

# STANOVENÍ KONCENTRACE PEVNÝCH LÁTEK VE SLADINĚ

Ing. MILOŠ HRABÁK, VÚPS Praha, Pokusné a vývojové středisko

**Klíčová slova:** scezování, pevné látky, sladina, metoda

## 1. ÚVOD

Zvýšené požadavky na jakost a vyrovnanost kvality hotového piva s sebou přináší i vyšší nároky na výrobní zařízení. Z technologického hlediska je jedním z nejdůležitějších kroků příprava mladiny, jejíž kvalita do značné míry určuje i jakost hotového piva. Varní proces je možno rozdělit na několik částí, z nichž velmi důležitou operací je scezování. Jeho parametry se projeví jak při hodnocení výkonu varny, tak i při kvalitativním hodnocení mladiny a piva.

## 2. KRITÉRIA SCEZOVACÍHO PROCESU

Pro hodnocení scezování je možno použít celé řady kritérií, které tento proces charakterizují. Součástí moderních varen s počítačovým ovládáním je průběžné sledování velkého počtu těchto kritérií a zároveň jejich zpětná vazba při ovládání scezovacího procesu. Sem patří například čírost sladiny, poloha kypřidla, rychlost otáčení kypřidla, hydrostatický tlak ve scezovacím věnci, výkon scezovacího čerpadla, objemový průtok a další. Dalším kritériem, které bohužel není možno měřit průtokově v průběhu scezování, je obsah pevných látek ve scezené sladině. Toto stanovení je nutno provádět laboratorně. Obsah pevných látek ve scezené sladině je ovlivňován mnoha faktory, jako je například kvalita použitého sladu, kvalita šrotování, technologický postup scezování (sem patří výše jmenované parametry, jako je poloha kypřidla, objemový průtok) a další.

Koncentrace pevných látek sladiny je výrazně ovlivňována typem scezovacího procesu. Hodnoty získané ze zahraničních pramenů jsou uvedeny v tab. 1.

## 3. VLIV KONCENTRACE PEVNÝCH LÁTEK SLADINY NA KVALITU HOTOVÉHO PIVA

Koncentrace pevných látek ve sladině

Tab. 1 Koncentrace pevných látek ve sladině v závislosti na typu scezovacího procesu [1]. Všechny hodnoty jsou uvedeny v mg/l.

scezovací kád					
typ šrotování	kondicionované	kondicionované	kondicionované	mokrý	mokrý
pevné látky	120	155	84	190	680
sladinový filtr					
recirkulace sladiny	ne	ne	ano	ano	ano
pevné látky	810	470	370	400	320
systém Steinmaster					
využití kalů	ne	ano	ano		
pevné látky	200	280	340		

ovlivňuje parametry jakosti mladiny, a tím i hotového piva.

Z analytického hlediska bylo zjištěno, že vysoká koncentrace pevných látek ve sladině má za následek zvýšenou koncentraci některých vyšších mastných kyselin, především palmitové a linolové. Koncentrace kyselin olejové a linolenové se nezměnila [2]. Zvýšení koncentrace vyšších mastných kyselin má za následek snížení senzorycké stability piva [2,3]. Při analýze hotového piva metodou HPLC bylo zjištěno, že piva vyrobená ze sladin s větším obsahem pevných látek mají vyšší koncentraci celkových karbonylů, což výrazně ovlivňuje chuť hotového piva. Výsledky jsou uvedeny v tab. 2.

Při vysoké hodnotě pevných látek ve sladině dochází k nedostatečnému vysrážení kalů ze sladiny během chmelovaru. To způsobuje nedokonalé odloučení kalové mladiny ve vířivé kádi, a následně vyšší obsah jemných kalů ve studené sladině. V důsledku toho mohou nastat různé anomálie během hlavního kvašení (např. „vaření kádi“), nižší stupeň prokvašení, zhoršení filtrovatelnosti a další.

## 4. STANOVENÍ KONCENTRACE PEVNÝCH LÁTEK VE SLADINĚ

Stanovení koncentrace pevných látek ve sladině vychází z postupu stanovení jemných kalů ve studené sladině [4]. U scezované sladiny však nastává problém s teplotou vzorku při stanovení. Jsou zde možné dvě varianty provádění rozborů. Tou první je stanovení koncentrace pevných látek při teplotě scezování, což je z teoretického hlediska přesnější, ale dochází zde k větším chybám při vlastní práci. Další možnou variantou je temperace vzorku na určitou teplotu.

