

Z výzkumu a praxe

Význam mědi v pivovarské technologii

663.4 663.43

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

Klíčová slova: měď, význam, koloidní stabilita piva, koloidní zákal, pivovarská technologie

1. ÚVOD

V pivovarské technologii se měď řadí k nejvýznamnějším kovovým prvkům. Hraje důležitou roli v účinnosti řady sladových enzymů, je součástí některých enzymů nebo je nezbytná pro jejich aktivitu: cytochrom c: O_2 — oxidoreduktasa (cytochromoxidas, EC 1.9.3.1.), L-askorbát: O_2 — oxidoreduktasa (askorbasa; EC 1.10.3.3), donor: H_2O_2 — oxidoreduktasa (peroxidasa; EC 1.11.1.7.). Činnost jiných enzymů naopak měď inhibuje: α -D-glukosidglukohydrolasa (maltasa; EC 3.2.1.20.), ATP: pyruvát-2-o-fosfotransferasa (pyruvátkinasa; EC 2.7.1.40.) a několik dalších [1, 2]. V nízkých koncentracích je měď esenciální pro růst kvasinek, ve vyšších je toxická. Připisuje se jí rovněž důležitá úloha při vzniku koloidních zákalů piva.

V této práci shrnuli autoři získané poznatky o chování mědi v průběhu pivovarského a sladařského procesu v konfrontaci se základními údaji uváděnými v odborné literatuře.

Veškerá měření koncentrace mědi byla prováděna metodou atomové absorpční spektrometrie na přístroji Varian AA-475 (Austrálie). Použitá technika měření a metodiky přípravy vzorků byly již dříve autory popsány [3]. Vzhledem k tomu, že tato metoda stanovení poskytuje pouze informace o celkovém obsahu kovu v matrici, nikoliv však již o struktuře a způsobu vazby, je v článku termín „ionty mědi“ pouze na těch místech, kde je jejich existence s největší pravděpodobností prokázána, v ostatních případech se uvádí pouze měď (nebo Cu).

2. PIVOVARSKÉ SUROVINY

Významnými zdroji mědi (dále Cu) v meziproduktech a pivu jsou slad a chmel. Vysoká množství Cu obsahují některé fungicidy ve chmelářství, obzvláště proti pereinospoře chmelové [4]. Rezidua těchto pesticidů se tak spolu s chmelem dostávají do varního procesu. Publikované rozmezí obsahu Cu ve chmelu je široké — jsou udávány hodnoty 30 až 2000 ppm, s obvyklým průměrem kolem 500 ppm [4, 5].

Obsah Cu ve sladu je podstatně nižší — pohybuje se mezi 4 až 7 ppm [6, 7, 8].

Obsahy mědi v surovinách stanovené v laboratoři VÚPS Praha jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1. Obsah mědi v pivu a některých surovinách v ČSSR (ppm)

	Počet vzorků	Rozmezí	Průměr
Pivo	306	0 — 0,20	0,05
Slad	47	4,0 — 7,8	5,0
Chmel	28	30 — 300	170
Kvasinky	11	35 — 150	82
Voda	85	0 — 0,05	pod 0,02

3. VÝROBA SLADU

V dřívější práci [3] se autoři zabývali koncentračními změnami důležitých kovových prvků v průběhu sladování, přičemž poznatky o chování mědi lze shrnout takto:

— při máčení zrna dochází jen k zanedbatelnému vyuhování Cu do máčecí vody;

— obsah Cu ve sladu je v průměru asi o 7 % vyšší než v původním ječmenu, což lze vysvětlit změnami celkové hmotnosti zrna prodýcháním;

— ve sladovém květu dochází ke značnému zakoncentrování tohoto prvku ve srovnání se sladem (300 až 400 %).

4. VÝROBA PIVA

4.1 Výroba sladiny a mladiny

Obsah mědi ve sladině a mladině závisí nejen na jejím zastoupení v surovinách, ale také na její schopnosti přecházet v průběhu varního procesu do roztoku. Míra přechodu mědi do roztoku je kromě chemických vlastností tohoto prvku určována též teplotou, pH, koncentrací extraktu apod. Kromě obsahu mědi v surovinách se na její celkové koncentraci v mladině významným způsobem podílí kontaminace z materiálu varních nádob a jiného měděného technologického zařízení [6, 7, 9, 10].

Vztah mezi koncentrací mědi ve sladu a sladině

V 16 vzorcích sladu byl stanoven obsah mědi a porovnán s obsahem Cu v příslušných kongresních sladinách. Vypočtený korelační koeficient 0,44, vyjadřující míru závislosti mezi sledovanými dvojicemi hodnot, je na 95% hladině pravděpodobnosti statisticky nevýznamný. Z toho plyne, že jen na základě znalosti obsahu Cu ve sladu nelze předpovědět její obsah ve sladině.

