

KŘEMÍK A PIVO

RUDOLF CEJNAR a PAVEL DOSTÁLEK

*Ústav biotechnologie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6
rudolf.cejnar@vscht.cz*

Došlo 27.2.12, přijato 28.6.12.

Klíčová slova: křemík, pivo, chmel, slad

Obsah

1. Úvod
2. Obsah a biodostupnost křemíku v pivě
3. Původ křemíku v pivě
4. Závěr

1. Úvod

Křemík má nezastupitelné postavení ve skupině esenciálních stopových prvků¹. V živočišném organismu je jeho biologická funkce zaměřena na pojivovou tkáň, tzn. na správnou tvorbu, růst a vývoj kostí a chrupavek, přičemž zde působí v metabolických i strukturálních procesech. Má přímý vztah k biosyntéze kolagenu, elastinu a glykosaminoglykanů (mukopolysacharidů): kyseliny hyaluronové, chondroitinsulfátu a keratinsulfátu. Dnes je tedy obecně akceptován jako potřebný pro správnou funkci pojivové tkáně (zejména pro zdravý vývoj kostí a chrupavek) a dokonce i mozku (zabraňuje, případně zmírňuje rozvoj Alzheimerovy choroby). Dále se předpokládá, že je tento prvek zodpovědný za elasticitu a integritu cév a že potlačuje vývoj aterosklerózy¹.

Křemík se vyskytuje hlavně v potravinách rostlinného původu (trávě, obilí, kořenové zelenině, aj.), kde slouží jako stavební látka. Dalšími důležitými zdroji jsou některé přírodní minerální vody a zejména pivo, které je považováno za velmi významný, ne-li vůbec nejvýznamnější zdroj křemíku^{1,2}. Tyto nápoje jsou hlavním zdrojem biodostupného (využitelného) křemíku, protože ten je zde zastoupen ve formě rozpustných křemičitanů a kyselin křemičitých (hlavně ve formě kyseliny ortokřemičité – H_4SiO_4), které jsou nejsnadněji absorbovány střevním traktem. Naproti tomu v rostlinách a potravinách rostlinného původu (s výjimkou piva) je křemík obsažen ve formě velmi špatně vstřebatelných nerozpustných polymerních sloučenin kyseliny ortokřemičité³. Z toho plyne, že pro pokrytí potřebné denní dávky je třeba počítat nejen

s celkovým obsahem křemíku v dané potravíně, ale i s tím, v jaké formě se zde křemík vyskytuje, protože ta ovlivňuje vstřebatelnost a tím i dostupnost křemíku pro organismus.

Průměrný příjem křemíku se pohybuje v rozmezí 20–50 mg den⁻¹ (cit.²), což je plně postačující vzhledem k jeho odhadované denní potřebě, která se odhaduje na 10–25 mg den⁻¹ (cit.^{3,4}). Při běžné stravě tedy prakticky nedochází k deficienci.

Tento přehledný referát se zabývá problematikou zastoupení křemíku v pivě. Uvedeny a utříděny jsou všechny dostupné informace z této dosud nepříliš známé oblasti, přičemž důraz je kladen zejména na původ křemíku v pivě. Značná část článku se proto věnuje vlivu jednotlivých technologických kroků výroby piva a varních postupů na výslednou koncentraci křemíku v produktu.

2. Obsah a biodostupnost křemíku v pivě

Obsah křemíku v pivě se pohybuje v desítkách mg l⁻¹, nejčastěji se jedná o 20–50 mg l⁻¹ (cit.^{5–10}). Polská piva patří s koncentracemi okolo 50 mg l⁻¹ k nejvýznamnějším zdrojům křemíku⁵. Vyšší koncentrace křemíku v polských pivech se připisuje rozdílným postupům při výrobě piva (např. využití anorganických sloučenin křemíku jako čířidel)⁵. Naopak německá a britská piva vykazují spíše nižší koncentrace křemíku. Koncentrace křemíku v německých pivech jsou v rozsahu 10–40 mg l⁻¹ s průměrným obsahem 18,7 mg l⁻¹ (cit.⁶). U britských piv jsou hodnoty v rozmezí 10–30 mg l⁻¹ (cit.⁷). Obsah křemíku v pivech pocházejících z USA činí 11,1–56,4 mg l⁻¹ s průměrem 31,6 mg l⁻¹ (cit.⁸). Koncentrace křemíku v českých pivech se pohybují v širokém intervalu 13–113 mg l⁻¹ (cit.^{9,10}), přičemž nejnižší obsahy křemíku mají piva nealkoholická a nejvíce křemíku obsahují piva speciální.

