

## Kvalita provozních vod pro výrobu sladu a piva

663.42:663.6

Prof. Ing. GABRIELA BASAŘOVÁ, DrSc., Vysoká škola chemickotechnologická, Praha

Sdělení přednesené na akci Pivovarské dni, Starý Smokovec 16.—17. listopadu 1982

Voda je důležitou základní surovinou sladařského a pivovarského průmyslu s velkou spotřebou na jednotku množství vyráběných produktů tohoto oboru. Její kvalita, respektive složení má značný vliv jak v technologii sládování, tak i při výrobě piva. Vývoj ekologických podmínek značně ovlivňuje v negativním směru vlastnosti vodních zdrojů na celém světě, což zákonitě přináší řadu problémů v zdravotnictví i v různých průmyslových odvětvích a může být příčinou i některých technologických a kvalitativních odchylek v pivovarsko-sladařské výrobě. Účelem sdělení je upozornit na tuto situaci, protože problematika provozních vod není věnována ve výzkumu a kontrole zdaleka taková pozornost jako ostatním surovinám, tj. ječmenu, sladu a chmelu. Bylo by proto žádoucí zabývat se touto tematikou důsledněji a podrobněji.

Vlastnosti vod používaných v různých provozech jsou rozdílné podle místních podmínek. Všechny provozní vody jsou v zásadě roztoky solí a plynů. Obsah solí kolísá v širokých hranicích a je závislý na geologické, popřípadě chemické povaze půdních formací, které jsou prostupovány dešťovou vodou. Z atmosféry si voda přináší určité množství kyslíku, dusíku, kyseliny uhličitě, amoniaku, kyseliny dusičné, ale při silnějším znečištění ovzduší i kyseliny sírové, chlorovodíkové, prach i mikroorganismy. V humusové vrstvě přibírá kyselinu uhličitou a organické nečistoty. Další složení vody se upravuje v závislosti na charakteru geologických vrstev, kterými pokračuje až na neprostupná pásma, kde se shromažďuje a po vystoupení na zemský povrch je pak zdrojem povrchových vod.

Voda obsahuje různé soli, které vzhledem k nízké koncentraci disociují na kationty ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) a anionty ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ).

Podle zdrojů základního odběru rozeznáváme vody studniční, pramenité a povrchové. Stále ještě platí, že voda pramenitá je nejčistší. Povrchová voda pocházející z rybníků, potoků a jezer je spíše měkká než studniční a pramenitá. Je však nejvíce ohrožována znečištěním z prostředí [1].

Ve vodě přítomný oxid uhličitý, rozpuštěný na kyselinu uhličitou, převádí do roztoku nerozpustný uhličitán vápenatý za vzniku hydrogenkarbonátu. Pokud v roztoku zbývá větší množství volné kyseliny uhličitě, než které je v rovnováze s alikvótem vázaným v hydrogenkarbonátu, má voda agresivní účinky.

Obdobně uhličitán hořečnatý je rozpuštěn na hydrogenkarbonát působením ve vodě obsažené kyseliny uhličitě. Voda pocházející z prahorních útvarů a tzv. sedimentovaných vrstev (vápence a dolomity) je agresivní, protože se rozpouští málo vápenatých a hořečnatých solí, ve kterých se váže kyselina uhličitá ve formě hydrogenkarbonátu.

Síran vápenatý, který je součástí horních zemských vrstev, se rozpouští snáze a bez spoluúčasti oxidu uhličitého.

Velmi těžko jsou rozpustné horniny obsahující křemičitan, a proto bývá příslušných solí ve vodách méně.

Železo je obsaženo v každé vodě. Koncentrace je závislá na agresivitě vody vůči příslušným sloučeninám v půdě a na stupni následné oxidace vody, kterou se

rozpustné soli dvojmocného železa převádějí na nerozpustné trojmocné.

Ve vodě se dále nacházejí ionty lehce rozpustných solí jako chlorid sodný, chlorid vápenatý, síran hořečnatý.