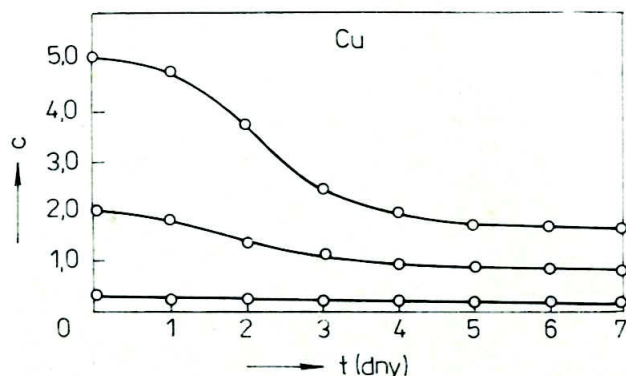
Koncentrační změny mědi při rmutování, chmelovaru a chlazení mladiny

Studium koncentračních změn mědi během varního procesu bylo provedeno formou modelových várek ve čtvrtprovozním měřítku (experimentální uspořádání bylo již publikováno) [11]. Byly sledovány dvě várky: srovnávací s použitím destilované vody a pokusná s přidáním 5 ppm Cu^{2+} během chmelování (tento přírůstek odpovídá extrémní hodnotě asi 2000 ppm Cu ve chmelu).

Koncentrační změny a distribuce mědi mezi produkty byly u obou várek analogické. Do výstírky se uvolnilo asi 35 % celkového obsahu tohoto prvku ve sladu, během rmutování se však rozpuštěný podíl mědi podstatně snížil. K výrazné kontaminaci došlo během scezování (scezovací kád čtvrtprovozního zařízení je měděná), takže celkový obsah mědi ve sladině a mlátu stoupl téměř na 300 % (z toho asi 1/3 byla obsažena v mlátu). Během chmelovaru došlo k dalšímu zvýšení obsahu Cu uvolněním z chmele (u srovnávací várky asi o 50 %), její značná část se však během chlazení vyloučila v kalech. Z celkového množství mědi na počátku chmelovaru přešlo do studené mladiny asi 20 % (v provozním měřítku by byl podíl Cu zachycený v kalech patrně vyšší, neboť na použitém modelovém zařízení nelze dosáhnout takového odloučení kalů jako v provozu). Uvedené skutečnosti potvrzují již zmíněný významný vliv měděného zařízení na obsah mědi v mladině, který převahuje nad významem vstupního množství ze surovin.

4.2 Kvašení a dokvašování

Většina publikovaných studií o vlivu kovových iontů na průběh kvašení byla prováděna na syntetických médiích. Bylo zjištěno, že koncentrace měďnatých iontů nezbytná pro růst kvasinek je velice nízká — pro maximální růst pekařských kvasinek *Saccharomyces cerevisiae* v syntetickém médiu stačí 0,012 až 0,015 ppm

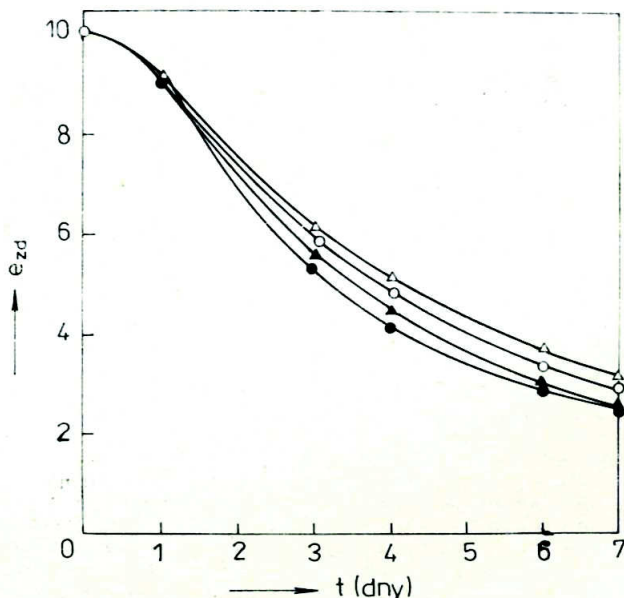
Obr. 1. Úbytek Cu v mladíně při kvašení ($c = \text{mg/l}$)

Cu^{2+} [12]. Názory na vyšší koncentrace měďnatých iontů v mladíně, která má již na průběh kvašení inhibiční účinky, se různí: kritickým intervalem je podle některých autorů 5 až 10 ppm [6], jiní při těchto hodnotách toxické účinky nepozorovali [13, 14], a zpomalení kvašení zaznamenali až při hladinách okolo 20 ppm [5]. Podle práce *Bavissota et al.* dochází k úplnému zastavení kvašení mezi 50 až 80 ppm Cu^{2+} .

Měďnaté ionty mají rovněž vliv na uvolňování sirovočiku a merkaptanů během kvašení [15, 16, 17].

Na rozdíl od syntetických médií, připravovaných z jednoduchých látek, obsahuje pivovarská mladina řadu organických sloučenin, schopných vázat kovy do komplexů [18] s rozdílnou rychlostí asociace a různou afinitou k jednotlivým prvkům. Kovy se často asociují v nerozpustných komplexech, čímž se jejich dostupnost pro kvasinky snižuje (a současně se také snižuje toxický efekt).

Cílem této části práce bylo blíže objasnit vliv různé koncentrace mědi na průběh kvašení. Studium bylo modelováno jednak laboratorně (ve skleněných válcích podle *Weinfurtnera*) a z části ve čtvrtprovozním měřítku (objem kvasných nádob 22 l).

