvality na velkých hvozdech je používání automatické regulace a signalizace. Ruční obsluha nezajistí dokonalost a rovnoměrnost gradace teploty a recirkulace. Závadou velkokapacitních hvozduvých je sbírání sladového květu. Kontinuální odstraňování naráží na řadu obtíží vzhledem k vysokým teplotám na konci hvozdní. V nových sladovnách obdobné kapacity by bylo třeba řešit tento problém. I při recirkulaci vzduchu odchází mnoho tepla párníkem. Sladovny by měly mít instalovány tepelné výměníky (rekuperátory), které by využívaly tepla k nahřívání dodávaného vzduchu. Reálné je snížení spotřeby tepla na 1 tunu sladu ze 3768 tisíc kJ (900 tisíc kcal) asi na 2520 tisíc kJ (600 tisíc kcal). Tím by vznikla úspora paliv okolo 30 %.

Vzhledem k rozlehlosti budov vznikají problémy s udržováním čistoty. Povrch stěn a podlah, které se musí pravidelně umývat a dezinfikovat (několik tisíc m^2) vyžaduje čisticí četu o několika osobách. Sladovna v Sierpcu má rozvod tlakové vody. Kohouty s touto vodou jsou rozmístěny ve všech odděleních — náduvníky, Saladinovy skříně. Tento způsob je účinný a není tak namáhavý. Rovněž použití individuálních čisticích zařízení dovoluje snadné a náležité mytí.

Před vybudováním sladovny o kapacitě 50 000 tun i více je nutné zvážit nárůst nákladů na vnější dopravu, což se projevuje v nákladech na produkci. Výroba sladu v tak velkých sladovnách vyžaduje maximální automatizaci a řízení technologických postupů. Automatizace se projevuje v jakosti sladu, snížení nákladů na tepelnou a elektrickou energii. V současné době je v Poznani budo-

vána rovněž sladovna o kapacitě 50 tisíc tun ročně. Zavedením nejnovějších poznatků techniky budou v blízké budoucnosti sladovny plně automatizované a jejich provoz bude udržovat několik pracovníků.

Závěrem bych chtěl poděkovat dodavatelům zařízení i technologie, dále pracovníkům Projektového úřadu kvasného průmyslu, skupině vedené Ing. A. Olszewskim, za dobře vypracovaný technický projekt a dozor nad výstavbou a technologickými zkouškami.

Ing. Pazdro

Mitrocki, J.: Nová polská sladovna o kapacitě 50 tis. tun sladu ročně. Kvas. prům., 27, 1981, č. 2, s. 33–34.

Článek obsahuje popis zařízení a funkce nové polské velkokapacitní sladovny, vybudované v Sierpcu podle projektu západoněmecké firmy C. Seeger. Jde o klasický systém se Saladinovými skříněmi a jednolískovými hvozdy, s maximální koncentrací jednotlivých technologických úseků, s krátkými cestami vnitřní dopravy a vysokým stupněm automatizace.

Митроцкий, Я.: Новая польская солодовня, рассчитанная на производство 50 000 т солода в год. Квас. прум., 27, 1981, № 2, стр. 33–34.

В статье описано технологическое оборудование новой солодовни, построенной в Польше, в городе Серпце. Ее расчетная производственная мощность составляет 50 000 тонн солода в год. Проект разработала специализированная западногерманская фирма Сеегер. Технологическое оборудование придерживается классической концепции т. е. солодоращения по Саладину и одноярусных солодосушилок. Большое внимание уделялось максимально возможной концентрации технологического оборудования для разных фаз производственного процесса, автоматизации и ограничению длины потока материалов.

Mitrocki, J.: A New Malting Plant Producing 50 000 t of Malt p. a. Has Been Put Into Service in Poland. Kvas. prům., 27, 1981, No. 2, pp. 33–34.

The article deals with the equipment of a new malting plant, which has been built at Sierpce in Poland. Its capacity is 50 000 t of malt per annum and its project has been worked out in West Germany by a specialized firm, viz. C. Seeger. The equipment is of well-proven type with the Saladin malting Boxes and one-floor kiln. Special attention has been paid to maximum, possible concentration of all technologic installations, to automation of principal processes and to short distances in material flow scheme.

