

Ing. VLADIMÍR KELLNER, CSC., Ing. PAVEL ČEJKA, FRANTIŠEK FRANTÍK, prom. chemik, Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, 120 44 Praha

Klíčová slova: koloidní stabilita, máčení, pěnivost, pivovarské suroviny, štavelany, vápník, výroba mladiny, výroba sladiny, výroba sladu.

ÚVOD

Tato práce je první z řady, která se pokouší shrnout experimentální výsledky získané ve VÚPS v průběhu let 1981–1986. Některé dílčí poznatky již byly zveřejněny v Kvasném průmyslu: obsah kovů v pivu a základní analytické informace [1], metodika přípravy vzorků sladu ke stanovení [2], základní kvantitativní změny obsahu různých prvků během výroby sladu [3] a konečně základní údaje o změnách obsahu kovů při čtvrtprovozní výrobě piva [4]. Pro účely této práce byla provedena řada doplňujících pokusů tak, aby byl získán globální přehled o chování jednoho z technologicky významných prvků — vápníku — ve všech podstatných oblastech pivovarsko-sladařského zájmu.

Současný stav znalostí pokládá vápník za technologicky významný prvek, který má tyto efekty [6]:

- stabilizuje funkci α -amylasy,
- sráží fosforečnany v průběhu rmutování a tím snižuje pH mladiny,
- napomáhá flokulaci a sedimentaci kvasinek.

Bylo prokázáno, že určitá minimální množství Ca jsou nezbytně nutná k optimálnímu nárůstu kvasinek. Tato skutečnost však vzhledem k velmi nízké potřebě a dostatku Ca v mladině nepředstavuje z praktického hlediska žádný problém.

PIVOVARSKÉ SUROVINY

Významnými zdroji Ca v pivu jsou pouze dvě suroviny: slad a voda. Podle obsahu Ca ve vodě jsou příspěvky těchto surovin takovéto: na slad připadá přibližně 65 až 75 %, na vodu asi 25 až 35 %. Z celkového vstupu Ca připadá na třetí základní surovinu — chmel — pouze asi 1 až 2 %, přestože absolutní obsah Ca ve chmelu je poměrně vysoký (kolem 0,1 %).

Koncentrace Ca ve sladu se pohybuje podle zahraniční literatury [5, 6] mezi 300 až 800 mg . kg⁻¹, což je v dobrém shodě s našimi pozorováními (koncentrace Ca v různých surovinách a hotovém pivu jsou uvedeny v tab. 1).

Tabulka 1. Koncentrace Ca v různých surovinách a hotovém pivu (shrnutí VÚPS Praha, 1981–86)

	Počet vzorků	Rozmezí (ppm)	Průměr (ppm)
ječmen	8	240–605	478
slad	11	380–720	552
chmel	1	—	1220
voda	18	10–74	31,2
pivo 8%	8	17–72	41,4
pivo 10%	35	9–76	31,5
pivo 11%	15	16–51	30,9
pivo 12%	106	13–76	28,5
DIA-8% pivo	6	13–85	51,6
PITO	6	18–121	60,5
tmavá piva	3	26–39	31,3
PIVO CELKEM	179	9–121	31,76

POZN.: vysoké průměry u 8% piv, DIA-piv a PITA jsou způsobeny výběrem vzorků — část vzorků pochází od výrobců, které mají vysoký obsah Ca ve všech produkovaných druzích piv ppm — starší jednotka, vyjadřující mg . l⁻¹ (u kapalných vzorků) nebo mg . kg⁻¹ (u pevných vzorků). Protože v tabulkách se vyskytují vedle sebe kapalně i pevné vzorky, byly tyto jednotky použity v popisech z důvodu úspory místa.

Mezi pivovarskými odborníky převládá v současné době názor, že optimální obsah Ca ve varné vodě leží mezi 40 až 70 mg . l⁻¹ [13], přičemž, z aniontů je nejvýhodnější síran. V některých zahraničních pivovarech se proto upravuje obsah vápníku přidáváním síranu nebo chloridu vápenatého do varné vody (tzv. burtonisace).

VÝROBA SLADU

V práci [3] bylo konstatováno, že mezi původním ječmenem a hotovým sladem došlo k nárůstu obsahu na 150 % v hotovém sladu oproti ječmenu. Pro zjištění příčiny tohoto nárůstu (část je možno vysvětlit snížením celkové hmotnosti zrn prodýcháním) byla provedena řada jednoduchých experimentů, zaměřených na první fázi (máčení) a distribuci vápníku v zrnu v průběhu celé výroby sladu.

