

Význam kovů v pivovarství - koncentrační změny ve varně

Ing. VLADIMÍR KELLNER, CSc., Ing. PAVEL ČEJKA, FRANTIŠEK FRANTIČEK, prom. chemik, LADISLAV VESELÝ, Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, Praha

663.4
663.42

Klíčová slova: pivo, sladina, mladina, AAS, čtvrtprovozní výroba piva, přesnost stanovení, draslík, hořčík, mangan, měď, sodík, vápník, zinek, železo, těžké kovy, obsah

ÚVOD

Technologický proces výroby piva je z fyzikálního a chemického hlediska složitým sledem dějů, na jehož konci stojí koloidní soustava charakteristických senzorických vlastností — pivo. Mnohé z těchto dějů jsou dosud poznány pouze empiricky, o jiných existují hypotézy nebo teorie, o nichž není diskuse dosud ukončena. Kromě velké řady organických látek obsahuje pivo i řadu v různé formě vázaných prvků, které mohou mít přirozený původ (ze surovin) nebo se do nápoje dostanou sekundárně (ze zařízení, filtračních materiálů, ale i technologickou nezádností). Mnohé z těchto prvků se vyskytují ve stopovém množství, což je mimo jiné dáno i technologií výroby, při níž se značná část minoritních látek vyloučí v odpadech (mláto, kaly), takže jejich obsah ve finálním výrobku klesá na zanedbatelnou hodnotu. Vzhledem k následnému využívání odpadů v zemědělství však nelze otázku kontaminace odpadů opominout. Kromě toho je třeba uvést i tu skutečnost, že přítomnost některých látek v médiu při výrobě piva může mít různé efekty (ať už kladné nebo záporné) na jakost konečného výrobku i přes jejich nízkou koncentraci. Samotná monitorizace cizorodých látek v pivu často nemůže poskytnout dostatek informací, protože tyto látky se v průběhu výroby z největší části vyloučí v odpadech, a je proto třeba obrátit pozornost na jednotlivé fáze výrobního procesu.

V rámci výzkumné činnosti VÚPS se přikročilo ke čtvrtprovozním pokusům, jejichž cílem bylo zjistit, jaké je chování některých prvků v průběhu výroby piva od surovin až po finální výrobek. V této práci je pozornost zaměřena hlavně na varní proces, tj. výrobu sladiny a mladiny, s cílem ověřit, jak velký podíl na obsah kovů v mladině má slad. Práce má sloužit jako úvod pro sérii dalších publikací, které se budou podrobněji zabývat významnými prvky, jejich výskytem, významem v pivovarství a dynamikou koncentračních i hmotnostních změn v průběhu výroby sladu a piva.

EXPERIMENTÁLNÍ ZAŘÍZENÍ A PODMÍNKY

Koncentrační změny kovů během varního procesu byly studovány formou modelových várek v čtvrtprovozním měřítu v mikropivovaru Výzkumného ústavu pivovarského a sladařského. Varna se skládá ze čtyř nádob v klasickém uspořádání, objem vyrážené mladiny je 26 l. Celé zařízení je z nerez, pouze scezovací kád je měděná. Tato skutečnost znemožnila kvantitativní úvahy o přechodu mědi ze surovin do sladiny.

Celkem bylo provedeno pět várek, přičemž jako varní voda byla použita destilovaná, aby se elimi-

novalo ovlivňování výsledků přechodem kovů z varní vody do produktů. Všechny várky byly vedeny podle stejného technologického předpisu, jehož základní body jsou uvedeny v tab. 1. K výrobě mla-

Tabulka 1. Stručný přehled technologického postupu čtvrtprovozních várek

Fáze	Koncentrace (%)	Objem (l)	Teplota (°C)	Čas (min)
Vystírka		19	37—52	18
1. rmut		9		70
2. rmut		9		var 25
				50
				var 25
Odrmutováno			74	
Odpočinek				45
Stékání předku	13,5—14,2	14,5		15
Vyslazování				
poslední výstřelek	1,2—1,6		78	40
Pohromadě	9,5	27		
Chmelovar				120
Vyrážená mladina	10,5	26		

diny o 10,5 % koncentraci bylo použito 3,8 kg sladu, při chmelovaru se dávkovalo 70 g granulovaného chmele. Základní analytické znaky sladu a chmele jsou uvedeny v tab. 2.