Mitrocki, J.: Eine neue Mälzerei in Polen mit einer Jahreskapazität von 50 Tausend Tonnen Malz. Kvas. prům., 27, 1981, No. 2, S. 33–34.

In dem Artikel wird die technische Ausrüstung und die Funktion der neuen polnischen Großmälzerei beschrieben, die in Sierpce nach dem Projekt der westdeutschen Firma C. Seeger aufgebaut wurde. In der neuen Mälzerei wurde das klassische Mälzungssystem mit Saladin-Kästen und Einhordendarren appliziert, mit einer maximalen Konzentration der einzelnen technologischen Abschnitte, mit kurzen Wegen des innerbetrieblichen Transports und mit einem hohen Niveau der Automatisierung.

tanolu zeleně zbarvený, a proto polarimetricky obtížně stanovitelný. Z toho důvodu byl použit hexan, v němž se podle *Wölmera* rozpustí pouze α -hořká kyselina, kdežto chlorofyl nikoliv. Vypočtená koncentrace α -hořké kyseliny se vztahuje tudíž na 100 ml hexanového roztoku. Měli se však přepočíst množství α -hořké kyseliny na procenta obsažená v měkkých pryskyřicích určených podle *Wölmerovy* metody, je třeba především uvážít, že měkké pryskyřice se nového výluhu hmotnosti množství zbylého po odparení 40 ml hexanového výluhu násobením hmotnosti množství pryskyřice se přepočítávají na hmotnosti připadající na 40 ml a potom je násobí faktorem 85. Stejně je možno postupovat i při přepočítávání hmotnosti připadající na 40 ml a potom je násobí faktorem 85.

Výpočet α -hořké kyseliny možno tedy provést takto:

$$c = \frac{100 \cdot \alpha}{[\alpha]_{20}^{20}}, \text{ kde}$$

c je koncentrace α -kyseliny v daném roztoku

— optická otáčivost měřeného hexanového roztoku

$^{20}_{\alpha}$ — specifická otáčivost krystalické — kyseliny rozpuštěné v hexanu
 D ($= 237,00$)

— délka polarizační trubice (v daném případě vzhledem k tmavší kapalině toliko 100 mm)

% α -hořké kyseliny v měkkých pryskyřicích:

$$c \cdot 100 = x : 40 = \frac{40 \cdot c}{100} \cdot 85$$

Vyčíslením vychází jednoduchý vzorec:

α -kyseliny = 14,346 · α

Pro porovnání bylo určeno u řady vzorků chmelů procento α -hořké kyseliny, jednak obvyklou srážecí metodou a jednak polarimetricky (tab. 2).

Gureckaja, Eshow, Emeljanova, Kalaschikova a Baljakina [35] zjišťovali optickou otáčivost komplexů α -kyseliny, rozpuštěných v hexanu právě tak jako *Salač a Dyr* a sdělili, že nálezy jsou přesně úměrné koncentraci. Uvedená mě-
toda *Salačova a Dyrova* [7] byla později ještě upravena a zpřesněna *Verzelem* a *Govaertem* [36], *Hallem a Goughem* [37], *Daviesem, Birtwistleem, Hudsonem* a *Whiteareem* [38], hlavně odstraněním barvy přítomného chlorofylu.

Z dalších metod na stanovení α - a β -hořké kyseliny možno vzpomenout také Stádníkovy titrační metody [39] založené na jejich nesterjním stupni kyselosti. Pokud jde o neporušené hořké látky, pak analytické údaje uspokojují, jakmile jsou získány již z části okysličené, pak údaje jsou chybné právě tak, jak u ostatních metod.

