

Varní pokusy s chmely ošetřovanými fosforečnými insekticidy

MILENA KOTRLÁ-HAPALOVÁ

Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, Praha

663.423:615.777

Napadením rostlinných kultur škůdci vznikají každoročně ohromné národohospodářské škody. U chmelnic, jež jsou dlouholetými kulturami s mimořádně vysokým pořizovacím nákladem, jsou tyto ztráty zvláště citelné a projevují se ihned na rentabilitě chmelařského hospodářství. V předchozích studiích [1, 2] se zjistilo, že poškozené chmely vykazují nejen snížené výnosy a zhoršené bonitační znaky, ale v podstatné míře také zhoršené pivovarské vlastnosti a s tím související horší pivovarskou upotřebitelnost.

Otázku škůdců je nutno posuzovat v souvislosti se současnými snahami po lepším využití cenných chmelových složek při chmelovaru, neboť u napadených chmelů se ztrácí hodnoty, které je nutno na druhé straně pracně a mnohdy velmi nákladně získávat (na př. obměnami technologických postupů nebo převáděním deklasovaných chmelů do konsumní formy extraktů a pod.). Dále je třeba přihlížet k požadavkům zahraničního obchodu, kde se zejména v posledních několika letech projevuje tendence, aby se nakupovaný chmel hodnotil podle chemického rozboru, při čemž se někdy žádá záruka určitého obsahu chmelových složek. Československý chmel dosahuje ve světovém přehledu nízkých sklizňových průměrů a nízkých průměrů v obsahu hořkých látek. Je proto důležité, aby dosažení optimálních hodnot nebylo ohrožováno oslabováním rostlinného organismu škůdci. Při kalamičním rozsahu nákazy se vždy snižují výnosy i vydatnost chmelů.

Nejobávanějšími škůdci chmele jsou peronospora chmelová (*Pseudoperonospora humuli*), sviluška (*Epitetranychus althaeae* v. Hanst), mšice (*Phorodon humuli* Schranck) a dřepčík (*Psylliodes attenuata* Koch). Celá desetiletí se snažíme rozličnými chemickými prostředky o jejich vyhubení. V historii tohoto boje je mnoho případů, v nichž zprvu vysoce účinné insekticidy najednou ztrácely svou účinnost nebo vůbec selhávaly. Tato okolnost, související s tím, že se v průběhu doby vyvíjí resistance škůdců proti používanému prostředku, je jednou z příčin, proč je nutno v ochraně rostlin zkoušet a zavádět stále nové látky.

V poslední době přinesly výborné výsledky v boji proti ssavému hmyzu t. zv. systemické insekticidy, které se v cizině používají ve chmelařství v ochraně před mšicí, sviluškou a dřepčíkem. Tyto insekticidy, které patří do skupiny t. zv. vnitřních terapeutik, jsou vstřebávány kořeny a listy rostlin a vstupují do metabolismu rostlinného organismu.

Pivovarského pracovníka zajímá celý soubor otázek chemického, fyzikálního a biologického účinku insekticidů pouze natolik, aby mohl posoudit vhodnost nového ochranného prostředku proti škůdcům s hlediska pivovarské hodnoty ošetřované suroviny.

Základní požadavky, které klade výroba na každý nově použitý ochranný prostředek, jsou:

- a) nesmí měnit vlastnosti původní suroviny,
- b) nesmí působit na chuť a jakost konečného výrobku,
- c) nesmí narušovat výrobní postup.

Při výrobě piva probíhá současně řada biochemických a koloidně-chemických reakcí, jejichž mechanismus by mohl být nepříznivě ovlivněn účinkem stopového množství ochranného prostředku; tím se stává prostředek pro pivovarský průmysl nepoužitelný. Takové závady se odkryjí nejlépe buď v průběhu výrobního procesu, nebo až při organoleptickém hodnocení výrobků. Proto je nutno provést s každou surovinou, která byla ošetřována nově zaváděnými látkami, pokusné várky a degustační zkoušky.

Pokusná část

Studium a výběr ochranných prostředků pro chmelařské účely provádí ČSAZV — fytopathologické oddělení VÚCh v Žatci. V loňském roce nám předalo k pivovarskému posouzení vzorky