### 4.1 Princip stanovení

Podstatou analýzy je filtrace vzorku sladiny přes filtrační kelímek s křemelinou a sušení do konstantní hmotnosti. Koncentrace pevných látek ve sladině je potom vyjádřena jako sušina v mg/l.

### 4.2 Přístroje a pomůcky

- sušárna
- filtrační kelímek (frita s označením S 3 nebo S 4)
- motorová vývěva

- analytické váhy
- Büchnerova nálevka
- filtrační papír (Filtrak 389)

### 4.3 Chemikálie a roztoky

- HCl ( $c = 2 \text{ mol.l}^{-1}$ )
- předem upravená křemelina typ Hyflo Super Cel

Před použitím se křemelina propere ve zředěné kyselině chlorovodíkové, přefiltruje se přes Büchnerovu nálevku a promývá se destilovanou vodou až do vymizení reakce na chloridové ionty.

Tab. 2 Koncentrace karbonylů v závislosti na čírosti sladiny [3]. Všechny hodnoty jsou uvedeny v ppb.

sladina	čirá (50 mg/l pevných l.)		kalná (400 mg/l pevných l.)	
	po stočení	po skladování	po stočení	po skladování
t-2, butenal	0	2,0	9,4	13,4
t-2, nonenal	0,05	0,08	< 0,12	0,15
celkové karbonyly	47	77	75	92

### 4.4 Pracovní postup při stanovení za horka

Prvním krokem je příprava filtračních kelímků. Do frity se nasype kávová lžička předem upravené křemeliny a frity se suší při teplotě 105 °C 1 hodinu. Po vychladnutí v exikátoru je frita přesně zvážena na analytických vahách (na čtyři desetinná místa).

Dalším krokem je příprava vzorku. Do kádinky (předem vyhřáté na cca 70 °C) o objemu 50 ml se odebere asi 25 ml sladiny a vzorek se ihned zváží s přesností na dvě desetinná místa. Předem připravená frita (též předehřátá na asi 70 °C) se vloží na odsávačku a vrstva křemeliny se přelije malým množstvím horké destilované vody (na fritě se vytvoří rovnoměrný povrch křemeliny). Poté se přes fritu kvantitativně přefiltruje vzorek a důkladně se propláchne horkou destilovanou vodou. Frita se vzorkem se suší v sušárně při teplotě 105 °C po dobu 3 hodin. Poté se nechá vychladnout v exikátoru a zváží se na analytických vahách s přesností na čtyři desetinná místa.

Každý vzorek se analyzuje dvojmo.

### 4.5 Pracovní postup při stanovení za studena

Pracovní postup je totožný s postupem stanovení za horka uvedeným v kapitole 4.4. Rozdíl je pouze v tom, že teplota promývací vody a teplota frit je 20 °C. Odebraný vzorek je nejprve vytemperován na 20 °C.

### 4.6 Výpočet

$$c_{PV} = \frac{m_1 - m_2}{n} \times 10^6$$

$c_{PV}$  = koncentrace pevných látek se udává v mg.kg<sup>-1</sup>

$m_1$  = hmotnost frity se vzorkem po vysušení  
v g (na 4 des. místa)

$m_2$  = hmotnost frity s křemelinou v g (na 4  
des. místa)

$n$  = navážka vzorku v g (na 2 des. místa)

#### 4.7 Orientační stanovení pevných látek ve sladidě

Podle zahraniční literatury [5] je koncentrace pevných látek ve sladidě stanovována pomocí nefelometrického měření čírosti. Pro kontrolu procesu je možné měřit množství pevných látek ve sladidě tzv. sedimentační metodou.

Do speciálního skleněného válce s kónickým kalibrovaným dnem o objemu 1 l se nalije sladina. Zde se nechají po určitou dobu při pokojové teplotě sedimentovat pevné látky. Poté se změří objem sedimentu, ze kterého je možno usuzovat na koncentraci pevných látek ve sladidě.