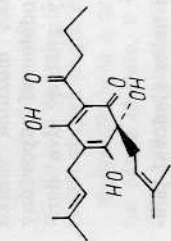
Stádník: vypracoval pro hořké chmelové látky také tzv. jódové číslo, založené na uchovalosti dvojných vazeb ve strukturálních vzorcích humulonů a lupulonu. Čím uchovalejší jsou dvojně vazby ve sloučenině, tím větší je spotřeba jódu a naopak. Jódové číslo určuje nejen uchovalost pryskyřic ve chmelu, ale jeho hořkost. V dalších studiích zjišťil Stádník, že u čerstvých chmelů se

v hydroxy-vazbě. Tyto a ovšem i ostatní hydroxy- α -kyseliny se tvoří v mladěné za varu a snad i v pění. Zastoupení jednotlivých látek je patrné z uvedeného přehledu:

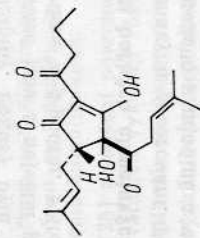
izohumulonů
alloisohumulonů
hydroxy-izohumulonů
kyselin humulinových
přední frakce
nepřetřískovatelné látky
						+26,0 %
						1,5 %
						2,0 %
						5,0 %
						8,0 %
						57,0 %

Poměr hořkosti se pohybuje u cisformy kolem 68 % a u transformy kolem 32 %.

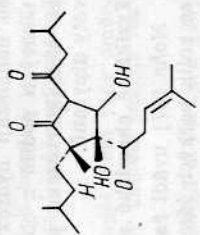
Tento poměr cis- a trans-izohumulonů není pro hořkost piva důležitý, jelikož oba izoméry mají též potenciál hořkosti.



(-) Humulon



cis-izohumulon



trans-izohumulon

Adice multivalentních kovových iontů způsobuje podle Köllera [25] pozoruhodné urychlení ve způsobu izomerace humulonů. Tyto kovové ionty katalyzují změnu humulonů a jsou vhodné pro přípravu směsi cis- a trans-izohumulonů. Pro užití v pivovarském průmyslu Mg-ion katalyzuje izomeraci hořkých látek nejvíce.

Fotoizomerace humulonů

Podle *Clarkeho* a *Hildebranda* [26] se v pivě vyskytují jako výsledek fotoizomerace redukované izohumulony zvané ρ -izohumulony. Každý takový izohumulon dává dva diastereizoméry, ρ -izohumulon A (A_1 a A_2) a ρ -izohumulon B (B_1 a B_2). Pivo vyrobené z těchto redukovaných látek, je odolné vůči tzv. letinkové příchuti. Nepříjemná letinková příchut' je způsobena fotochemickou reakcí, avšak je otázkou, zda se na ni podílí pouze humulon.

Spiro-izo- α -kyseliny a pseudo-izo- α -kyseliny

jinou velkou skupinou izohumulonů resp. jejich formy A a B jsou tzv. apo- a nor-izohumulony, které vznikají izomerací v alkalickém metanolu. Jde tu patrně o 4 stereoizoméry, které jsou méně hořké a ve vodě méně rozpustné než izohumulony. Tyto látky se označují jako spiro-izohumulony nebo pseudo-izohumulony.

Oxidační sloučeniny humulonů a izohumulonů

Abeo-izo- α -kyseliny

Pro izomeraci humulonů přicházejí v úvahu i jejich oxidační produkty, kte-

ré se nazývají abeo-izo- α -kyseliny. Abeo-izo- α -kyseliny jsou rozpustnější ve vodě než izo- α -kyseliny; jsou to všeměs látky prakticky bez chuti. Protiproudovou technikou se třídí na abeo-izo- α -kyseliny I, II a III; jen sloučenina I je ve vodě rozpustná, slabě nahořklé chuti.

Další o oxidaci α - a β -kyselin

Při oxidaci α -hořké kyseliny vznikají látky, které se vyznačují jistou hořkostí — jsou to humulon a α -glykol. Humulony mají stejnou hořkost jako δ -pryskyřice. Tvrdé pryskyřice starých chmelů obsahují asi 20 % α -glykolu. Když se ke sladině přidává po 100 mg oxidovaného produktu kolupulonu, hořkost piva odpovídá 30 mg/l izohumulonu. Hořkost kolupulonu odpovídá podle toho 70 % izohumulonu.

Analogy β -kyseliny nejsou schopny izomerace. Rozpustnost u β -kyseliny, resp. jejích analogů je nízká, neboť u nich jako u analogů α -hořké kyseliny se nenalézají hydroxylové skupiny. Pokusy byla sledována možnost vzniku těkavých podílů z chmele, které jsou s největší pravděpodobností odpovědný za charakteristické pivní aroma z β -podílu. Přitom byly zjištěny dva deriváty dipyranů.