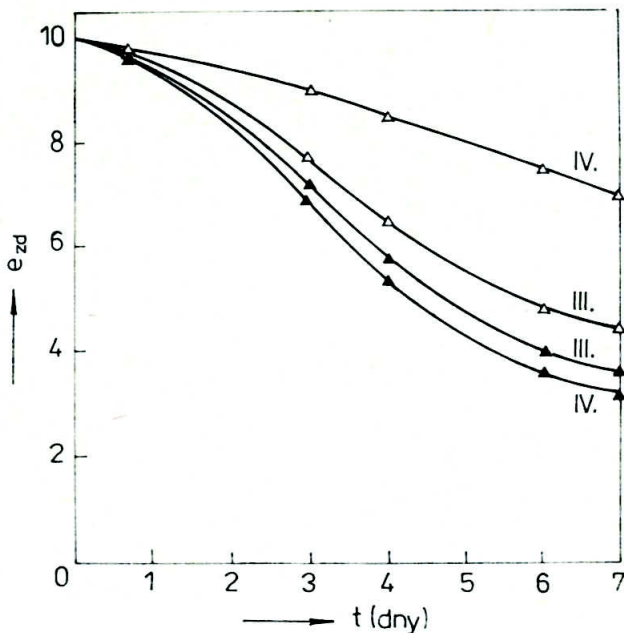
Obr. 2. Průběh poklesu zdánlivého extraktu e_{zd} během kvašení mladiny se zvýšeným obsahem Cu (obsah Zn — $0,04 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

- — srovnávací
- — $+0,2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Zn}$
- △ — $+5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Cu}$
- ▲ — $+5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Cu} + 0,2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Zn}$
- e_{zd} — % hmot.

Bylo zjištěno, že obsah mědi se během prvních tří až čtyř dnů po zakvašení snižuje na polovinu až třetinu, bez ohledu na její počáteční koncentraci; měď se tedy pravděpodobně spotřebovává hlavně během nárůstu nových buněk, což je v souladu s některými dřívějšími pozorováními [10].

Přídavek 5 ppm Cu^{2+} k mladíně s původním obsahem 0,22 ppm Cu a dostatečnou hladinou Zn (0,21 ppm) nevyvolal žádnou pozorovatelnou poruchu kvašení, i když obsah mědi v kvasnicích stoupl 40krát (z 19,5 ppm na 823 ppm sušiny). Při vedení kvasnic ve srovnávací mladíně se obsah mědi v kvasnicích zvýšil asi na trojnásobek (na 57 ppm).

Další experimenty byly provedeny na mladíně s deficitním obsahem zinku (0,04 ppm). Přídavek 5 ppm

Obr. 3. Průběh poklesu zdánlivého extraktu e_{zd} při třetím (III.) a čtvrtém (IV.) nasazení kvasnic v mladíně se zvýšeným obsahem Cu (obsah Zn — $0,04 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

- △ — $+5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Cu}$
- ▲ — $+5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Cu} + 0,2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Zn}$
- e_{zd} — % hmot.

Cu^{2+} do této mladiny vyvolal určité zpomalení rychlosti fermentace, které se však podařilo částečně eliminovat přidávkou 0,2 ppm Zn^{2+} . Toxický vliv přidavku 5 ppm Cu^{2+} se projevil výrazně při čtyřnásobném vedení kvasnic, kdy po čtvrtém nasazení došlo téměř k zastavení kvašení. V kvasnicích bylo nalezeno 990 ppm mědi. Rovněž v tomto případě proběhlo kvašení podstatně plynuleji, byl-li současně aplikován přídavek 0,2 ppm Zn^{2+} . V absorpci mědi kvasnicemi nebyly během všech čtyř generací pozorovány velké rozdíly.

Ukazuje se, že vliv koncentrace jednotlivých kovových prvků na průběh kvašení nelze posuzovat izolovaně, ale je třeba brát v úvahu vazebnou formu prvku a interakci s jinými prvky, což bylo ostatně již dříve konstatováno [18, 19]. Přítomnost řady organických molekul se může projevovat různě — dochází-li ke vzniku stabilních komplexů, jsou účinky přítomného kovu zeslabeny, naopak jiné organické látky mohou transport kovů do buňky urychlovat. Přítomnost některých iontů v mladíně se může pozitivně projevit tím, že se uvolní z komplexu jiný esenciální prvek a stane se tak pro kvasinky dostupným.

Přídavek 5 ppm Cu^{2+} do mladiny byl rovněž aplikován ve čtvrtprovozním měřítku. Rozdíly v rychlosti kvašení byly minimální, ale byla ovlivněna tvorba některých těkavých látek (zvýšený obsah diacetylů a di-

methylsulfidu v pokusné várce], což se projevilo i v senzorických vlastnostech hotového piva.

4.3 Filtrace a stáčení

Analýzy hotových piv před a po stočení prokázaly, že během filtrace a stáčení se obsah mědi poněkud snižuje (o 10 až 50 %), což zřejmě souvisí s její schopností vázat se na suspendované částice (obsah Cu ve filtračních prostředcích je stopový). V této fázi výroby však může dojít k extrémnímu vzrůstu koncentrace mědi v pivu v případě, když se stáčí pivo bezprostředně po sanitaci měděného potrubí kyselinou dusičnou. Byly nalezeny koncentrace přesahující 2 ppm Cu, což je sice pod limitem uvedeným v Hygienické směrnici č. 69 [20], tato koncentrace však způsobuje nepříjemnou kovovou chuť.