Hlavním způsobem vylučování vstřebaného křemíku je vylučování močí. Jen velmi málo křemíku je v ledvinových tubulech reabsorbováno a ukládáno do tkání¹¹ (předpokládá se, že do tkání se ukládá méně než 10 % absorbovaného množství křemíku¹²). Množství křemíku vyloučeného močí je tedy dobrým ukazatelem biodostupnosti křemíku. K tomu se navíc často měří koncentrace křemíku v krevním séru po požití¹¹. Takto byla biodostupnost křemíku v pivě stanovována Sripanyakornem a spol.¹³. Experiment ukázal, že minimálně 50 % křemíku v pivě je snadno vstřebatelných a následně rychle vyloučených ledvinami. Vysoká využitelnost křemíku je v souladu s prací Robberechta a spol.¹⁴, ve které bylo průměrně 56 % (rozsah: 42–75 %) křemíku z piva vyloučeno močí po osmi hodinách od požití.

3. Původ křemíku v pivě

Tab. I a II uvádí koncentrace křemíku v různých druzích piv.

Koncentrace křemíku v pivě závisí na použitých surovinách, jejich množství a výrobním postupu. Množství křemíku vstupujícího do varního procesu ve varní vodě je obecně nevýznamné. Některé vodní zdroje však mají vysoký obsah křemíku a jejich přínos je nezanedbatelný⁷. Nehledě na koncentraci křemíku ve varní vodě je hlavním zdrojem křemíku v pivě ječný slad^{7,8,10}. Piva, na jejichž vaření byl použit výhradně ječný slad, vykazují vyšší koncentrace křemíku. Naopak piva pšeničná a piva s vyšším podílem cukerné surogace mají nižší obsahy křemíku^{8,10}. Obsahy křemíku v ječmeni se však mezi jednotlivými odrůdami mohou významně lišit, což se odráží v obsahích příslušných sladů^{8,15}. Sladování totiž obsah křemíku v ječném zrně prakticky neovlivňuje⁸. Z obr. 1 je patrné, že obsah křemíku ve sladině závisí na použité odrůdě ječmene a vliv má i pěstební oblast. To lze vysvětlit odlišnými vnějšími podmínkami v obou oblastech (rolí hraje zejména podloží). Odrůdová proměnlivost je však významnější než vnější vlivy^{8,10}. Více než 80 % křemíku ječného zrna se nachází v obalových vrstvách¹⁵, nejchudší na obsah křemíku jsou proto bezpluché odrůdy KM 2283 a KM 1057 (cit.¹⁰).

Je zajímavé, že světlé slady jsou bohatší na křemík než tmavé slady⁸. Důvod tohoto jevu zatím není znám. Je však možné, že s nižší koncentrací křemíku tmavých sladů nějak souvisí jejich vyšší tepelné namáhání během jejich výroby⁸.

Dále obecně platí, že koncentrace křemíku roste s původní koncentrací mladiny a v důsledku s obsahem

alkoholu. Vysvětlením je vyšší sladové sypaní u silnějších piv^{8,10}. Obsah křemíku v pivě dále závisí na použité technologii. Piva typu ale se však od ležáků koncentracemi křemíku významně neliší¹⁰.