Fyzikální chemické vlastnosti hořkých chmelových látek

Mohr [27] uvádí řadu zajímavých pozorování. Tvrdí, že nelze sledovat pouze kolik hořkých látek je obsaženo v mladině a v pivě, nýbrž v jakém stadiu disperze se tam nacházejí a zároveň, zda se tam vyskytují volné nebo vázané s jinými sloučeninami. Koaguluje-li působení kyselin na hořké chmelové kyseliny je nejspíšejší při kvašení. Hlavní příčinou vylučování pryskyřic do kroužků při kvašení je nejen působení silnějších kyselin ale i slabé kyseliny uhlíkaté. Čisté hořké chmelové kyseliny nejsou jedinými přítomnými hořkými látkami. Více nebo méně pryskyřičnatější hořké kyseliny vykazují ještě zřetelnou hořkou chuť. Ukazuje se, že jsou tam přítomny ještě další látky vyslovené hořké chuti. Kromě toho zjistili, že soli hořkých chmelových kyselin, soli alkalii jakož i soli vápenaté nebo hořečnaté, musí se vyznačovat vyšším stupněm disperzity než samotné hořké chmelové kyseliny a tomuto zvýšenému stupni disperzity je nutno nepochybně připsat mnohem intenzivnější hořkost neutralizovaných roztoků hořkých chmelových kyselin, resp. chemické složení varní vody.

Vařením se humulon chemicky mění, což se projevuje stoupáním povrchového napětí. Trvání varu a reakce kapaliny mají při změnách α -hořké kyseliny podstatný vliv. Při nízkých koncentracích α -hořké kyseliny se jedná o koloidní roztok charakteristického stupně disperzity. Tím ovšem není řečeno, že neexistuje také molekulární roztok α -hořké kyseliny. Zdá se, že poměry jsou takové, že velmi malý podíl α -hořké kyseliny existuje v pravém rozloku, že však se stoupající koncentrací možno vždy mluvit o rozloku koloidním. Pokud jde o vliv reakce prostředí možno říci, že nejméně rozpustná je α -hořká kyselina v kyselé prostředí a nejvíce v alkalickém. V alkalickém prostředí musí se tvořit kromě izohumulonu též soli α -hořké kyseliny a vzrůstat povrchové napětí.

Pro informaci byla provedena také řada analogických pokusů i s β -hořkou kyselinou a γ -pryskyřicí. β -Hořká kyselina je mnohem méně rozpustná než

V dnešní době je možno určovat ve chmelu kromě uvedených hořkých kyselin i řadu jejích štěpných produktů, a to díky moderním přístrojům, avšak nakonec se ukazuje, že ani tím se nepřispěje ke zcela přesnému a hlavně technologicky výstižnému ohodnocení použitého chmele. Z toho důvodu se tedy i dnes pivovarská praxe stále spokojuje s určováním původních dvou chmelových látek. Hlavním problémem pro kvantitativní určování veškerých chmelových pryskyřic i pro třídění měkkých a tvrdých pryskyřic byla a dodnes je volba vhodného rozpouštědla. Postupem doby byla uznána za nejpřístupnější rozpouštědla etyleter, metanol, také trichloretylén a dichloretylén. Během doby byly ještě oceněny benzen, toluen, benzín, metylcyklohexan, chloroform, izopropyleter, izooktan apod.

Chemické určování hořkých látek

Postupným vytěpďváním získaného éterického chmelového výluhu metanolem a hexanem lze nejdříve určit hmotnost celkových pryskyřic, poté množství měkkých pryskyřic v hexanu rozpustných a nakonec metanolovým roztokem octanu olovnatého za horka vstřáčet humulonát olovnatý. Odečtením hmotnosti měkkých pryskyřic od celkových lze vypočíst množství tvrdých pryskyřic a nakonec vypočíst z hmotnosti stanoveného humulonátu olovnatého množství α -hořké kyseliny. Oddělením α -hořké kyseliny od pryskyřic v hexanu rozpustných se vypočte hmotnost β -podílu, tj. β -hořké kyseliny a zbytku příslušných měkkých pryskyřic $\alpha + \beta$.