#### 5. PRAKTICKÉ ZKUŠENOSTI S MĚŘENÍM KONCENTRACE PEVNÝCH LÁTEK VE SCEZENÉ SLADINĚ

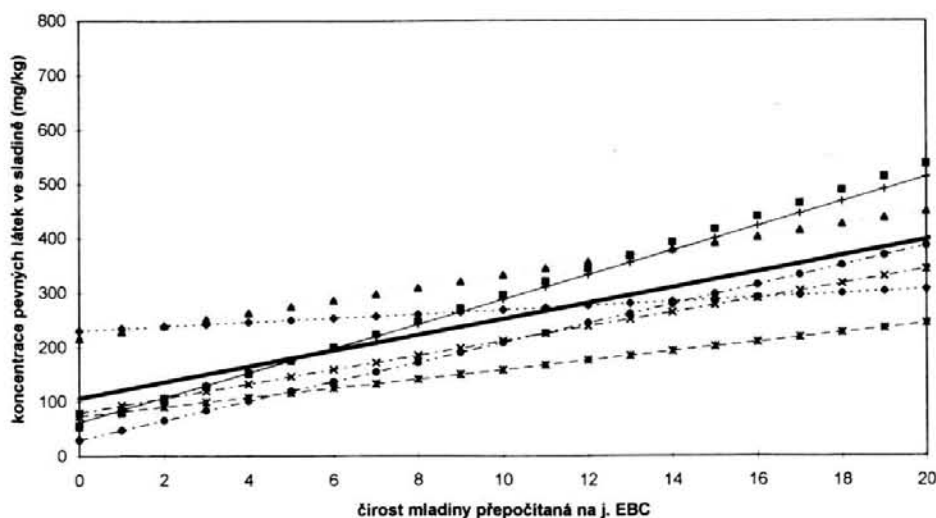
Koncentrace pevných látek ve sladidě byla sledována na několika nových nebo nově upravených varných soupřavách v pivovarech v České republice. Tato měření jsou součástí garančních zkoušek a kontrolních várek nebo mohou být prováděna i samostatně.

Z technologického hlediska je důležitá koncentrace pevných látek ve sladidě pohromadě. Měření této hodnoty je ale technicky nerealizovatelné, neboť v nově instalovaných zařízeních většinou nelze celý objem zhomogenizovat. Dalším problémem je skutečnost, že pro odběr je nutné, aby teplota odebraného vzorku nepřesáhla 80 °C. Při vyšší teplotě totiž dochází k částečnému vysrážení kalových částic, a tím i ke změně koncentrace pevných látek.

Protože koncentraci pevných látek ve sladidě pohromadě není možno měřit přímo, byly hledány cesty, jak zjistit tuto hodnotu nějakým jiným způsobem. Řešením je vytvoření kalibrační křivky pro závislost koncentrace pevných látek na čírosti (tento parametr je u nových nebo renovovaných typů varen sledován průběžně) v průběhu celého scezování, a následný numerický integrační výpočet podle scezených hektolitřů v jednotlivých časových úsecích. Pro dostatečně přesné měření byl stanoven časový interval 5 minut.

V jednom z případů bylo možno provést ověření takto prováděného výpočtu koncentrace pevných látek s rozbořem provedeným přímo ve sladidě pohromadě. V mladinové pánvi bylo instalováno míchadlo, teplota sladiny pohromadě byla 78 °C a první dávka chmele byla přidána až po odebrání vzorku. Rozdíl mezi výpočtem a vlastním stanovením byl 4,5 % rel.

V některých případech při sledování čírosti byla kalibrační křivka koncentrace pevných látek sestavena ze všech výsledků zjištěných v průběhu scezování. V dalších



Obr. 1 Závislost koncentrace pevných látek sladiny na čírosti v jednotlivých pivovarech

případech byly pro sestavení kalibrační křivky použity pouze výsledky zjištěné při scezování předku, neboť hodnoty zjištěné při vyslazování byly z matematického hlediska výrazně odlehle. Kaly ve sladidě se poté počítaly při scezování předku podle kalibrační křivky a při scezování výstřelků podle scezeného objemu poměrným zastoupením (odběr vzorků při výstřelkování byl rovnoměrně rozdělen). Hodnota spolehlivosti  $R^2$  se pohybovala od 0,67 do 0,92.