Máčení

Aby bylo možno zachytit výměnu Ca²⁺ iontů mezi vodou a zrnem, byly provedeny pokusy s máčením vodou o různém obsahu vápníku. Jako srovnávací byla použita voda destilovaná, dále bylo přidáno 50 mg . l⁻¹ jako pokus s běžně se vyskytujícím množstvím vápníku, a konečně 200 mg . l⁻¹ Ca, jakožto extrémní případ. Na 1 kg ječmene byly použity 2 l vody, máčení bylo prováděno přerušovaným způsobem trojfázově 4, 6 a 6 hodin. Změny obsahu Ca byly zjišťovány měřením obsahu Ca v máčecí vodě před máčením a po ukončení máčení; vzhledem k použitým poměrům voda/ječmen odpovídala změna koncentrace Ca ve vodě dvojnásobně změně v ječmenu.

V případě prvním (máčení v destilované vodě) bylo po skončení máčení nalezeno ve vodě 52 mg . l⁻¹ Ca, obsah Ca v zrnu se tedy snížil přibližně o 100 mg . kg⁻¹. Ve druhém případě (50 mg . l⁻¹ přidaného Ca) bylo zjištěno, že zrno absorbovalo z vody přibližně 20 % vápníku, ve třetím dokonce klesl obsah Ca v máčecí vodě na polovinu (z 206 na 91 mg . l⁻¹). To odpovídá zvýšení koncentrace Ca v ječmenu o více než 200 mg . kg⁻¹.

Vliv obsahu Ca v máčecí vodě na jeho distribuci ve sladu

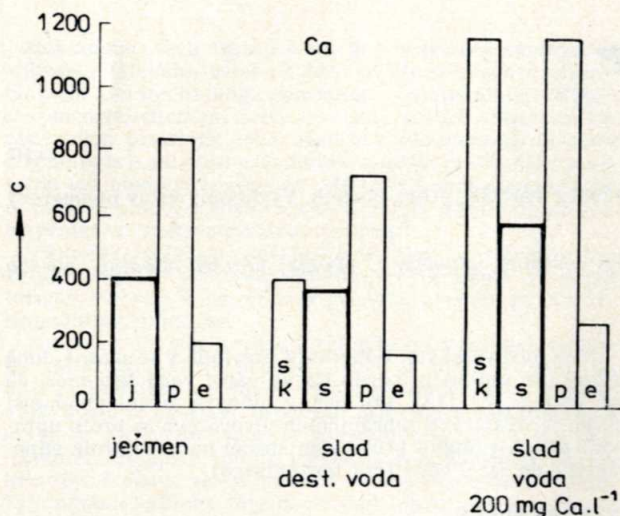
Byly provedeny 2 pokusy: a) ječmen byl máčen v destilované vodě, b) do vody bylo přidáno 200 mg . l⁻¹ Ca ve formě chloridu. Máčení bylo provedeno analogicky jako v předchozích experimentech. Po vymočení byly vzorky ručně dokropeny na 46 % obsahu vody. Klíčení trvalo 5 dní při teplotě 14 °C. Vyrobené slady byly hvozděny na elektricky vyhřívaném jednolískovém hvozdu při dotahovací teplotě 79 °C po dobu 4 hodin.

Bylo zjištěno, že u vzorku máčeného ve vodě s 200 mg . l⁻¹ Ca došlo k poněkud pomalejšímu příjmu vody, nástup klíčení byl u obou vzorků vyrovnaný, vždy 100 %. Z analytického hlediska nebyl mezi hotovými vzorky sladu shledán žádný rozdíl.

Koncentrační změny v zrnu na začátku a konci sledování jsou znázorněny na obr. 1. Je patrné, že zatímco při použití destilované vody jako máčecí došlo k vyluhování určité části Ca ze zrna, při použití vody s obsahem 200 mg . l⁻¹ Ca je vápník absorbován obilkou. Ke zvýšení koncentrace Ca oproti ječmenu dochází hlavně ve sladovém květu a pluchách, ale částečně i v endospermu.

VÝROBA PIVA

V práci [4] byly uvedeny experimentální podmínky při čtvrtprovozní výrobě piva ve VÚPS. Cílem těchto pokusů



Obr. 1. Koncentrace Ca v ječmenu a sladu při použití máčecí vody destilované a s přísadkou 200 mg.l⁻¹ Ca

j — ječmen, p — pluchy, c — koncentrace Ca (mg.kg⁻¹), s — slad, e — endosperm, sk — sladový květ.

bylo zjistit, k jakým změnám dochází v obsahu různých prvků. Z tohoto pohledu je výrobu piva možno rozdělit na čtyři fáze:

- výrobu sladiny,
- výrobu mladiny,
- kvašení a dokvašování,
- filtraci a stáčení hotového piva.