Uvedený pracovní postup podle Hagducka [11] byl v podrobnostech přepracován řadou výzkumníků. Nejověřenější je metoda De Clercka [10] a Wöllmera [4]. Na podkladě stanovených α - a β -pryskyřic stanovil Wöllmer číslo hořkosti $\alpha + \frac{\beta}{9}$. Vcelku možno říci, že ani jedna úprava metody De Clerckovy [10] a Wöllmerovy [4] neskytá správné výsledky, nejsou přesné a jejich přesnost klesá se stářím chmele.

Konduktometrická metoda

Kromě tohoto systému srážecích metod byla vypracována i metoda konduktometrická titrací nahrazující vázkové stanovení α -hořké kyseliny [10]. Nutno přiznat, že i takto stanovená α -hořká kyselina neskytá za všech okolností přesné hodnoty. Je totiž známo, že stářím chmele obsah chmelových pryskyřic, především α -hořké kyseliny se z části mění na přibuzné sloučeniny, které se však podle Wöllmerovy metody octanem olovnatým vyloučí neúplně a část jich zůstává v roztoku a snižuje tím výsledek. Při konduktometrickém stanovení α -hořké kyseliny se určuje i část oxidovaného podílu a vypočte se tak nesprávně vyšší podíl. Zlepšení se dosáhne přidávkou 1% pyridinu a 20% dimetylsulfoxidu nebo dimetylformamidu.

Polarimetrická metoda podle Salaze a Dyra

Salaz a Dyr [7] zjistili, že α -hořká kyselina na rozdíl od β -hořké kyseliny a silnějšího podílu vyznačuje se specifickou otáčivostí, která závisí na tom kterém použitým rozpouštědlem. Ke stanovení optické otáčivosti by se nejlépe hodil jako rozpouštědlo metanol, avšak chloroformem zbarvený výluh je v me-

chmele je tedy jakýmsi kritériem pro nákup jakostního chmele. Přesto i za těchto okolností nelze se plně spoléhat na posuzování podle vůně, neboť během uskladnění jednotlivé podíly balzamovat až pryskyřnatí. Přitom se chmelová sílice vyznačuje i různými cizími pachy. Jsou to různé ovocné pachy, terpenťový pach a především pach česnekový, který se často vyskytuje u některých hrubých odrůd, často i u odrůd chmele elsaského.

Chmelová tříslovina

Stále otevřeným problémem zůstává, do jaké míry a jaký vůbec význam mají polyfenolové látky chmele pro výrobu piva, které v běžné pivovarské mluvě se označují sumárně jako chmelová tříslovina. Nutno tedy uvést, že chmelová tříslovina není při chmelovaru jediná, která má důležitý význam pro výrobu piva, zvláště pro jeho chuť, nýbrž uplatňuje se ve spojitosti s hořkými látkami a nesporně i se sladinovými bílkovinnými frakcemi, přičemž představují důležitou složku redoxního systému v mladině a v pivě. Za určitých podmínek se podílí i na různých základech. Je nutno však přiznat, že i přes velký počet těchto prací, není problém uspokojivě vyřešen a nutno při výrobě především dbát na provenienci základů.

Právě tak jako různé nové metody spektrofotometrické a jiné podstatně přispěly k poznání různých frakcí a štěpných produktů hořkých chmelových látek a podílů chmelové sílice, prokázaly dobré služby i při poznávání různých podílů třísloviny, byť i jen částečně [31].

Benghough a *Harris* [32] např. děl chmelovou tříslovinu podle strukturních vzorců a pivovarského významu do 5 tříd. *Narziss* a *Ressler* [33] uvádějí na podkladě prací ještě dalších autorů mnohotvárnost fenolických látkových skupin zahrnutých v systematické rostlinných tříslovin, v níž se opět dělí na hydrolyzovatelné, vegetabilní, kondenzovatelné třísloviny flavanoidního typu, polyhydroxyloučeniny a ještě další jednoduché látky. Po vyhodnocení experimentálních výsledků došlo se k přesvědčení, že nízkomolekulární polyfenoly sestávají z antokyanogenů skupiny 1 a skupiny 2 a že v pivu jsou obě tyto skupiny v rovnováze. Celkem možno se dívat na předstupně a vlastní tvůrce tříslovin těchto rostlinných flavonoidů jako na význačné skupiny sladových a chmelových polyfenolů.