V kategorii IPA (India Pale Ale) jsou silná výrazně chmelená piva. Vyšší dávky sladu a chmele vedou k vyšší koncentraci křemíku v pivě. Chmele obecně vykazují překvapivě vysoké hladiny křemíku (až čtyřnásobně v porovnání s ječnými slady). Během výroby piva se však chmel dávkuje ve výrazně nižším množství než slad. Přesto je u více chmelených piv předpokládán vyšší obsah křemíku⁸.

Pšeničná piva obsahují méně křemíku, což úzce souvisí s nižším obsahem křemíku v pšeničném sladu^{8,10}. Slabší piva typu ležáků vyráběná v USA („light lagers“) jsou běžně značně surogována (např. kukuřicí), což též vede k nižším obsahům křemíku⁸.

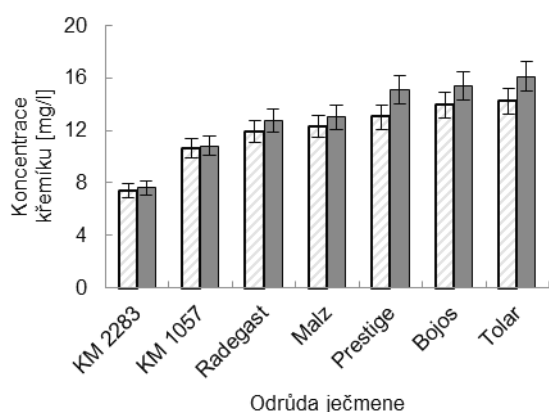
Nejvýznamnějšími procesy během výroby piva z hlediska koncentrace křemíku v pivě jsou vystírání, rmutování a scezování, kdy dochází k uvolňování křemíku z ječného sladu do roztoku^{7,8,10}. Podle Walkerové a spol.⁷ se vystíráním uvolnilo cca 10 mg Si l⁻¹, vyslazováním se po několika prvních promytích uvolnilo dalších 10–60 % a s pokračujícím promýváním se obsah uvolněného křemíku prudce snižoval (došlo k vyčerpání rozpustných sloučenin křemíku). V pivě bylo obsaženo pouhých 19 % z celkového obsahu křemíku ve sladu. Množství uvolněného křemíku by se při jemnějším rozemletí sladu pravděpodobně zvýšilo vzhledem k většímu povrchu takto rozemletého sladu – hlavně jeho obalových částí⁷. Podle Cejnara¹⁰ bylo maximální koncentrace křemíku dosaženo v předku, během vyslazování se koncentrace křemíku v díle vlivem zředění postupně snižovala. Pokles však nebyl nijak dra-

Tabulka I
Koncentrace křemíku v zahraničních pivech¹⁵

Kategorie	Průměrný obsah křemíku [ppm]	Rozsah [ppm]	Počet vzorků
Všechna piva	29,4	6,4–56,4	100
USA	31,6	11,1–56,4	80
Ostatní	20,4	6,4–40,4	20
Nealkoholická piva	16,3	6,4–25,7	6
Piva typu ale	32,8	11,1–55,5	67
Spodně kvašená piva	23,7	10,1–56,4	27
Ležáky	23,8	14,5–40,4	9
Lehká spodně kvašená piva	17,2	14,1–23,4	5
Světlá piva typu ale (pale ale)	36,5	16,8–50,7	18
IPA (India pale ale)	41,2	26,2–55,5	15
Pšeničná piva	18,9	14,3–23,4	7
Čiroková piva	27,3	23,9–30,7	2

Tabulka II
Koncentrace křemíku v českých pivech¹⁶

Kategorie	Průměrný obsah křemíku [mg l ⁻¹]	Rozsah [mg l ⁻¹]	Počet vzorků
Nealkoholická piva	19,5	16,3–21,5	3
Výčepní piva	43,5	27,5–66,3	14
Ležáky	50,4	41,5–69,2	13
Speciální piva	63,0	40,8–113,0	5
Pivo typu ale	55,2	–	1
Pšeničné pivo	44,0	–	1