Tabulka 2. Některé analytické znaky a obsah kovů ve sladu a granulovaném chmelu

	Slad	Chmel
Extrakt v suš. (%)	80,6	—
Bílkoviny v suš. (%)	11,2	—
Hořké látky v sušině (%)	—	14,2
Cu (pův.) (mg . kg ⁻¹)	3,5	160
Fe (pův.) (mg . kg ⁻¹)	27	95
Mn (pův.) (mg . kg ⁻¹)	10,8	60
Zn (pův.) (mg . kg ⁻¹)	22,7	77
K (pův.) (mg . kg ⁻¹)	2320	19 800
Na (pův.) (mg . kg ⁻¹)	31	80
Ca (pův.) (mg . kg ⁻¹)	513	1220
Mg (pův.) (mg . kg ⁻¹)	1030	3500

Pro sledování byly zvoleny prvky, které mají určitý technologický význam, jsou díky vyššímu obsahu v surovinách snadno analyticky sledovatelné a vyznačují se různým chemickým chováním (alkalické kovy Na a K, kovy alkalických zemin Ca, Mg a přechodné kovy Fe, Cu, Mn a Zn, mající některé vlastnosti „těžkých kovů“ — hlavně nízkou rozpustnost, Fe pak snadnou změnu oxidačního stupně).

ANALYTICKÁ PROBLEMATIKA

V průběhu celého procesu se odebíraly vzorky, v nichž byl stanovován obsah kovů plamenovou technikou (plamen acetylen-vzduch, resp. u Ca a Mg acetylen-oxid dusný) na atomovém absorpčním spektrometru Varian AA 475. Popis přístroje a podmínky měření plamenovou technikou byly publikovány v práci [1].

Kapalné vzorky byly před stanovením zfiltrovány a naředěny, pevné byly mineralizovány na suché cestě v muflové peci podle metodiky popsané v práci [2]; vzhledem k nižší výtěžnosti mineralizace na mokré cestě za použití směsi kyselin dusičné, chloristé a sírové [2].

Přestože plamenová atomová absorpční spektrometrie patří mezi analytické metody s poměrně velmi dobrou reprodukovatelností (v optimálním rozmezí koncentrací klesá relativní chyba pod 2 %), z hlediska správnosti výsledků je třeba přihlídnout k několika limitujícím faktorům:

a) kapalné vzorky obsahující množství suspen-dovaných částic je nutno filtrovat, přičemž určitý podíl analytu zůstane adsorbován na pevných částicích;

b) struktura pevných vzorků (mláto a hlavně kaly) je nehomogenní; při relativně nízkých návážkách (5 g) je možnost homogenizace analyzovaných vzorků omezena a navíc nebylo možno z technických důvodů přesně zjistit celkovou hmotnost odpadů;

c) koncentrace některých kovů v kapalných vzorcích jsou velmi nízké, takže se pracuje na dolní hranici měřitelného oboru koncentrací, čímž klesá přesnost stanovení.

Z uvedených důvodů je třeba odchylky pohybující se okolo 10 % relativních (a v bilančních úvahách hmotnostní změny v tomto rozmezí) zahrnovat do analytického rozptylu hodnot. Za průkazné lze považovat teprve rozdíly asi 15 % a vyšší.