5. VLIV MĚDI NA VLASTNOSTI HOTOVÉHO PIVA

Vliv mědi na vlastnosti hotového piva byl zjišťován úpravou její koncentrace při stáčení piva do lahví před monoblokem přídatkem chloridu měďnatého. Pozornost byla zaměřena zejména na pěnivost, koloidní stabilitu a organoleptické vlastnosti piva se zvýšeným obsahem mědi.

5.1 Pěnivost

V pivovarské literatuře se o vlivu mědi na pěnivost piva dají nalézt protichůdné názory [5, 21], všeobecně se však považuje za málo významný.

Při experimentálním ověření tohoto vlivu byly použity celkem tři metody stanovení: podle *De Clercka a Dijkera* [22], podle *Ross-Clarka* [23] a podle *Savla* [24]. Žádnou z těchto metod nebyl prokázán vliv přídatku 1 ppm Cu²⁺ na pěnivost piva.

5.2 Koloidní stabilita

Vliv mědi na koloidní stabilitu piva byl již v literatuře široce diskutován. Uvádí se, že měďnaté ionty hrají významnou katalytickou roli při vzniku koloidního zákalu [25]. Podle *Chapona* [26] ionty mědi katalyzují absorpci kyslíku v pivu, a tím přispívají k jeho oxidaci (podobné účinky mají rovněž ionty železa a některé další dosud ne zcela identifikované organické katalyzátory). Samotná redukce kyslíku na vodu probíhá dvoustupňově — v tzv. oxidasové fázi vzniká peroxid vodíku, který je pak v přítomnosti vhodného donoru vodíku redukován na vodu za vzniku oxidované formy substrátu (tzv. peroxidasová fáze) [27]. Podle *Chapona L. a Chapona S.* [28], kteří tuto problematiku studovali na modelových pokusech, úlohu katalyzátoru první reakce mohou hrát právě ionty mědi, zatímco druhou katalyzují nejdůležitější ionty železa.

Chapon [26] předpokládá, že v čerstvě stočeném pivu je aktivní pouze malá část mědi, protože většina je vázána v -SH komplexech, které jsou katalyticky inaktiv-

ní. Při stárnutí piva se postupně zvyšuje koncentrace volných iontů, čímž se úměrně zvyšuje jejich katalytická aktivita. *Hudson* [29] našel v pivním zákalu 30 000 až 80 000krát vyšší koncentraci mědi než v původním pivu. Kritická hranice, nad níž dochází k urychlování tvorby zákalu, se podle různých autorů pohybuje mezi 0,1 až 0,5 ppm Cu [9, 10, 25, 30].

Jak již bylo zmíněno dříve, je třeba v hotovém pivu počítat i s vyššími koncentracemi Cu než 0,1 ppm, proto byly u několika druhů piv provedeny modelové pokusy s úpravou hladiny mědi. Dávkování bylo aplikováno současně do pěti lahví, v měsíčních intervalech bylo provedeno srovnání intenzity zákalu mezi pokusnými a srovnávacími vzorky a výsledky byly vyhodnocovány statisticky analýzou rozptylu.

Výsledky je třeba interpretovat s určitou opatrností, neboť přídatek kovu nemusí působit jako primární faktor, ale může mít za následek druhotné změny ve složení piva (změnu oxidoredukční kapacity, vytěsnění jiného kovu z komplexu apod.). Je-li kov přidán exogenně ve formě iontu, ustaví se rovnováha mezi volnou a vázanou formou, která nemusí odpovídat poměru, ve kterém se tyto formy kovu vyskytují původně.

Vliv zvýšené koncentrace mědi v pivu na jeho koloidní stabilitu

Výsledky provedených experimentů jsou shrnuty v tab. 2.

K prokazatelnému zhoršení koloidní stability piva došlo až při vysoké koncentraci mědi (1 ppm), která se v pivu může vyskytovat jen výjimečně; navíc byla měď přidána ve formě iontové soli.

Pozornost byla věnována rovněž vlivu zvýšené hladiny mědi ve vztahu k různé koncentraci kyslíku v pivu. K tomuto účelu bylo zajištěno modelové stáčení piva s nízkým obsahem rozpuštěného kyslíku (důsledně pod oxidem uhličitým). Měřením intenzity zákalu v pivu s různou hladinou rozpuštěného kyslíku se potvrdil dominantní význam oxidačních změn, vyvolaných přítomností kyslíku. Při zvýšení obsahu Cu se u všech vzorků tvorba zákalu urychlila (tab. 3).

Vztah mezi obsahem mědi v pivu a vytvořeném koloidním zákalu

Obsah mědi v koloidním zákalu stabilizovaného piva po dvou letech skladování je uveden v tab. 4.