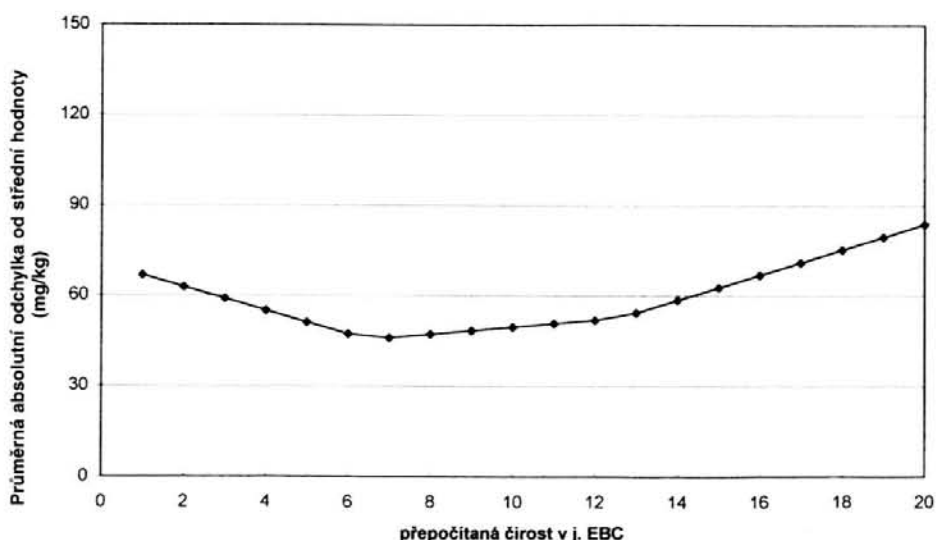
U všech prováděných měření bylo nejprve potřeba nakalibrovat průtokový zákaloměr varny na jednotky zákalu podle EBC. K tomu byl použit laboratorní měřicí zákaloměr Hazemeter VOS 4 000. Ve všech případech byla závislost čírosti udávané průtokovým čidlem na čírosti měřené laboratorním zákaloměrem lineární s hodnotou regresního koeficientu vyšší než 0,91. V několika případech byla odlišná směrnice (strmost) lineární regresní křivky (byla od 0,33 do 2) a ve většině případů byla nepřesně nastavená nulová hodnota.

Pro stanovení skutečné závislosti koncentrace pevných látek ve sladidě na čírosti je nutné zjištěné hodnoty přepočítat. Obr. 1

udává koncentraci pevných látek v závislosti na čírosti přepočítané na jednotky EBC. Z obr. 1 je zřejmé, že nalezená obecná závislost mezi měřeními prováděnými v jednotlivých pivovarech je dosti nepřesná a pro skutečnou hodnotu koncentrace pevných látek ve sladidě je nutné pro každý pivovar sestavit závislost koncentrace pevných látek na čírosti samostatně. Silná přímka udává průměrnou hodnotu ze všech měření. Tenké přímky jsou hodnoty zjištěné v jednotlivých pivovarech.

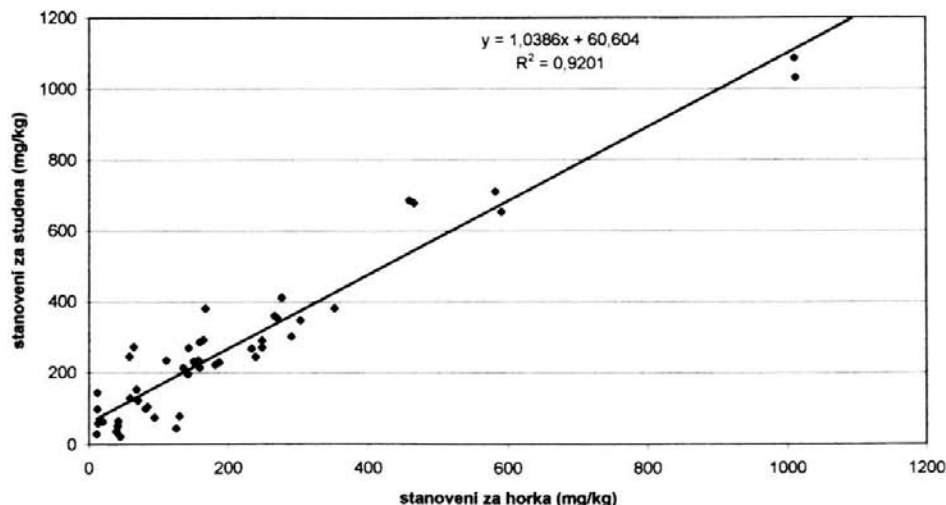
Na obr. 2 jsou uvedeny absolutní odchylky pro vlastní hodnoty čírosti. Nejmenší odchylka je při 6 až 10 jednotkách EBC, kdy bylo měřeno největší množství vzorků. V tomto intervalu se také pohybuje koncentrace pevných látek ve sladidě u většiny sledovaných pivovarů.