VÝSLEDKY A DISKUSE

V této úvodní studii byla pozornost zaměřena na vliv některých základních surovin (slad a chmel) na obsah kovů v produktech varního procesu (sladina a mladina) a odpadech (mláto, kaly). Tato fáze výroby piva je pro studium obsahu cizorodých látek velmi významná, a to jak z hlediska dalšího průběhu výroby piva (obsah důležitých minoritních složek na počátku kvašení), tak z hlediska dalšího využití odpadů v zemědělství.

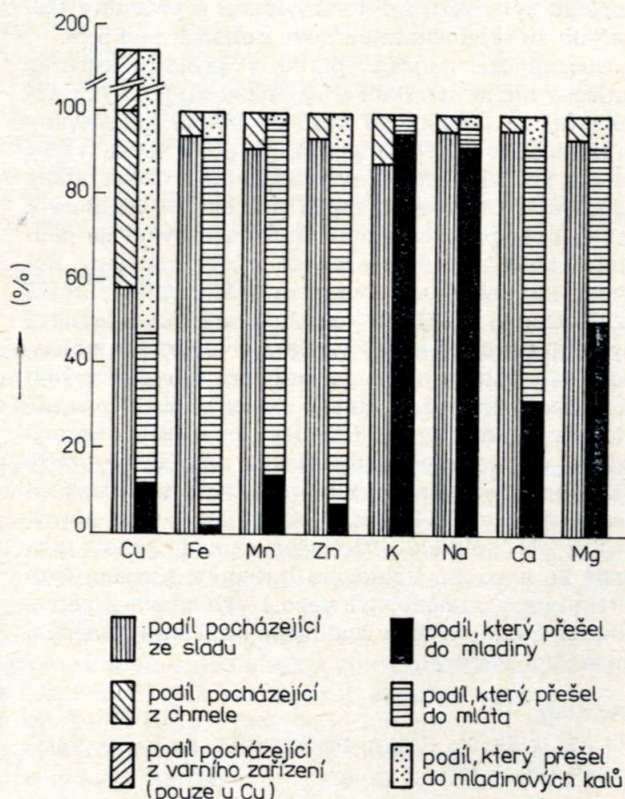
Sledování pěti várek mělo vyloučit nahodilé vlivy a zjistit základní trendy chování jednotlivých prvků. Prokázalo se, že za stejných podmínek docházelo k analogickým změnám. Pro výpočet bilance byla zvolena jedna várka, u níž se výsledky nejvíce přibližovaly průměrným hodnotám (tab. 3 a obr. 1).

Většina kovů přechází ze sladu do roztoku celkem rychle po vystření, ovšem v rozdílné míře. V průběhu rmutování se při zvýšené teplotě zpětně adsorbují kovy na sladové částice a srážejí nerozpustné sloučeniny, což dotvrzují nižší obsahy kovů ve vzorcích rmutů než ve vystírce.

Tabulka 3. Obsah kovů ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, resp. $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) v mezi-produktech

Meziprodukt	Cu	Fe	Mn	Zn	K	Na	Ca	Mg
Vystírka	0,20	0,09	0,71	0,41	393	6,1	44,5	88
1. rmut	0,06	0,06	0,19	0,16	385	4,2	17,8	67
2. rmut	0,06	0,06	0,28	0,26	426	5,2	29,5	95
Odrmutováno	0,20	0,06	0,28	0,38	426	6,0	30,5	98
Předek	1,00	0,12	0,25	0,42	458	5,2	34,8	108
Poslední výstřelek	0,29	0,02	0,07	0,07	82	1,7	5,3	31
Pohromadě	0,86	0,08	0,21	0,17	347	4,7	24,4	80
Mláto (suš.)	20	86	59	81	310	7,2	1355	1465
Horká mladina filtrovaná	0,20	0,03	0,22	0,18	406	4,8	32	83
Horká mladina s kaly	1,5	0,36	0,30	0,60	420	4,9	40	93
Kaly (suš.)	450	155	38	110	2360	60	2850	1450
Studená mladina	0,28	0,08	0,28	0,32	402	4,5	31	91