Z hlediska chování vápníku se sledovaly dvě várky: srovnávací a várka s přísadkou 100 mg.l⁻¹ Ca do výstřací vody (ve formě CaCl₂). Jako vyslašovací vody bylo pro oba pokusy použito destilované vody.

Výroba sladiny

Koncentrační poměry a distribuce Ca v hmotnostních % u obou várek jsou uvedeny v tab. 2. Ihned po vystření se uvolnila část kovu ze sladu do suspenze, avšak v průběhu rmutování se koncentrace v kapalně fázi opět snížila v důsledku adsorpce na sladové částice. Závěrečná distribuce mezi sladinu a mláto byla u obou várek velmi podobná — 31 %, resp. 26 % Ca ve sladině z celkového množství.

Tabulka 2. Změny obsahu Ca při výrobě sladiny

	Srovnávací várka		Pokusná várka	
	obsah Ca (ppm)	distribuce (hmotn. %)	obsah Ca (ppm)	distribuce (hmotn. %)
voda	0	—	97	46
slad	514	100	514	54
vystírka	44	37,0	105	47,5
I. rmut	18		38	
II. rmut	30		44	
pohromadě	25	31,3	39	26,2
mláto	1440	67,2	2270	70,3
Produkty celkem		98,5		96,5

Výroba mladiny

V tab. 3 jsou uvedeny koncentrace a distribuce Ca v této fázi výroby piva, kdy na straně vstupu jsou sladina „pohromadě“ a chmel, na straně výstupu pak horká mladina s kaly a studená mladina. Obsah Ca v kalech byl zjištěn výpočtem z těchto údajů, protože sušina kalů byla velmi

Tabulka 3. Změny obsahu Ca při výrobě mladiny

	Srovnávací várka		Pokusná várka	
	obsah Ca (ppm)	distribuce (hmotn. %)	obsah Ca (ppm)	distribuce (hmotn. %)
pohromadě	25	91,8	39	94,6
chmel	1220	8,2	1220	5,4
mladina	32	80,0	52	78,8
mladina s kaly	40	20,0*	66	21,2*

* podíl Ca ve vysrážených kalcích

nehomogenní a přesné zjištění jejich hmotnosti problematické.

V této fázi se jen nevýznamně snižuje obsah Ca — okolo 4/5 celkového vápníku přechází ze sladinu do mladiny.

Zajímavé důsledky měl přísadka Ca do výstřací vody ve druhé várce na analytická kritéria vyrobené mladiny (tab. 4). Podle údajů Taylora [7] je zjištěné zvýšení obsahu dusíkatých látek v mladině nutno přičítat snížení pH během rmutování v důsledku vysrážení některých látek (fosforečnanů) vápníkem.

Tabulka 4. Některá analytická kritéria vyrobené mladiny

	Srovnávací várka	Pokusná várka
koncentrace (%)	10,07	10,02
celkové dusíkaté látky (mg.l ⁻¹)	777	843
volný aminodusík (TNBS) (mg.l ⁻¹)	232	266
pH	5,50	5,34
barva (K ₄₅₀) (m ⁻¹)	25,7	22,6
dosažitelné prokvašení (%)	82,3	80,9

Kvašení a dokvašování

V této fázi došlo k nepatrnému nárůstu obsahu Ca ve vzorcích — nalezený rozdíl 10 % leží na hranici analytické průkaznosti, a proto nelze z naměřených údajů dělat žádné závěry.

Stáčení a filtrace

Analýza hotového piva před a po stočení neprokázala žádné změny v obsahu Ca, což je dáno chemickými vlastnostmi tohoto prvku, především jeho rozpustností a nízkým výskytem v křemelině a materiálu, z něhož se zhotovuje stáčecí zařízení.

Hotové pivo obsahovalo 35 mg.l⁻¹ Ca ve srovnávací a 60 mg.l⁻¹ v pokusné várce. Srovnání s průměrem získaným monitorizací čs. piv (viz tab. 1) ukazuje, že ani vysoký obsah Ca ve varní vodě nevede k extrémním hodnotám ve finálním výrobku.

Degustační zkoušky neprokázaly významné chuťové rozdíly mezi oběma várkami.

VLIV VÁPŇÍKU NA VLASTNOSTI HOTOVÉHO PIVA

Z hlediska ovlivňování některých vlastností hotového piva vápníkem byla pozornost zaměřena na senzoričké vlastnosti, pěnívost a koloidní stabilitu hotového piva, jednak srovnávacího vzorku (Staropramen, Budvar), jednak téhož piva s přísadkou 100 mg.l⁻¹ Ca.