Hodnoty koncentrace pevných látek ve sladidě jsou dosti rozdílné. V jednotlivých pivovarech se pohybují v intervalu od 130 do 320 mg/kg. Podle vizuálního hodnocení lze sladiny s koncentrací pevných látek nižší než 200 mg/kg považovat za čiré. Hodnota obsahu pevných látek pod 150 mg/kg je velmi dobrá.



Obr. 2 Průběh absolutní odchylky pro jednotlivé čírosti





Obr. 3 Závislost stanovení koncentrace pevných látek ve sladině za horka a za studena

## 6. POROVNÁNÍ MĚŘENÍ KONCENTRACE PEVNÝCH LÁTEK VE SLADINĚ ZA HORKA A ZA STUDENA

V některých případech byly spolu s kalibrační křivkou koncentrace pevných látek v závislosti na čílosti ověřovány i rozdíly při stanovení koncentrace pevných látek ve sladině za horka a za studena. Toto téma bylo zároveň náplní odborné stáže prováděné ve Výzkumném ústavu pivovarském a sladařském v Pokusném a vývojovém středisku v Praze-Braníku [6].

Výsledky jsou shrnuty na obr. 3. Při rozložení jednotlivých bodů je patrné, že kalibrační křivka koncentrace pevných látek je dostatečně přesná při hodnotě obsahu kalů nad 100 mg/kg. Při nižší koncentraci se projevují

vlivy nestejnorodosti kalů. To znamená, že při nízké koncentraci kalů (rozdíl prázdné a plné váženky se pro představu pohybuje kolem 0,01 g) se projevuje vliv struktury částic, kdy např. část pluchy může výrazně ovlivnit výsledek stanovení. I přesto je možno hodnotu spolehlivosti  $R^2 = 0,92$  považovat za dobrou. Rovnice přímky má hodnotu směrnice 1,0386. To svědčí o tom, že zvýšení kalů při stanovení za horka odpovídá stejnému zvýšení koncentrace kalů za studena (rozdíl je 4 %), a nemění se s absolutní hodnotou koncentrace pevných látek. Z rovnice regresní přímky dále vyplývá, že koncentrace pevných látek stanovených za horka je přibližně o 60 mg/kg nižší než při stejném stanovení za studena. Průměrná směrodatná odchylka je 25,84.

Při stanovení kalů za horka dále dochází

k chybě při vlastním vážení, protože vypařování vzorku při 70 °C je výrazně vyšší než u vzorků temperovaných na 20 °C. Taktéž vlastní práce je náročnější a méně přesná, neboť je nutné při práci používat ochranné pomůcky. Z výše uvedených skutečností lze vyvodit, že vhodnější metoda pro stanovení koncentrace pevných látek ve sladině je stanovení prováděné za studena.

## 7. ZÁVĚR

Koncentrace pevných látek ve sladině pohromadě je jedním z jakostních ukazatelů scezovacího procesu. Jelikož toto kritérium není možno měřit přímo, je v tomto článku uveden postup, jak lze tento parametr stanovit pomocí dílčích měření a následným výpočtem. Hlavní pozornost je věnována analytické metodě stanovení koncentrace pevných látek ve sladině pohromadě. Součástí článku je i porovnání dvou modifikací tohoto stanovení.

## LITERATURA

- [1] NARZISS, L., KRÜGER, R., KRAUS, T.: Proc. Eur. Brew. Conv., Copenhagen, 1981, s. 137
- [2] NARZISS, L.: J. Inst. Brew. 92, 1986, s. 346
- [3] NARZISS, L., et al.: Techn. Q. Master Brew. Assoc. Am. 30, 1993, s. 48
- [4] BASAŘOVÁ, G.: Pivovarsko sladařská analytika, část 2, Merkanta, Praha 1993
- [5] JOHNSTONE, J.: Techn. Q. Master Brew. Assoc. Am. 29, 1992, s. 1
- [6] LAWNICZAK, J.: Odborná stáž, FPBT VŠCHT Praha, 1996

Lektorovala Ing. Věra Hönigová  
Do redakce došlo 15. 3. 1997