Důležité je zjištění, jak velké množství kovů je extrahováno ze sladu do sladiny: nejméně přechází železo a zinek (asi 2 %, resp. 5 % původního množství ve sladu). Manganu bylo ve sladince nalezeno 12 %, vápníku 30 %, hořčíku 50 % a oba alkalické kovy byly extrahovány téměř stoprocentně. Tato skutečnost je nepochybně důsledkem chemických



Obr. 1. Porovnání koncentrace kovů pocházejících ze surovin a jejich distribuce mezi mláto, mladinu a mladinové kaly

vlastností uvedených prvků (tvorba nerozpustných sloučenin). Lze proto očekávat podobný průběh jako u Fe i u ostatních typicky „těžkých“ kovů (Pb, Hg), a tím i jejich hromadění v odpadech, zvláště v mlátu.

Odlišná situace byla u mědi: ve sladince bylo nalezeno 175 % původního množství ze sladu. V hmotnostních jednotkách bylo oproti 13,3 mg Cu ve sladu nalezeno 23,2 mg Cu ve sladince — 10 mg tedy pocházelo z měděné scezovací kádě.

Zatímco obsah alkalických kovů a kovů alkalických zemin v roztoku se během rmutování a scezování neustále mírně zvyšoval, hladina ostatních prvků v roztoku se dále snižovala. Tento fakt je významný zvláště u Zn, jehož určité množství v mladince je nutné pro zdárný průběh kvašení.

Během chmelovaru a při chlazení mladiny probíhají dva protichůdné děje — obsah kovů se přidáním chmele poněkud zvýší (u většiny kovů však nikterak výrazně), současně se však vysrážejí i hrubé a jemné kaly, které s sebou strhávají i některé kovy (největší množství mědi odchází právě v kalech).

Porovnání mezi obsahem kovů v surovinách a sumou obsahu kovů v produktech (mladina, kaly, mláto): největší disproporce byla shledána u železa (v produktech nalezeno pouze 88 % původního množství). Vysvětlení patrně spočívá ve vzniku nerozpustných sloučenin Fe^{3+} (hydroxid, síran), k němuž dochází při mineralizaci pevných odpadů, a tím k nalezení nižších koncentrací Fe [3]. U ostatních prvků (s výjimkou mědi, kde v důsledku vysoké sekundární kontaminace sladiny nebyla tato bilance provedena) byla situace příznivější — u manganu a hořčíku byl rozdíl mezi surovinami a produkty těsně pod 10 %, u ostatních kovů dokonce pod 5 %.

Obecně lze chování prvků v průběhu varného procesu hodnotit takto: s výjimkou alkalických kovů (Na, K) a částečně kovů II. hlavní podskupiny periodického systému prvků, je podíl kovů, který přejde ze sladu do sladiny a mladiny, velmi nízký (zpravidla okolo 10 a méně procent). Vzhledem k tomu, že v průběhu rmutování a scezování se podstatně sníží hmotnost pevných složek soustavy, dochází ke značnému zkoncentrování většiny kovů (zvláště tzv. „těžkých“ kovů, důležitých hlavně z hygienického hlediska) v mlátu ve srovnání s obsahem v použitém sladu (v průměru zhruba čtyřnásobnému). Přestože uvedené tvrzení nebylo pro některé významné kovy (Pb, Hg) prokázáno experimentálně (důvodem byly hlavně analytické obtíže při jejich sledování v meziproduktech varného procesu), chemické vlastnosti těchto kovů plně opravňují k předpokladu obdobného chování jako v případě Fe nebo Zn. Vzhledem k různým formám využití mláta v zemědělství nebo i výhledově v potravinářství, bude třeba v budoucnu se těmito otázkami intenzivně zabývat.

Literatura

- [1] KELLNER, V., ČEJKA, P., FRANTÍK, F.: Kvas. prům., 28, 1982, s. 145.