Ke zjištění vlivu přísadky vápníku do hotového piva na senzoričké vlastnosti byly u obou druhů piva provedeny anonymní trojúhelníkové degustační zkoušky za účasti 10 posuzovatelů. Zkoušky byly v obou případech statisticky neprůkazné.

Pěnívost

Mechanismem vzniku pěny a její stabilitou, jakož i analytickými metodami používanými ke zjišťování pěnívosti piva, se zabývali Topka a Čejka [8]. Pro zjišťování vlivu

Ca na pěnivost byly použity dvě metody — dle *DeClercka* a *Dijckera* a podle *Šavla et al.* [9] a [10]. Ani jedna z použitých metod neprokázala vliv Ca na pěnivost piva, což je v plném souladu s faktem, že žádná dostupná zahraniční práce nepovažuje vápník za pěnotvorný prvek.

Koloidní stabilita

Modelové pokusy s úpravou hladiny Ca byly provedeny na pěti druzích pív, přičemž dávkování vápenatých iontů bylo provedeno vždy na pěti lahvích. Byla zvolena koncentrace 100 mg. l⁻¹, která sice není pro naprostou většinu pív charakteristickou, avšak ojediněle se může vyskytovat.

U všech vzorků byl po kratší či delší době pozorován vznik zákalu, o kterém bylo mikroskopicky zjištěno, že jde o zákal krystalický (s největší pravděpodobností o kalciumoxalát). Přítomnost krystalické sraženiny oxalátu může mít vztah k přepěňování piva, protože drobné krystalky mohou působit jako pěnotvorná centra [11]. Vápník samozřejmě nelze pokládat za jediného původce přepěňování piva, u starších pív s vyšší hladinou Ca však tento faktor může hrát významnou roli.

Při zjišťování obsahu různých kovů v koloidních zákalch bylo zjištěno, že Ca je sice v zákalu nahromaděno v poměrně vysoké koncentraci, vzhledem k vysokému obsahu Ca v kapalině však jde o malý podíl z celkového množství. Zdá se tedy, že na vzniku trvalých koloidních zákalů má vápník podíl nevýznamný, což je ve shodě se starší prací *Hudsona* [12].

SHRNUTÍ VÝZNAMU VÁPNIKU V PIVOVARSTVÍ

Vápník je kovem, který je z hlediska svého obsahu v hotovém pivu třetím v pořadí (po K a Mg). Většina tohoto množství pochází ze sladu, menší část z vody. Ostatní suroviny, stejně jako sekundární kontaminace v průběhu technologického procesu jsou bezvýznamné. O biochemických efektech Ca byla zmínka již v úvodu práce; experimenty prováděné ve VÚPS byly zaměřeny na chemickou a fyzikální stránku věcí. Bylo zjištěno, že

- a) vysoké obsahy vápníku v máčecí vodě mají za následek absorpci tohoto kovu zrnem a nárůst koncentrace v hotovém sladu;
- b) vysoké obsahy Ca ve formě chloridu nebo síranu ve varní vodě nemají žádné negativní vlivy na technologii výroby piva, naopak snížení pH sladiny má kladný efekt na některá její analytická kritéria;
- c) z vápníku obsaženého ve sladu a vstřírací vodě přechází do hotového piva 25 až 30 %. Tato poměrně malá rozpustnost spolu s možnými změnami obsahu Ca ve sladu v průběhu máčení je vysvětlitelná již dříve pozorované skutečnosti [1], že obsah Ca není v žádné korelaci s koncentrací piva. Svou roli zde hraje i to, že některé vody mají poměrně vysoký obsah Ca;
- d) nebyl prokázán žádný vliv vysokých obsahů Ca v hotovém pivu na jeho senzorické vlastnosti;
- e) z hlediska vlivu na pěnivost se jeví Ca jako indiferentní;
- f) význam Ca při vzniku koloidních zákalů je třeba pokládat za velmi malý;
- g) vyšší obsahy Ca v hotovém pivu vedou ke vzniku krystalické sraženiny, což může být ve vztahu k přepěňování [11];
- h) monitorizace obsahu Ca v našich pivech a sladech neprokázala žádné rozdíly oproti údajům zahraničních autorů;
- i) při monitorizaci vzorků máčecích a varních vod bylo zjištěno, že většina vzorků obsahuje Ca v optimálním rozsahu.