Menší je výskyt uhličitanu sodného a solí manganu.

K nečistotám vážného charakteru patří zvýšená koncentrace amoniaku, amonných solí a oxidací uvedených solí vzniklá kyselina dusitá, dusičná a jejich soli. Další organické sloučeniny pocházejí z uhynulých rostlin a jsou ve větším množství přítomny ve stojatých vodách.

V běžném koloběhu vody v přírodě se utváří chemická rovnováha solí a plynů charakteristická pro určitou oblast a vodní zdroj. Znečišťování životního prostředí znamená narušování této přirozené rovnováhy, nárazové kolísání složení vod a zvyšování obsahu toxických látek, jako jsou těžké kovy, dusičnany a další rezidua odpadů z velkých sídlišť, průmyslových objektů, chemické zemědělství apod.

V celém světě se postupně rozšiřuje kontrola pitné vody a limitují se přípustné koncentrace látek, které mají nepříznivé účinky na organismus. V následující tabulce 1 jsou uvedeny hraniční hodnoty některých látek pro pitnou vodu ve Švýcarsku, NSR a ČSSR [2, 3].

Pro sladovny a pivovary je nejjednodušší, mají-li k dispozici zdroj odpovídající jakosti pitné vodě. Obtíže nastávají, když u původně zavedené jednotné vody dochází ke změnám v síti, což vyžaduje přizpůsobování pracovního procesu nebo dodatečné úpravy.

Kvalita chemického složení vody se hodnotí podle molární koncentrace jednotlivých solí. V pivovarství přetrvává staré posuzování podle tzv. tvrdosti vyjadřované ve stupních německých ( $^{\circ}\text{N}$ ), i když to není v souladu s povolenými jednotkami SI soustavy. Podle teritoriálního původu rozeznáváme tyto stupně tvrdosti:

- 1 stupeň německý odpovídá 10 mg  $\text{CaO/l}$
- 1 stupeň francouzský odpovídá 10 mg  $\text{CaCO}_3/\text{l}$
- 1 stupeň anglický odpovídá 14,3 mg  $\text{CaCO}_3/\text{l}$
- 1 stupeň americký odpovídá 1 mg  $\text{CaCO}_3/\text{l}$ .

Vody mající tvrdost pod  $8^{\circ}\text{N}$  jsou měkké, s  $8-12^{\circ}\text{N}$  středně tvrdé a nad  $12^{\circ}\text{N}$  tvrdé.

Celková tvrdost vody zahrnuje jen část přítomných iontů, a to vápník a hořečnik bez ohledu na to, zda mají aniont karbonát, sulfát, nitrát nebo chlorid. Nedává možnost blíže poznat charakter vody. Proto se dále stanovuje přechodná neboli karbonátová tvrdost a stálá, neboli nekarbonátová tvrdost, umožňující rozlišit soli vápníku vázané v hydrogenkarbonátu od chloridů, síranů, dusičnanů apod.

Z pohledu dnešní situace je kontrola vody, která sleduje pouze tvrdost, pH, obsah organických látek a některých základních iontů jako je železo, mangan a chlór zcela nedostačující.

Voda je při máčení a klíčení ječmene vedle kyslíku nosičem všech fyziologických a biologických reakcí. Zajišťuje v zrna rozpouštění rezervních látek a jejich přenos k výživě zárodku pro stavbu nových buněk a tkání. Vzhledem k polopropustnosti obalových částí ječmene zrna by složení vody, resp. obsah solí neměl mít podstatný vliv na průběh klíčení a kvalitu sladu. Nevhodné jsou vody s velkým podílem kalických částic a znečiš-



těné mikrobiální kontaminací, která by narušila přirozenou mikroflóru ječmene a sladu. Až velmi tvrdé vody se 40 °C [1] zpomalují příjem vody ječnou obilnou při máčení.