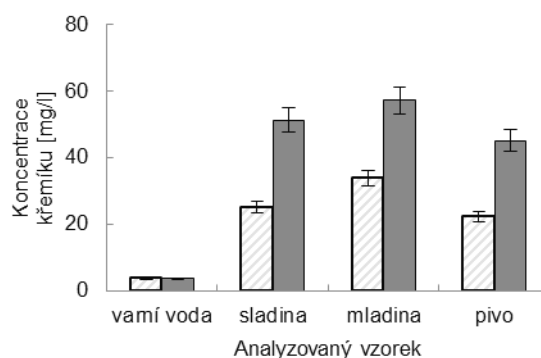


Obr. 1. Vliv odrůd ječmene ze dvou oblastí (□ Kroměříž a ■ Žabčice) na koncentraci křemíku ve sladince¹⁶

matický. Zředění totiž nebylo nijak velké (29 l předku + 6 l výstřelku) a zároveň dochází k okamžitému rozpouštění ze sladu uvolněného křemíku do čerstvé vyslazovací vody. Při intenzivnějším vyslazování by byl pokles pravděpodobně významnější. Podíl křemíku uvolněného ze sladu do roztoku byl pouhých 10 % (cit.¹⁰).

Významnou roli z hlediska uvolňování křemíku do roztoku hraje způsob rmutování¹⁰. Na obr. 2 je zřetelný významný rozdíl v koncentraci křemíku mezi sladinou připravenou infuzním způsobem a sladinou připravenou dekokčním (dvourmutovým) způsobem. Důvodem je intenzivnější průběh rmutování u dekokční varianty, kdy rmutování trvá déle než v případě infuze a zejména dochází k povařování rmutů a tedy intenzifikaci přenosu hmoty. Použití klasického dvourmutového způsobu je tedy výhodné i z hlediska uvolňování křemíku do roztoku¹⁰.

Chmelovar má na obsah křemíku v mladině mírně negativní vliv. Během chmelovaru dochází ke ztrátě křemíku z roztoku, který se pravděpodobně váže na vznikající lom a je posléze odstraněn s chmelovými kaly^{8,10}. Podle Caseyho a Bamforth⁸ dodal chmel do mladiny cca 14 %



Obr. 2. Porovnání vlivů infuzního □ a dekokčního ■ varního postupu na koncentraci křemíku¹⁶

křemíku, ale ještě více křemíku bylo odstraněno s hrubým kalem. Obsah křemíku v mladině je však vyšší než v příslušné sladince (obr. 2). Nárůst koncentrace křemíku v mladině je ale způsoben zahuštěním roztoku vlivem odparu vody a nikoliv uvolňováním křemíku z chmele¹⁰.

V názorech na vliv fermentace se autoři rozcházejí. Podle Walkerové a spol.⁷ a Caseyho a Bamforth⁸ nemá fermentace na obsah křemíku významný vliv, Cejnar¹⁰ naopak tvrdí, že během fermentace dochází k poklesu koncentrace křemíku v roztoku. Ztráty křemíku jsou způsobeny jeho adsorpcí na kvasinky a na složky vznikající kvasné deky¹⁰. Způsob vaření piva, a zejména průběh kvašení, se však v uvedených pracích vzájemně značně lišil. Podmínky kvašení tedy mohou mít významný vliv na adsorpci křemíku na kvasinky a další složky a tím i na koncentraci křemíku v pivě¹⁰.

Následná křemelinová filtrace nemá na koncentraci křemíku významný vliv^{7,8}. Použití koloidních stabilizátorů polyvinylpyrrolidonu (PVPP) a silikagelu koncentraci křemíku také významně neovlivňuje^{7,8}.