Pokud jde o pивní základy, náležejí k jejich předstupňům antokyanogeny a katechiny. *Pöhlmann* [34] se zmiňuje o významu tříslovin pro jakost piva jako o velmi složité vzájemné závislosti. Tříslovina není jednoduchou sloučeninou, nýbrž směsí rozličných polyfenolových látek, které se vyznačují širokým spektrem působení, což je z pivovarského hlediska posuzováno nejen příznivě, ale také i nepříznivě. Především působí příznivě na chuť piva a je stabilizátorem hořkých složek. Na druhé straně však jsou třísloviny v úzkém vztahu s biologickou a koloidní stabilitou piva.

Hodnocení jakosti chmele

V předchozích kapitolách bylo naznačeno, že to, co činí chmel hodnotným „pivovarským kořením“, jsou především hořké látky, zvláště jejich hořkost a bakteriostatické vlastnosti. Ještě do konce světové války musela se analýza chmele omezovat toliko na určování nejdůležitějších dvou látek, α - a β -hořkých kyselin a nepatrně na tvrdé pryskyřice.

kyselina α . Schopnost β -hořké kyseliny snižovat povrchové napětí vody je menší než u α -hořké kyseliny. Kdežto např. roztok α -hořké kyseliny obsahující 0,1 mlilolu v litru snižuje povrchové napětí vody proti vzduchu z 72,60 na 63,37 mN \cdot m $^{-1}$, β -hořká kyselina při téže koncentraci dovede je snížit pouze na 68,28 mN \cdot m $^{-1}$. Vůči želatíně jeví β -hořká kyselina stejné charakteristické chování jako α -kyselina. Také v Seignettově soli rozpouští se bohatěji a snižuje potom ve stejné koncentraci poněkud výrazněji povrchové napětí ve srovnání s vodním roztokem. γ -Pryskyřice se konečně vyznačuje ještě menší schopností snižovat povrchové napětí než β -hořká kyselina. Vůči bílkovinnému roztoku nebo roztoku Seignettovy soli se chová α -hořká kyselina analogicky, byť také vysloveně slaběji. Předpokládá-li se, že při vaření hořkých kyselin vznikají pryskyřičné látky, které se poněkud podobají γ -pryskyřici, je pozorovaný přírůstek povrchového napětí během varního procesu v souhlasu s pozorovanou nepatrnou povrchovou aktivitou.

Stupeň disperzity podle přítomnosti elektrolytů a jiných koloidů je rozličný. Tak je to, jak již bylo řečeno, se Seignettovou solí, která může mimořádně zvýšit stupeň disperzity systému humulon-voda.

Podle *Chabota* a *Wevera* [28] zmenšení povrchového napětí není vždy úměrné dávce chmele. V těchto vztazích vykazují různé druhy chmele značné rozdíly, což pochopitelně může mít vliv na jakost piva.

Na podkladě uvedených výzkumů pokusil se *Salas*, *Kotrlá* a *Vančura* [29] vypracovat metodu na třídění hořkých látek v mladině a v pivě. Vyšlo se ze zjištění, že bílkoviny lze výhodně roztrždit ve sladině a v pivě podle Lundina na vysokomolekulární, středněmolekulární a nízkomolekulární frakce, i když ne přesně ohraničené, na něž jsou hořké chmelové látky vázány nejprve z původní mladiny a piva. Potom byly tyto pivovarské kapaliny extrahovány chlodem po přechodím vysrážení kyselinou fosfomolybdenovou, přičemž se předpokládalo, že pak mladina nebo pivo obsahují pouze amidy a aminokyseliny, na něž již hořké látky jsou sotva vázány. Totéž se provádělo i s taninem, jímž se asi vysrážely pouze vyšší bílkovinné koloidy a na ně vázané hořké látky. Po odečtení jednotlivě vyextrahovaných chmelových látek od celkových získaných z původní mladiny, projeví se určité rozdíly.