Vzhledem k běžně se vyskytujícímu narušení obalových částí zrna především při kombajnové sklizni s nedobře seřízenou technikou dostávají se do vnitřních částí zrna kromě iontů vody i soli, které při zvýšené koncentraci inhibují činnost zárodku a narušují průběh klíčení ječmene. V tomto směru jsou především nebezpečné dusitany a dusičnany, které v koncentracích do 50 mg/l zpomalují klíčení a ve vyšších koncentracích mohou zárodek usmrtit. Nepříznivě dále působí obsah železa nad 10 mg/l [1], který dává sladu nevzhlednou šedou barvu. Vody obsahující fenoly mění charakteristické aroma sladu, které přechází až do piva a je příčinou tzv. medi- cínální příchuti.

Tabulka 1. Hraniční hodnoty pro pitnou vodu

Parametry	Švýcarsko mg/l	NSR mg/l	ČSSR mg/l
KMnO <sub>4</sub> spotřeba max.	6	15	max. 3 mg O <sub>2</sub> /l
fluoridy	1,5	1,5	1,5
sírany	200	240	240
dusičnany	40	90	50
chlór	0,1	0,1	0,3
olovo	0,05	0,04	0,05
rtuť	0,003	0,004	0,001
kadmium	0,01	0,006	0,01
chrom	0,02	0,05	0,05
zinek	1,5	2,0	5,0
stříbro	0,2	—	0,05
měď	1,5	—	0,05
hliník	0,5	—	0,3
železo	0,2	—	0,3
mangan	0,05	—	0,1
amoniak	0,01	—	0,5
dusitany	0,01	—	0,1
chloridy	200	—	100
ozón	0,05	—	—
ox.d uhlíčitý min.	6,0	—	—
sycení O <sub>2</sub> v % min.	60	—	50
pH	7,5—	—	—
	8,5	—	6—8
teplota °C	8—	—	—
	12	—	8—12

V technologii mladiny a piva jsou všechny fáze více či méně ovlivněny obsahem solí v provozních vodách. Podílejí se na základních změnách pH mladiny a mladiny, působí na uvolňování rozpustných látek sladu, ovlivňují aktivaci enzymů zajišťujících štěpení škrobu, hemi- celulózy a bílkovin. Při chmelovaru působí na technologicky důležité látky chmele, jejich převod do roztoku a strukturální změny nutné pro optimální hořkost a typické chmelové aroma piva. Přitom celkové koloidní složení mladiny, proces vyvložkování a vylučování podléhají zákonům rozpustnosti přítomných produktů a tím ovlivňují plnost a pěnivost piva.

Kvalita vody, především koncentrační poměry určitých solí promítajících se ve složení mladiny, jsou důležité pro pomnožení a metabolismus pivovarských kvasinek při kvašení a dokvašování. Jde především o dodání stopových prvků jako je zinek, bór, vápník, draslík apod. Na druhé straně nadměrné množství běžných solí a především toxických látek inhibuje až zastavuje činnost kvasinek.

Z pohledu změn hodnot pH rozdělujeme soli varní

vody na chemicky účinné, kam patří jednak soli snižující kyselost, jako je uhličitán vápenatý, hořečnatý a uhličitán sodný, jednak soli zvyšující kyselost, tj. sírany, chloridy a dusičnany vápníku a hořčíku (nekarbonátová tvrdost). Chemicky neúčinné soli jsou sodné a draselné sírany, chloridy a dusičnany.

Varní vody s tvrdostí nad 20 °C síranu hořečnatého dávají pivu projevavý účinek a nepříjemnou hořkost. Kromě toho jeho zvýšená koncentrace v mladině má vliv na špatný vývoj kvasnic a způsobuje abnormální jevy kvašení. Naopak malá množství jsou potřebná pro zvýšení enzymové aktivity kvasnic [4].

Zvýšené koncentrace solí podporujících alkalitu mladiny jako je uhličitán vápenatý a hořečnatý mají za následek špatné štěpení bílkovin a zvýšení koncentrace jejich výšemolekulárních frakcí v pivu.