Z hlediska hygienického nepředstavuje vápník podle současného stavu znalostí žádný problém. Jeho toxicita se uvádí jako nepatrná, naše ani zahraniční směrnice jeho obsah nijak nelimitují. K vysokým hladinám Ca v pivovarských vodách lze mít námitky jen tam, kde jde o tvrdost hydrogenuhličitánovou a z technologických důvodů (zanášení zařízení kotelním kamenem).

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] KELLNER, V. - ČEJKA, P. - FRANTÍK, S.: Kvas. prům., **32**, 1986, s. 73.
- [4] KELLNER, V. - ČEJKA, P. - FRANTÍK, F. - VESELÝ, L.: Kvas. prům., **33**, 1987, s. 248.
- [5] MÄNDL, B. - HOPULELE, T. - PIENDL, A.: Brauwiss., **26**, 1973, s. 307.
- [6] HELIN, T. R. M.: Metal Ions in Brewing. [Thesis]. Edinburgh, 1975. Heriot-Watt University.
- [7] TAYLOR, D.: Brew. and Distill. Int., **11**, 1981 s. 35.
- [8] TOPKA, P. - ČEJKA, P.: Kvas. prům., **33**, 1987, s. 3.
- [9] De CLERCK, J. - DIJCKER, J.: Brauwelt, **97**, 1957, s. 700.
- [10] ŠAVEL, J. - TROCHTA, R. - ŠAFRATA, Z. - KRÁTKÝ, J.: Kvas. prům., **32**, 1986, s. 101.
- [11] KIENINGER, H.: Brauwelt, **123**, 1983, s. 14.
- [12] HUDSON, J. R.: J. Inst. Brew., **64**, 1958, s. 157.
- [13] HARRISON, J. G. - LAUFER, S. - STEWARD, E. D. - SEIBENBERG, J. - BRENNER, M. W.: J. Inst. Brew., **69**, 1963, s. 323.

Kellner, V. - Čejka, P. - Frantík, F.: Význam vápníku v pivovarsví. Kvas. prům. **33**, 1987, č. 12, s. 357—359.

V práci jsou shrnuty experimentální výsledky získané ve Výzkumném ústavu pivovarském a sladařském, týkající se obsahu Ca v surovinách a pivu, chování tohoto prvku při výrobě sladu a piva, jeho vlivu na pěnivost, stabilitu a senzorické vlastnosti piva. Řada experimentů potvrdila technologický význam tohoto prvku, zvláště v oblasti snižování pH mladiny, kterého je možno dosáhnout použitím vstřírkových vod s vyšší síranovou tvrdostí nebo přidáváním síranu, resp. chloridu vápenatého.

Келлер, В. - Чейка, П. - Франтик, Ф.: Значение кальция в пивоварении. Квас. прум. **33**, 1987, № 12, стр. 357—359.

В работе подведены экспериментальные результаты, полученные в Исследовательском институте производства пива и солода, относящиеся к содержанию кальция в сырье и пиве, поведению этого элемента при производстве солода и пива, его влиянию на пенообразование, устойчивость и вкусовые свойства пива. Ряд экспериментов подтвердил технологическое значение этого элемента, особенно в области понижения pH сусла, которого можно добиться путем применения вод затирания с более высокой сульфатной жесткостью или добавкой сульфата или же хлорида кальция.

Kellner, V. - Čejka P. - Frantík, F.: Calcium Significance in Brewing. Kvas. prům., **33**, 1987, No. 12, pp. 357—359.

The article comprises experimental results of calcium content in raw materials and beer, its changes during mashing and brewing, its effect on foaming, stability and sensorial properties of beer. The experiments proved the significance of this element especially at a lowering of pH of wort that can be achieved using mashing waters with higher sulphate concentrations or using the addition of calcium sulphate or calcium chloride, respectively.

Kellner, V. - Čejka, P. - Frantík, F.: Bedeutung des Kalziums in der Brauindustrie. Kvas. prům. **33**, 1987, Nr. 12, S. 357—359.

In der Arbeit werden die experimentalen Ergebnisse zusammengefasst, die in dem Forschungsinstitut für Brauerei und Mälzerei in Prag bei dem Studium des Kalziumgehalts in Brauereirohstoffen und im Bier, des Verhaltens dieses Elements bei der Malz- und Bierherstellung und seines Einflusses auf die Schaumfähigkeit, Stabilität und die sensorischen Eigenschaften des Bieres erzielt wurden. Mehrere Experimentenserien bestätigten die technologische Bedeutung des Kalziums hauptsächlich auf dem Gebiet der Verminderung des pH der Würze, die durch die Anwendung von Einmaischwasser mit einer höheren Sulfathärte bzw. einer Zugabe von Sulfat oder Kalziumchlorid erzielt werden kann.