Není pochyby, že podrobné zjišťování vzájemného poměru množství hořkých chmelových látek vázaných na bílkovinné podíly nesrazitelné taninem nebo kyselinou fosfomolybdenovou bylo asi velmi složité, i když zajímavé. Nutno tedy uvést, že afinita různých bílkovin a jejich štěpných produktů k původním i různě pozměněným hořkým chmelovým podílům komplexu α -hořké kyseliny, popřípadě i komplexu β -hořké kyseliny, může být složitá nebo také jednoduchá, záviselci na koloidním nebo jiném fyzikálně chemickém stavu, neboť nelze přehlédnout i možnost snížené vazby hořkých látek s některými jinými koloidními látkami, např. různými polysacharidy, pektiny, pentosany apod.

V daném případě se prozatím předpokládala druhá alternativa a tak se práce soustředila pouze na poměr chmelových pryskyřic zbylých po vysrážení mladiny a piva kyselinou fosfomolybdenovou ke chmelovým látkám vyextrahovaným z původních pivovarských kapalin chloroformem. Pryskyřičné látky zbylé po vysrážení mladiny nebo piva kyselinou fosfomolybdenovou, byly považova-

vány za molekulární, popřípadě volné a po jejich odečtení od celkových pryskyřic obsažených v mladině nebo v pive, se získaly tzv. hořké látky v koloïd-ní formě. Tento poměr $\frac{m}{k}$ byl nazván indexem hořkosti (i), přičemž m je tzv. molekulární hořkost a k hořkost koloïdů. Snad shodou okolností bylo u plzeňského Prazdroje stanoveno po řadě určení, že se většinou blíží hodnotě 1. U ostatních pív se zmíněný index od této hodnoty odchylával. Součas-ně prováděné degustace analyzovaných pív ukázaly, že čím vyšší byl jejich index hořkosti, tím ostřejší a nepřijemnější byla jejich hořkost, i když v mno-hých případech množství stanovených hořkých látek bylo nižší a naopak.

Je zajímavé, že naopak v některých případech, u nichž byl index hořkosti pod hodnotou 1, byla hořká chuť piva také plochá, nevýrazná. Z toho vyplývá, být i ne vždy s jistotou, v souvislosti s určováním malých kvant, že fyzikálně chemický stav hořkých látek bude mít pro jejich chuť v pive větší význam než pouhé chemické složení (tab. 1).

Tabulka 1

Druh piva	$i = \frac{m}{k}$	$\frac{100 \cdot m}{k \cdot a}$
Velké Popovice 7 %	1,810	32,63
Plzeňský Prazdroj 12 %	1,455	18,09
Staropramen 12 %	1,745	22,43
Budvar 12 %	3,895	38,95
Velkopopovický kozel 12 %	1,965	27,12

Kromě indexu hořkosti byl proveden pokus přepočítat poměr hořkých látek vázaných k volným na 100 g celkových pryskyřic podle vzorce $x = \frac{100 \cdot m}{a \cdot k}$.

Ze získaných výsledků nejsou však rozdíly v jakosti hořkosti piva tak patrné jako z indexu hořkosti, a proto jsme se v dalších rozbořech přidrželi pouze indexu hořkosti.

Při té příležitosti třeba také vzpomenout na způsob hodnocení hořkosti piva, který svého času prakticky charakterizoval Kolbach [30]. Podle něho hořkost, která je ostrá a po napití nepřijemně ulpívá ještě delší dobu na patře, označil jako „Nachbitter“ a hořkost která je patrná ihned při napití, rychle mizí a láká k dalšímu doušku piva, kterou označuje jako „Vorbitter“.

Salát, Korál a *Vančura* [29] se domnívají, že uvedená označení možno si představit tak, že dozrívající hořká chuť („Nachbitter“) by mohla být způ-sobena volnými hořkými látkami v molekulární formě, nevázanými na koloïdy, které jako menší molekuly snadněji unikají do chuťových papil a trvaleji tam ulpívají, na rozdíl od hořkých látek vázaných na pívni koloïdy, jejichž větší molekuly zcela neunikají do chuťových papil, tedy se snad z nich snadněji vyplavují. K otázce tvorby molekulárního stavu hořkých látek a tvorby jejich solí lze diskutovat, neboť je pravděpodobné působení iontů žitřavých zemín

Ca^{+2} a Mg^{+2} , popřípadě i alkalických, na tvorbu izomerů komplexu α -hořké kyseliny a zároven, i když se nejedná o karboxylové kyseliny, mohou vznikat její soli vápenaté a hořečnaté, popřípadě alkalické.