Železo může mít nepříznivý vliv na barvu piva, koloidní stabilitu a zhoršenou fixaci oxidu uhličitého v pivu.

Fluoridy vyvolávají urychlování látkové výměny kvasinek do koncentrace 10 mg/l, při vyšším množství lze naopak pozorovat zdržování kvašení. Obsah chloridů mezi 20 až 60 mg/l dává tzv. jemná piva.

Kyselina křemičitá způsobuje zákal v pivu, je-li její koncentrace ve varní vodě vyšší než 50 mg/l. Při určitém složení piva může být příčinou zákalu již při 10 až 20 mg/l varní vody [2].

Pro kvasinky stejně jako pro lidský organismus jsou toxické látky těžké kovy a dusičnany. Proto jsou přísně limitovány v pitných vodách a je jim třeba věnovat zvýšenou pozornost i v provozních vodách pivovarsko-sladařského průmyslu.

O přípustném obsahu dusičnanů, které mají kancerogenní charakter (způsobují rakovinu žaludku), panuje nejednotnost. Běžně se stanovuje maximální hranice u pitných vod 40 mg/l, avšak zdravotnické instituce vyslovují názor, že již 20 mg/l ve vodě a nápojích je hodnota příliš vysoká [5].

V pivě je obsah dusičnanů velmi závažný, protože již z chmele a chmelových preparátů se uvolňuje až 36 mg NO<sub>3</sub> na litr, zatímco ze sladu pouze 2 mg/l [5, 6]. Připočteme-li k tomu přínos dusičnanů z vodních zdrojů, může se v tomto směru při nezajištění potřebné kontroly stát, že nejen nastanou vážné potíže při kvašení, ale že i výrobek bude ze zdravotnického hlediska závadný.

Z uvedených příkladů vyplývá, že širší kontrola provozních vod je nezbytně nutná a může pomoci k objasnění řady příčin technologických a kvalitativních potíží v pivovarsko-sladařském průmyslu.

Za použití dnešních možností a postupů lze úpravou vod snížit obsah těchto látek: celkovou tvrdost, uhličitánovou tvrdost, celkový obsah solí, obsah organických látek, síranů a těžkých kovů. Známé postupy lze rozdělit na tepelné, membránové, chemické a iontoměničové. Všeobecně se pak postupy úpravy vody dělí na ty, které vedou ke snížení obsahu solí a na ty, které přinášejí změnu složení solí. První z nich zbavují úsek zásobování i odpadní vody určité zátěže solí, postupy druhé skupiny znamenají přísun odpadní vody zatížené příslušným množstvím použitých chemikálií, ale i možnost reziduí použitých chemikálií pro úpravu v provozní vodě [4].

V pivovarství velmi rozšířeným postupem úpravy vod je odstraňování hydrogenkarbonátů neutralizací kyselinou. Vápník a hořčík pak zůstanou v roztoku jako chloridy a přechodná tvrdost se změní v trvalou. Dalšími běžnými postupy jsou úpravy odstraňující vápenaté a hořečnaté ionty přidávkou hydroxidu vápenatého nebo sodného. Hydroxidové kaly ze srážecích, usazovacích a filtračních zařízení činí obtíže při odvodňování, které se musí provádět, aby se nezatížily odpadní vody. Jsou



i nejednotné názory na potřebné úpravy. Podle jedněch požadavků má voda po úpravě obsahovat maximálně 21 mg/l hořčíku, jiné uvádějí nutnost dosáhnout poměru vápníku k hořčíku 4:1 a další zdůrazňují, že tvrdost způsobená hořčíkem má být menší než nekarbonátová, což znamená že na mg  $Mg^{2+}$  má být přítomno nejméně 4 mg  $SO_4^{2-}$  [2].