Měď se v zákalu hromadí ze všech kovů nejvíce. Její koncentrace v zákalu je průměrně 10 000krát až 20 000krát vyšší než v původním pivu. U piva s přídatkem Cu²⁺ bylo toto nahromadění v zákalu ještě podstatně vyšší. Výsledky analýz obsahu mědi v pivu ihned po stočení v porovnání s její zbytkovou koncentrací po určité době skladování (po odstředění zákalu) potvrdily poznatky získané rozбором koloidních zákalů (tab. 5). Bylo tak ověřeno, že do koloidního zákalu přechází ze všech kovů, které se v pivu vyskytují, nejvíce mědi (přibližně desítky procent podle stáří zákalu, zatímco u dalších kovů byly tyto hodnoty podstatně nižší).

Tabulka 2. Intenzita zákalu vzorků piv s úpravou hladiny mědi v určité době po stočení

Vzorek	Pivo A	Pivo B	Pivo C	Pivo D	Pivo E
Ektrakt původní mladiny (%)	12	10	12	12	12
Druh piva	exportní ležák	konzumní pivo	exportní ležák	exportní ležák	exportní ležák
Pasterace	ano	ano	ano	ano	ano
Stabilizace	tanin Polyclar AT	ne	tanin Stabiquick	tanin Amidap	tanin Protesal
Obsah rozp. Cu (mg/l)	0,45	—	—	1,2	2,6
Původní obsah Cu (ppm)	0,10	0,04	0,04	0,04	0,07
Doba od stočení	10 měsíců	4 měsíce	11 měsíců	20 měsíců	110 dní
Intenzita zákalu (j. EBC)	$\bar{x} \pm s$	$\bar{x} \pm s$	$\bar{x} \pm s$	$\bar{x} \pm s$	$\bar{x} \pm s$
Pivo srovnávací	0,46 ± 0,07	1,04 ± 0,08	0,95 ± 0,09	0,52 ± 0,04	1,06 ± 0,13
+0,3 ppm Cu	—	1,29* ± 0,08	1,05 ± 0,09	0,53 ± 0,07	1,20 ± 0,10
+1,0 ppm Cu	1,13* ± 0,15	1,75* ± 0,13	1,38* ± 0,13	—	1,73* ± 0,21

\bar{x} — aritmetický průměr s — směrodatná odchylka (pro 5 paralelních stanovení)

Výsledky byly zpracovány statisticky analýzou rozptylu na programovatelném kalkulátoru HP 97. Hodnoty intenzity zákalu, jež se statisticky významně lišily od hodnot intenzity zákalu srovnávacího vzorku (na 95% hladině spolehlivosti) jsou označeny hvězdičkou.

Tabulka 3. Vliv zvýšené hladiny mědi na rychlost tvorby zákalu piva s různou hladinou kyslíku

Vzorek	Obsah O ₂ před pasterací (mg/l)	Obsah O ₂ po pasteraci (mg/l)	Původní obsah Cu (ppm)	Intenzita zákalu ve vzorcích piva bez úpravy Cu (j. EBC)	Intenzita zákalu ve vzorcích piva s přísadkou 1 ppm Cu (j. EBC)
				$\bar{x} \pm s$	$\bar{x} \pm s$
Pivo bez úpravy hladiny O ₂	0,43	0,30	0,06	0,95 ± 0,09	1,71* ± 0,11
Pivo + 40 mg kys. askorbové v 1 l	0,45	0,10	0,06	0,67 ± 0,08	1,32* ± 0,10
Pivo provzdušněné kyslíkem	9,6	3,2	0,06	3,4 ± 0,4	6,2* ± 1,0

K experimentu bylo použito 12% pivo (tuzemský ležák, nestabilizovaný). Intenzita zákalu byla měřena po 3 měsících skladování.
 \bar{x} — aritmetický průměr s — směrodatná odchylka (pro 5 paralelních stanovení).

Výsledky byly zpracovány statisticky analýzou rozptylu na programovatelném kalkulátoru HP 97. Hodnoty intenzity zákalu, jež se statisticky významně liší od hodnot intenzity zákalu vzorků piva bez přísadky Cu (na 95% hladině pravděpodobnosti), jsou označeny hvězdičkou.

Tabulka 4. Obsah mědi v zákalu piva B a C a míra jejího nahromadění v zákalu oproti původní koncentraci v pivu

Vzorek	Pivo C		Pivo B	
	Obsah Cu v zákalu (ppm)	Poměr obsahu Cu v zákalu k jejímu obsahu v pivu	Obsah Cu v zákalu (ppm)	Poměr obsahu Cu v zákalu k jejímu obsahu v pivu
Srovnávací +4 ppm EDTA	390	9 750	840	21 000
+0,3 ppm Cu	220	5 500	330	8 250
+1,0 ppm Cu	21 000	20 200	24 000	23 100

Tabulka 5. Obsah mědi ve vzorcích piva B po stočení a na konci skladování po odstranění zákalu

Vzorek	Obsah Cu (ppm)	
	po stočení	na konci skladování
Srovnávací	0,04	0,02
+0,3 ppm Cu	0,34	0,24
+1,0 ppm Cu	1,04	0,62

Zákal byl odstředěn po 22 měsících skladování

O analýze kovů v koloidních zákalech bylo publikováno jen velmi málo prací. Za základ slouží starší práce Hudsona [29, 31]. Tímto autorem uváděné hodnoty jsou asi o řád vyšší, než zjistili autoři tohoto článku a odpovídají spíše hodnotám zjištěným u piva s přísadkou 0,3 ppm mědi. Hudson [31] vypočítal míru hromadění kovů v zákalu jako poměr mezi koncentracemi kovů v zákalu a pivu. Autoři tohoto sdělení jsou názoru, že výstižnější by bylo vyjadřovat míru nahromadění příslušného kovu jako vzájemný vztah poměrů koncentrace kovu k množství ostatních složek v zákalu a pivu.