4. Závěr

Koncentrace křemíku v pivě je běžně 20–50 mg l⁻¹, přičemž minimálně 50 % je snadno vstřebatelných. Nejvýznamnějším zdrojem křemíku v pivě je ječný slad (piva uvařená s použitím pšeničného sladu a cukerných surogátů vykazují nižší obsahy křemíku). Drtivá většina křemíku však zůstává nevyužita v mlátě, další podíly se ztrácejí adsorpcí na kaly a na kvasinky během kvašení. Koncentrace křemíku ve sladu závisí na použité odrůdě ječmene. Tmavé slady vykazují ve srovnání se světlými nižší koncentrace křemíku. Výsledná koncentrace křemíku v pivě závisí též na použité technologii. Významný vliv má především rmutovací postup. Při dekokčním způsobu dochází k výrazně většímu vyluhování křemíku do sladiny než v případě použití infuzního postupu. Piva vařená tradičním dvourmutovým postupem jsou proto bohatší na křemík než piva vařená s využitím infuzního postupu. Chmelovar mírně snižuje celkové množství křemíku v roztoku. V praxi však kvůli odparu vody během chmelovaru dochází k zahuštění roztoku a koncentrace křemíku v mladině je tak ve výsledku vyšší než ve sladince. Během kvašení se koncentrace křemíku nemění nebo klesá. Filtrace a stabilizace koncentrací křemíku v pivě neovlivňují.

Tato práce vznikla za finanční podpory MŠMT ČR (1M0570 a MSM6046137305).

LITERATURA

- Zálešáková J., Čársky J., v knize: *Mikroelementy 2007* (Čurdová E., Koplík R., ed.), Křemík ako biogénny prvok. 2Theta, Český Těšín 2008.
- Pennington J. A. T.: *Food Addit. Contam.* 8, 97 (1991).
- Nielsen F. H.: *J. Trace Elem. Exp. Med.* 13, 113 (2000).
- Powell J. J., McNaughton S. A., Jugdaohsing R., Anderson S. H. C., Dear J., Khot F., Mowatt L., Gleason K. L., Sykes M., Thompson R. P. H., Bolton-Smith C., Hodson M. J.: *Br. J. Nutr.* 94, 804 (2005).
- Mojsiewicz-Pieńkowska K., Łukasiak J.: *Food Contr.* 14, 153 (2003).
- Walker C.: *Brauwelt 1/2*, 14 (2003).
- Walker C., Freeman G., Jugdaohsing R., Powell J. J., v knize: *Beer in Health and Disease Prevention* (Preedy V. R., ed.), kap. 35. Academic Press, London 2008.
- Casey T. R., Bamforth Ch. W.: *J. Sci. Food Agric.* 90, 784 (2010).
- 9th International Conference – Vitamins, Nutrition, Diagnostics, Brno, Czech Republic, August 31 – September 2, 2009*. Abstract Book (Blatná J., Horna A., Macka M., Zima T., Zobel A., ed.). Determination of silicon in beer by neutron activation analysis.
- Cejnar R.: *Diplomová práce*. VŠCHT, Praha 2011.
- Jugdaohsing R., Anderson S. H. C., Tucker K. L., Elliott H., Kiel D. P., Thompson R. P. H., Powell J. J.: *Am. J. Clin. Nutr.* 75, 887 (2002).
- Sripanyakorn S., Jugdaohsing R., Thompson R. P. H., Powell J. J.: *Nutr. Bull.* 30, 222 (2005).
- Sripanyakorn S., Jugdaohsing R., Elliott H., Walker C., Mehta P., Shoukru S., Thompson R. P. H., Powell J. J.: *Br. J. Nutr.* 91, 403 (2004).
- Robberecht H., Van Dyck K., Bosscher D., Van Cauwenbergh R.: *Int. J. Food Prop.* 11, 638 (2008).
- Ma J. F., Higashitani A., Sato K., Takeda K.: *Plant Soil* 249, 383 (2003).

R. Cejnar and P. Dostálek (*Department of Biotechnology, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Silicon and Beer**

Silicon is an essential trace element, which is especially needed for the correct function of connective tissues. Beer is known as an excellent source of bioavailable Si. Its concentration in beer ranges from 10 to 50 mg l⁻¹ depending on the raw materials used and brewing technology. Generally, the Si content in beer rises with the original wort concentration. During the decoction mashing Si from malt is leached much more than in infusion.