Další z uplatňovaných způsobů úpravy provozních pivovarských vod je kombinace kationtových měničů a odplyňovače. Odstraňuje se z vody vápník, hořčík a sodík. Jako anion zůstává převážně hydrogenuhličitan měnící se na volný oxid uhličitý, který se oddělí použitím mlhového odplyňovače.

Dusičnany se mohou odstraňovat použitím aniontové ho měniče.

Z iontoměníčů především aniontových se však mohou uvolňovat do vody organické kyseliny a mikroorganismy, a proto povolení této úpravy je pod kontrolou zdravotnických organizací [2].

Úprava vody reverzní osmózou na semipermeabilní membráně je nespecifické odstraňování solí z koncentrace 100 % na 1 až 20 %. V koncentráte zůstávají i organické látky, ale není zaručeno úplné odstranění zárodků. Reverzní osmóza stejně jako úprava iontoměníči není vhodná pro vody s kolísající tvrdostí [2].

K sterilaci vod je dnes k dispozici řada postupů: úprava plynným chlórem, chlornanem sodným, oxidem chloričitým, ozónem a sterilačním svíčkovým filtrem.

Působením chlóru vznikají z fenolů chlorfenoly (chlorhydroxybenzol  $C_6H_4ClOH$ ), které jsou senzory daleko účinnější než fenoly většinou přítomné v pitné vodě. Kromě toho vznikají tyto sloučeniny ve starých hadicích, které se v provozu nechají naplněny chlоровanou vodou. Proto je výhodnější použití oxidu chloričitého, který chlorfenoly netvoří, ale musí se zase připravovat přímo na místě z chlornanu sodného a kyseliny chlorovodíkové nebo plynného chlóru, protože prodávané roztoky mají omezenou baktericidní účinnost [8].

Ještě širší spektrum působení než chlór má ozón, který účinně baktérie a viry ničí, ale štěpí i vysokomolekulární látky. Ty mohou v návaznosti sloužit mikroorganismům jako živný substrát. Proto se ozonované vody snadněji znovu kontaminují. Kromě toho se ozonizací dodatečně vylučují zákalotvorné látky [2].

Přidávání iontů stříbra při tzv. katadynaci nevyžaduje velké investice a na rozdíl od uvedených oxidačních prostředků není tento postup korozivní.

Velmi účinně působí UV záření v případě, že je dobře znám vztah mezi smrtícím efektem a použitým, zárodky usmrcujícím zdrojem. Účinná vlnová délka se pohybuje mezi 240 až 280 nm [4].

Nejefektivnější odstraňování zárodků včetně spor poskytují sterilační deskové či svíčkové filtry, které jsou však z daných úprav nejnáročnější [2].

Souhrnem lze konstatovat, že celosvětový nepříznivý vývoj kvality vodních zdrojů a tedy i provozních vod pro pivovarsko-sladařský průmysl vyžaduje prohloubení kontroly vody na obsah všech solí a plynů. Tento přístup přináší možnost racionálně zjistit příčiny některých anomálií v technologii i v kvalitě sladu a piva. Kromě toho je nezbytný pro zajištění jistoty nezavádnosti uvedených výrobků. K dispozici je řada údajů a postupů k úpravě vody, která se zdokonalí především kombinací různých variant podle místních podmínek, složení a mikrobiální čistoty vod. I když se jedná o další investice a pracnost vzhledem k zpříšňujícím se předpisům na kvalitu potravin, bude se muset pivovarský průmysl touto problematikou důsledně zabývat.

## Literatura

- [1] NARZI, L.: Die Bierbrauerei, Band I, F. Enke Verlag, Stuttgart 1976.
- [2] SENFTEN, H.: Schweizer Brauerei Rdsch., **68**, 1977, s. 261.
- [3] ČSN voda 83 0611.
- [4] KNORR, R.: Brauerei Journal, č. 21, 1973, s. 528.
- [5] WEINER, J. P., RALPH, D. J., TAYLOR, J.: Proc. EBC, Nice 1975. Amsterdam: Elsevier 1976, s. 565.
- [6] POSTEL, W.: Brauwissenschaft, **29**, 1976, s. 39.
- [7] NARZI, L.: Abriss der Bierbrauerei, F. Enke Verlag, Stuttgart 1972, s. 88.
- [8] VALENTA, J.: Schweizer Brauerei Rdsch., **87**, 1976, s. 210.