Výsledky experimentů uváděné v tomto článku byly podkladem úvahy, jejímž cílem bylo stanovit alespoň řádově distribuci mědi (v porovnání s dalšími kovy)

v zákalu. Obvykle se udává, že v pivu je průměrně 800 ppm dusíkatých látek a 200 ppm polyfenolů, zákal je tvořen průměrně 40 % polyfenolů, 50 % bílkovin a 10 % sacharidů a popela [32, 33]. Předpokládáme-li, že v 1 l piva vznikne např. 20 mg koloidního zákalu, pak lze ze získaných výsledků vypočítat distribuci mezi zákal a kapalinu (tab. 6).

Zatímco poměr železa a zinku k bílkovinám a polyfenolům v zákalu je řádově stejný jako v pivu, měď je jediným prvkem, který se oproti ostatním složkám v zákalu skutečně hromadí.

Teoreticky lze odhadnout, jaký je poměr atomů Cu k molekulám bílkovin obsažených v zákalu. Protože zákal obsahuje široké spektrum polypeptidů s různou molekulovou hmotností, byla pro srovnání zvolena průměrná hodnota 20 000. Poměr mědi k bílkovině pak vychází průměrně 0,25, tedy na čtyři molekuly bílkoviny je vázán pouze jeden atom mědi. Při přísadce 1 ppm Cu²⁺ obsahuje vytvořený zákal asi 50krát více mědi, což odpovídá asi 12 atomům mědi na 1 molekulu zákalové bílkoviny.

Skutečnost, že se měď koncentruje v zákalech, dává předpoklad k úvahám o její asociaci s určitými zákalovými prekurzory. Tyto sloučeniny jsou patrně obzvláště citlivé vůči kyslíku (jde o látky polyfenolového typu) a oxidace může probíhat podstatně intenzivněji na částicích, které se formují jako důsledek vysokých lokálních koncentrací katalyzátorů (v daném případě Cu). Tato oxidace usnadní polymeraci, což vede k formování ireverzibilního zákalu vytvořením kovalentních vazeb a růstem částic.

Ie pravděpodobné, že z hlediska mechanismu tvorby zákalu může měď skutečně působit jako primární fenomén a iniciovat tvorbu stálého koloidního zákalu. Naše hypotéza je v souladu s některými nejnovějšími poznatky v této oblasti. Bamforth [34] se domnívá, že ionty Cu aktivně spolupůsobí při vzniku hydroxylového radikálu v pivu, který má při oxidaci největší účinek (lze jej potlačit kyselinou askorbovou). Proto je třeba udržovat obsah mědi v pivu co nejnižší. Z tohoto hlediska upřednostňuje Bamforth technologická pivovarská zařízení z nerezavějící oceli před měděnými.

Tabulka 6. Příklad distribuce kovů v pivu mezi kapalnou fází a zákal po skladování

Složka	Koncentrace složky		Do zákalu přešlo		Poměr koncentrace složky v zákalu k její původní koncentraci v pivu	Poměr koncentrací	
	v pivu (ppm)	v zákalu (ppm)	(mg)	(%)		kov/bílkoviny v zákalu oproti pivu	kov/polyfenoly v zákalu oproti pivu
Bílkoviny	800*	500 000	10	1,25	625	—	—
Polyfenoly	200*	400 000	8	4	2 000	—	—
Cu	0,04	400	0,008	20	10 000	16	5
Fe	0,10	120	0,002	2	1 200	1,9	0,6
Zn	0,05	40	0,0038	2	800	1,3	0,4
Mn	0,15	10	0,0002	0,12	67	0,11	0,03
Ca	24	280	0,006	0,02	12	0,02	0,005
Mg	75	280	0,006	0,008	4	0,005	0,002

* byly použity obecně uznávané průměrné hodnoty

5.3 Organoleptické vlastnosti

Při anonymních senzorických zkouškách (tzv. trojúhelníkový test) byla průkazně zjistitelná koncentrace 2 ppm mědi v pivu, což je ve shodě s již uvedeným znehodnocením piva stočeného bezprostředně po sanitaci měděného zařízení.

6. SOUHRN PRAKTICKÝCH POZNATKŮ

1. Obsah mědi ve sladidně je jen málo závislý na koncentraci tohoto prvku ve vodě a sladu, daleko významnější vliv mají měděné součásti technologického zařízení.

2. Ani extrémně vysoké koncentrace Cu ve chmelu nemají za následek takové zvýšení obsahu mědi v mladině, které by významně zpomalilo kvašení, většina nadbytečné mědi se vysráží v kalech.