- [2] KELLNER, V., ČEJKA, P., FRANTÍK, F.: Kvas. prům., 32, 1986, s. 26.

- [3] BOCK, R.: A Handbook of Decomposition Methods In Analytical Chemistry, International Textbook Company, Glasgow 1979, s. 140.

Kellner, V. - Čejka, P. - Frantík, F. - Veselý, L.: Význam kovů v pivovarství — koncentrační změny ve varně. Kvas. prům. 33, 1987, č. 8—9, s. 248—250.

V práci byly ve čtvrtprovozním měřítku sledovány a diskutovány koncentrační změny K, Na, Mg, Ca, Fe, Cu, Zn a Mn během varného procesu (od surovin po mladinu). Bylo prokázáno, že u většiny sledovaných prvků, s výjimkou K, Na a částečně Ca a Mg, jen velmi malý podíl (10 % a méně) přechází ze sladu do sladiny a mladiny, většina se vysráží v mlátě, další podíl pak v kalech. Práce je první částí souboru publikací, které se budou komplexně zabývat problematikou významu jednotlivých prvků v pivovarství a sladařství.

Келлер, В. - Чейка, П. - Франтик Ф. - Веселы, Л.: Значение металлов в пивоварении — концентрационные изменения в варне. Квас. прум. 33, 1987, № 8—9, стр. 248—250.

В работе были в масштабе стендового производства экспериментально исследованы и обсуждены изменения концентрации калия, натрия, магния, кальция, железа, меди, цинка и марганца в течение процесса варки (от сырья до охмеленного сусла). Было доказано, что в случае большинства исследуемых элементов — за исключением калия, натрия и отчасти кальция и магния — только лишь малое количество их (10 % и меньше) переходит из солода в сусло и охмеленное сусло, большинство осаждается в дробине, следующая их доля в мутях. Работа представляет с собой первую часть комплекса публикаций, которые будут комплексно заниматься проблематикой значения отдельных элементов в производстве пива и солода.

Kellner, V. - Čejka, P. - Frantík, F. - Veselý, L.: Metal Significance in Brewing - Concentration Changes During Wort Boiling. Kvas. prům. 33, No. 8—9, pp. 248—250.

Changes in K, Na, Mg, Ca, Fe, Cu, Zn and Mn concentrations during boiling procedure (from raw-materials to wort) were observed in experiments performed on a pilot plant scale. It was found that in majority of observed elements, except those of K, Na and partially those of Ca and Mg, only a very low fraction (below 10 %) came from malt to wort and hopped wort. The majority of these elements was precipitated in spent grains, further fraction then in the cooler sludge. The article forms the first part of complex studies that are focused on a significance of the individual elements in brewing and malting.

Kellner, V. - Čejka, P. - Frantík, F. - Veselý, L.: Bedeutung der Metalle in der Brauindustrie - Konzentrationsveränderungen im Sudhaus. Kvas. prům. 33, 1987, Nr. 8—9, S. 248—250.

In der Forschungsarbeit wurden im experimentalen Kleinbetriebsausmaß die Konzentrationsveränderungen bei K, Na, Mg, Ca, Cu, Zn und Mn im Verlauf der Würzeerzeugung (von den Rohstoffen bis zur Würze) verfolgt und diskutiert. Es wurde bewiesen, daß bei den meisten verfolgten Elementen, mit Ausnahme von K, Na und teilweise Ca und Mg, nur ein sehr kleiner Anteil (10 % und weniger) aus dem Malz in die Süßwürze und Würze übergeht; der größte Teil fällt in den Trebern, ein weiterer Teil in dem Trub aus. Die Arbeit stellt den ersten Teil einer Serie von Veröffentlichungen dar, die sich komplex mit der Problematik der Bedeutung der einzelnen Elemente in der Brau- und Malzindustrie befassen werden.