**Basařová, G.: Kvalita provozních vod pro výrobu sladu a piva.** Kvas. prům., **29**, 1983, č. 5, s. 103—106.

Současný vývoj ekologických podmínek má negativní vliv na vlastnosti vodních zdrojů, které mohou být příčinou odchylek ve sladařské a pivovarské technologii i v kvalitě finálních produktů.

Po rekapitulaci základních vlastností provozních vod autorka probírá podrobně vliv jednotlivých komponentů chemického složení vod v jednotlivých fázích výrobního procesu. V dalším cituje dnešní možnosti úpravy chemického složení a sterilace vody.

V závěru konstatuje, že celosvětový nepříznivý vývoj kvality vodních zdrojů a tím i provozních vod pro sladařský a pivovarský průmysl vyžaduje prohloubit kontrolu vod a tím zajistit možnost racionálně identifikovat řadu příčin některých anomálií v technologii i kvalitě sladu a piva.

**Басаржова, Г.: Качество эксплуатационных вод для производства солода и пива.** Квас. прум. **29**, 1983, № 5, стр. 103—106.

Современное развитие экологических условий оказывает отрицательное влияние на свойства источников воды, которые могут быть причиной отклонений в технологии производства солода и пива и качества конечных продуктов.

После рассмотрения основных свойств эксплуатационных вод автор подробно занимается влиянием отдельных компонент химического состава вод в отдельных фазах производственного процесса. Далее приводит сведения по возможностям обработки химического состава и стерилизации вод.

В заключение констатируется, что во всем мире проходящее неблагоприятное развитие качества ресурсов вод и тем и эксплуатационных вод для производства солода и пива требует усиления контроля вод и тем самым и обеспечения возможности провести рациональную идентификацию ряда причин некоторых аномалий в технологии и в качестве солода и пива.

**Basařová, G.: Quality of Process Water for a Production of Malt and Beer.** Kvas. prům. **29**, 1983, No. 5, p. 103—106.

A present evolution of ecological conditions has a negative effect on properties of water resources which can cause changes in the malting and brewing technology as well as in a quality of final products. After a recapitulation of principal properties of process water, the author discusses the effects of the individual components of a chemical composition of water in the individual stages of the process proper. Further, present procedures of water treatment from the standpoint of a chemical composition and water sterilization are described. At the end, the author found that the unsuitable evolution of the water resources quality all in the world makes necessary to improve the water control.



**Basařová, G.: Qualität des Betriebswassers für die Malz- und Biererzeugung.** Kvas. prům. 29, 1983, Nr. 5, S. 103—106.

Die gegenwärtige Entwicklung der ökologischen Bedingungen hat einen negativen Einfluß auf die Eigenschaften der Wasserquellen, die Abweichungen in der Mälzerei- und Brauereitechnologie und in der Qualität der Fertigprodukte verursachen können.

Nach der Rekapitulation der Grundeigenschaften des Betriebswassers erörtert die Autorin ausführlich den Einfluß der einzelnen Komponenten der chemischen

Zusammensetzung des Wassers in den einzelnen Phasen des technologischen Prozesses. Im weiteren werden die gegenwärtigen Möglichkeiten der chemischen Aufbereitung und Sterilisation des Wassers angeführt.

Zum Schluß des Artikels wird die Forderung hervorgehoben, daß aufgrund des negativen Trends in der Qualität der Wasserquellen und dadurch auch des Betriebswassers für die Malz- und Brauindustrie die Kontrolle des Wassers vertieft werden sollte, wodurch die rationale Identifizierung der Ursachen verschiedener Anomalien in der Technologie und Qualität des Malzes und Bieres ermöglicht wird.