3. Pokud obsahuje zakvašená mladina dostatek zinku, nemají prokazatelné toxické účinky ani vysoké koncentrace mědi. Projevují se až při hodnotách okolo 5 ppm.

4. Během kvašení dochází k dalšímu poklesu obsahu Cu v pivu, takže do hotového piva přechází jen nepatrné množství (okolo 0,1 ppm), pokud ovšem nedojde k sekundární kontaminaci během filtrace a stáčení.

5. Měď je jediný z běžných kovů, který se zřetelně podílí na zhoršení koloidní stability piva; je proto třeba jeho hladinu udržovat co nejnižší, přičemž je třeba klást důraz na přesné dodržování technologie sanitace tam, kde je technologické zařízení z mědi.

6. Nebezpečí zdravotní závadnosti piva v důsledku vysokých koncentrací mědi v nápoji je zanedbatelné, protože již hluboko pod povoleným limitem 5 ppm [20] se pivo stává prakticky nepoživatelným v důsledku intenzivní kovové příchuti.

Literatura

- [1] HEYSE, K. V., PIENDL, A.: Wall. Lab. Comm. **35**, 1972, s. 35.
- [2] FOSNOT, R. H., HAMAN, R. W.: Proc. Am. Soc. Brew. Chem., 1962, s. 70.
- [3] KELLNER, V., ČEJKA, P., FRANTÍK, F.: Kvas. prům. **32**, 1986, s. 73.
- [4] HAUTKE, P., ŠNAJDAR, J., SITTOVÁ, M.: Mschr. Brauwiss. **37**, 1984, s. 270.
- [5] HOGGAN, J., COMPSON, D. C.: Proc. Eur. Brew. Conv., 1963, s. 370.
- [6] WEBER, H. F. P., TAYLOR, L., MARSCH, A. S.: J. Inst. Brew. **61**, 1955, s. 231.
- [7] IOPPIEN, P. H., MEINE, W., MAHAHRENS, W.: Mschr. Brauwiss. **13**, 1960, s. 133.
- [8] MÄNDL, B., HOPULELE, T., PIENDL, A.: Brauwissenschaft **26**, 1973, s. 307.
- [9] DECLERCK, J., BRUDZYNSKI, A.: Brauwelt **99**, 1959, s. 672.
- [10] HLAVÁČEK, J., ŠROGL, J., KARVÁNEK, M.: Kvas. prům. **18**, 1972, s. 73.
- [11] KELLNER, V., ČEJKA, P., FRANTÍK, F.: Kvas. prům. **33**, 1987, s. 248.
- [12] OLSON, B. H., JOHNSON, M. J.: J. Bact. **57**, 1949, s. 235.
- [13] BAVISOTTO, V. S., ROCH, L. A., PETRUSEK, E. J.: Proc. Am. Soc. Brew. Chem., 1958, s. 10.
- [14] FREY, S. W., DEWITT, W. G., BELLAMY, B. R.: Proc. Am. Soc. Brew. Chem., 1973, s. 275.
- [15] THORNE, R. W. S., HELM, E., SVENDSEN, K.: J. Inst. Brew. **77**, s. 148.
- [16] ŠROGL, J., VACKOVÁ, J., HLAVÁČEK, J.: Kvas. prům. **15**, 1969, s. 193.
- [17] JANGAARD, N. O., GREES, H. S., COE, R. W.: Proc. Am. Soc. Brew. Chem. 1973, s. 46.
- [18] JACOBSEN, T., LIE, S.: Proc. Eur. Brew. Conv., 1979, s. 117.
- [19] JACOBSEN, T., HAGE, S., LIE, S.: J. Inst. Brew. **88**, 1982, s. 367.
- [20] Hvgienické předpis. Svazek 61/1986, směrnice č. 69. MZ ČSR, Avicenum, Praha, 1986.
- [21] HELM, E., REICHARDT, O. C.: J. Inst. Brew. **42**, 1936, s. 42.
- [22] DECLERCK, J., DEBIJCKER, D.: Brauwelt **97**, 1957, s. 700.
- [23] ROSS, S., CLARK, G. L.: Wall. Lab. Comm. **6**, 1939, s. 46.
- [24] ŠAVAL, J., TROCHTA, R., ŠAFRATA, Z., KRÁTKÝ, J.: Kvas. prům. **37**, 1986, s. 101.
- [25] URION, E., CHAPON, L., CHAPON, M. S., METCHE, M.: Proc. Eur. Brew. Conv., 1956, s. 281.
- [26] CHAPON, L.: J. Inst. Brew. **71**, 1965, s. 281.
- [27] CHAPON, L.: Oxygen and beer, in POLLOCK J. R. A.: Brewing Science, Ed. Pollock and Pool Limited, Reading, England, 1981.

- [28] CHAPON, L., CHAPON, S.: Proc. Eur. Brew. Conv., 1977, s. 661.
- [29] HUDSON, J. R.: J. Inst. Brew., **61**, 1955, s. 127.
- [30] BAESTLE, G.: Fermentatio No. 6, 1966, s. 276.
- [31] HUDSON, J. R.: J. Inst. Brew. **64**, 1958, s. 157.
- [32] GRAMSHAW, J. W.: Techn. Quart., **7**, 1970, s. 122.
- [33] DADIC, M.: Techn. Quart. **21**, 1984, s. 9.
- [34] BAMFORTH, C. W.: Brewer No. 2, 1986, s. 48.