Není ještě prokázáno, že uvedené soli nevznikají také s jinými štěpnými pro-dukty α -hořké kyseliny, např. pryskyřici B, která je podle *Windische, Kolbacha* a *Schleichera* [8] silnější kyselinou a podle Verzeje [24] označovaná jako ky-selina acetyl-humulonová. Totéž by mohlo platit i o humulonech a izohumu-linonech, popř. o oxhumulinových a izooxhumulinových kyselinách. I o pojmu hořkých látek v koloïdním stavu lze pochybovat, jak bylo řečeno, v tomto stavu mají sklon ke tvorbě adsorpčních sloučenin s jinými koloïdy. Není ještě prokázáno, o jaký stupeň štěpení se jedná a neví se, zda se jedná jen o izosloučeniny a jejich soli, např. s Ca^{2+} a Mg^{2+} nebo z části, jak bylo řečeno, o komplex α -hořké kyseliny v původním neizomerovaném stavu.

Zdá se však, že hlavní vliv na hořkost piva mají přece jen izoméry přísluš-ných analogů α -hořké kyseliny, ovšem nevznikající působením silných alká-lů, nýbrž v kapalinách o různém pH, vždy však blízkém pH sladin. Myslím, že by se mělo vždy uvažovat o pH sladin, i když za těchto okolností se nedosáhne úplné izomerace. Je prokázáno, že např. při pH piva 4,3 je jeho hořkost lahod-nější, než u piva s pH 4,5.

Jestliže by se uvažovalo v pive jen o izolátkách, bylo by možno se domnívat, že nejdříve by se vázaly na koagulovatelné bílkoviny a potom by mohlo nastat postupné nasycování oněch koloïdů, které se už nevyplňují a nakonec, že by zbývaly volné izolátky. Čím méně je koloïdů, které nemají sklon k vyhloučování z mladiny nebo z piva, tím více zůstává v roztoku volných chmelových izoslou-čenin a také tím více se hořkost projevuje ostrou chutí. Ovšem celá věc není asi tak jednoduchá, neboť je otázkou, adsorbují-li se na sladinové koloïdy jen α -hořké kyseliny neizomerované, kdežto izosloučeniny zůstávají v roztoku volné nebo ve formě solí. Samozřejmě se přitom uplatňuje i délka a intenzita varu.

Chmelová silice

Dalším chemickým komplexem kromě hořkých chmelových látek je chme-lová silice. Chmel je totiž nutno posuzovat z hlediska pivovarského nejen po stránce vydatnosti, nýbrž i ušlechtilosti. Pojem ušlechtilosti nelze však dobře vyjádřit, je to něco nehmataelného, co činí např. z chmele záteckého, tře-baže má nižší obsah hořkých látek, pivovarsky zvláště vyhledávanou surovinu. Ve snaze zjistit jednotlivé silice podily, které dohromady vytvářejí vůni chme-le, co do celkového množství pohybují se asi od 0,1 do 2 %, podánilo se v dnešní době Jansenovi [31] stanovit více než 200 tékavých látek různých vlastností.

V dřívější době se předpokládalo, že vůně chmelové silice vytváří charakte-ristickou vůni piva. Dnes je již známo, že tomu tak není, že varem chmele se sladinou jeho vůně prakticky mizí, že na typické pívni vůni se pravděpodobně podílejí rozkladné produkty β -hořké kyseliny, popřípadě snad i α -hořké kyseli-ny, což zjistili již *Salát* a *Dyř* [7]. Jestliže se tedy ještě v dnešní době oce-ňuje při koupi chmele jeho vůně, děje se tak proto, že vůně chmelů z různých pěstiteckých proveniencí je ménlivá a pro tu kterou oblast typická. Vůně