Lektorovala Prof. Ing. G. Basařová, DrSc.

Čejka, P. - Kellner, V. - Frantík, F.: Význam mědi v pivovarské technologii. Kvas. prům., **35**, 1989, č. 5, s. 131—136.

V článku jsou shrnuty poznatky z literatury v konfrontaci s experimenty prováděnými ve VÚPS o významu mědi a dynamice koncentračních změn tohoto prvku v pivovarské technologii s důrazem na problematiku koloidní stability piva. Rozbor výsledků prokázal, že za spolupůsobení dalších faktorů (obsah kyslíku, přítomnost některých zákalových prekurzorů) se tento kov významně podílí na vzniku koloidních zákalů. Bylo rovněž zjištěno, že vyšší množství Cu (nad 1 ppm) v pivu zhoršuje jeho organoleptické vlastnosti, obsah 5 ppm v mladině za současně nízkého obsahu Zn má toxické účinky na kvasinky. Na obsah mědi v mladině má největší vliv koncentrace tohoto prvku ve chmelu, významná je kontaminace z měděných součástí varního zařízení. V průběhu kvašení, filtrace a stáčení se obsah Cu dále snižuje, při nedodržení sanitčního postupu však během transportu piva potrubím může dojít k silné kontaminaci, která může vést až ke znehodnocení výrobku.

Чейка, П. - Келлер, В. - Франтик, Ф.: Значение меди в пивоваренной технологии. Квас. прум., **35**, 1989, № 5, стр. 131—136.

В статье подведены сведения по литературе в сопоставлении с экспериментами, проводившимися в НИПСИ по значению меди в динамике концентрационных изменений этого элемента в пивоваренной технологии с подчеркнутой проблематикой коллоидной стабильности пива. Анализ результатов доказал, что при одновременном действии других факторов (содержание кислорода, присутствие некоторых прекурсоров мутности) этот металл значительно участвует в образовании коллоидных мутностей. Было также установлено, что более высокое количество меди (свыше 1 ppm) в пиве ухудшает его organoleptические свойства; содержание 5 ppm в охмеленном сусле при одновременном наличии цинка оказывает токсичное действие на дрожжи. На содержание меди в охмеленном сусле наибольшее влияние оказывает концентрация этого элемента в хмеле, значительным является загрязнение от медных деталей варочной установки. В течение брожения, фильтрования и разлива содержание меди далее понижается, но при несоблюдении мер санитарии однако в течение транспорта пива трубами может произойти сильная контаминация, которая может привести даже к обесценению изделия.

Čejka, P. - Kellner, V. - Frantík, F.: Significance of Copper in Brewing Technology. Kvas. prům., **35**, 1989, No. 5, pp 131—136.

A literature review together with experimental results performed in Research Institute for Brewing and Malting on the copper significance and the dynamic of its concentration changes in brewing technology with respect to the colloidal beer stability are described. The results proved, that copper together with other factors (oxygen level, a presence of some precursors of haze) affects a colloidal haze. Higher Cu quantity (above 1 ppm) results in worse sensorial properties of beer. The level of 5 ppm of Cu and simultaneous low Zn content have a toxic effect on the yeast cells. The level of copper in wort depends on the copper concentration in hop and on the contamination from copper parts of a brewing equipment. The Cu content decreases during fermentation, filtration and racking. Due to bad cleaning procedure beer can be significantly contaminated.

nated with Cu during its flow through pipes. This can course the deterioration of beer.

Čejka, P. - Kellner, V. - Frantík, F.: Die Bedeutung des Kupfers in der Brautechnologie. Kvas. prům., **35**, 1989, č. 5, s. 131—136.

Der Artikel behandelt Erkenntnisse aus der Literatur in Konfrontation mit den Versuchen durchgeführten in dem Forschungsinstitut für Brauerei und Mälzerei betreffend der Bedeutung des Kupfers und der Dynamik der Konzentrationsänderungen dieses Grundstoffes in der Brautechnologie mit dem Nachdruck auf die Problematik der kolloiden Bierstabilität. Die Analyse der Ergebnisse hat gezeigt, dass unter der Mitwirkung wei-

teren Faktoren (Sauerstoffinhalt, Anwesenheit einiger Trübungsprekursors) nimmt dieses Metall bedeutsam an der Entstehung der kolloiden Trübungen teil. Es wurde auch festgestellt, dass eine höhere Menge Cu (über 1 ppm) im Bier dessen organoleptische Eigenschaften verschlechtert und dass der Inhalt von 5 ppm in der Würze bei dem gleichzeitigen niedrigen Inhalt von Zn toxisch auf die Hefe wirkt. Den grössten Einfluss auf den Inhalt des Kupfers in der Würze hat die Konzentration dieses Grundstoffes im Hopfen, bedeutend ist die Kontamination von den Kupferbestandteilen der Sudvorrichtungen. Während der Gärung, Filtration und des Abfüllens senkt der Inhalt von Cu weiter. Wird aber der Reinigungsprozess nicht eingehalten, kann das Bier kontaminiert und infolge dessen entwertet werden.