Tabulka 1

Číslo vzorku chmele	Datum postřiku	Označení postřiku
1	5. 6. 30. 6. 24. 7. 18. 8.	Kuprikol 1 % Kuprikol 1 % Kuprikol 1 % Kuprikol 1 %
2	5. 6. 30. 6. 24. 7. 18. 8.	Kuprikol 1 % Systox 0,5 % Kuprikol 1 % Kuprikol 1 %
3	5. 6. 30. 6. 24. 7. 18. 8.	Kuprikol 1 % Kuprikol 1 % + Systox 0,5 % Kuprikol 1 % Kuprikol 1 %
4	5. 6. 30. 6. 24. 7. 18. 8.	Kuprikol 1 % Kuprikol 1 % + Systox 0,5 % Kuprikol 1 % + Systox 0,5 % Kuprikol 1 %
5	5. 6. 30. 6. 24. 7. 18. 8.	Kuprikol 1 % Metasystox 0,1 % Kuprikol 1 % Kuprikol 1 %
6	5. 6. 30. 6. 24. 7. 18. 8.	Kuprikol 1 % Kuprikol 1 % + Metasystox 0,1 % Kuprikol 1 % Kuprikol 1 %
7	5. 6. 30. 6. 24. 7. 18. 8.	Kuprikol 1 % Kuprikol 1 % + Metasystox 0,1 % Kuprikol 1 % + Metasystox 0,1 % Kuprikol 1 %
8	5. 6. 30. 6. 24. 7. 18. 8.	Kuprikol 1 % Ekatox 0,2 % Kuprikol 1 % Kuprikol 1 %
9	5. 6. 30. 6. 24. 7. 18. 8.	Kuprikol 1 % Kuprikol 1 % + Ekatox 0,2 % Kuprikol 1 % Kuprikol 1 %
10	5. 6. 30. 6. 24. 7. 18. 8.	Kuprikol 1 % Kuprikol 1 % + Ekatox 0,2 % Kuprikol 1 % + Ekatox 0,2 % Kuprikol 1 %

chmelů sklizně 1955, ošetřované fosforečnými insekticidy. K pokusu bylo použito tři přípravků zahraničního původu, systemických insekticidů Systox a Metasystox a dotykového fosforečného insekticidu Ekatox, který má jen malý systemický účinek. Postřiky byly prováděny na pokusné chmelnici VÚCh v Žatci na chmelech Osvaldova klonu č. 72, pěstovaných za stejných půdních a klimatických podmínek. Rozvržení postřiků je uvedeno v *tabulce 1*.

Jako srovnávací standard sloužil chmel č. 1, stříkaný pouze Kuprikolem.

S pokusnými chmely byly provedeny čtvrtprovozní várky ve stejném rozsahu a úpravě, jaké se používaly při hodnocení napadených chmelů (l. c. 1, 2). V mladínách a pivech byla sledována běžná analytická kritéria a vyrobená piva byla zhodnocena degustačními zkouškami.

Analýsy chmele, mladín a piv byly prováděny konvenčními metodami uznanými komisí JAM-pivo [3]. Bonitace chmele byla provedena podle ČSN 46 2520 „Zkoušení chmele“, degustační zhodnocení podle systému VÚPS.

Diskuse

Použité insekticidy jsou svým složením estery kyselin pyrofosforečných. Kromě svých insekticidních účinků se vyznačují rychlým hydrolytickým rozkladem a vysokou toxicitou vůči teplokrevným živočichům. Jejich toxický účinek se však po 3–4 týdnech ztrácí, jak bylo dokázáno na př. pokusy s radioaktivním P^{32} [4], takže při zachování předepsaného intervalu mezi posledním postřikem a česáním chmele nemůže již nastat intoxikace osob zaměstnaných při zpracování chmele. Analyticky lze stanovit zbytková množství insekticidních sloučenin fosforu různými metodami fyzikálně-chemickými a biologickými [5], z nichž se velmi dobře osvědčil na př. test na inhibici cholinesterázy [6]. Při pivovarském zpracování chmele se sníží koncentrace postřiku pod mez analytické průkaznosti a pod hranici toxicity pro vyšší organismy. Bylo proto třeba pouze přezkoušet, zda se rušivé účinky stopových množství insekticidů neprojeví ani v průběhu výroby piva.

Při bonitaci pokusných chmelů bylo konstatováno, že chmely č. 2–7 lze hodnotit v podstatě stejně jako chmel srovnávací. Bonitační znaky byly ve srovnání s průměrem dosahovaným v r. 1955 velmi dobré. Chmely č. 8–10 vykazovaly lepší barvu a lesk hlávky, světlejší barvu moučky, ale byly chudší lupulinem.

Podle chemického rozboru uvedeného v *tabulce 2* nebyly u pokusných chmelů (ve srovnání s chmelem standardním) nalezeny velké rozdíly v obsahu jednotlivých složek, takže je možno hodnotit chmely jako přibližně stejně vydatné. Za předpokladu naprosto stejných růstových podmínek u všech vzorků neprojevily organické pyrofosfáty, zejména Metasystox a Ekatox, stimulační účinek na tvorbu hořkých chmelových látek, nýbrž naopak slabě inhibiční účinek, nejpatrnější u Ekatoxu. Toto zjištění je v rozporu s některými údaji zahraniční literatury a zejména s údaji výrobců těchto látek. Naproti

Tabulka 2

Rozbory chmelů (Osvaldův klon č. 72, r. 1955) ošetřovaných fosforečnými insekticidy

Číslo vzorku chmele	Pryskyřice			Alfa-hořká kyselina % suš.	Beta-hořká kyselina % suš.	Tříslovina % suš.	Hořkost
	veškeré % suš.	měkké % suš.	tvrdé % suš.				
1	14,9	13,7	1,2	5,6	8,1	4,0	6,5
2	14,7	13,9	0,8	5,7	8,2	4,4	6,6
3	14,8	13,4	1,4	5,6	7,8	4,5	6,5
4	15,0	13,7	1,3	5,7	8,0	4,4	6,6
5	14,6	13,4	1,2	5,6	7,8	4,1	6,5
6	14,7	13,4	1,3	5,4	8,0	4,2	6,3
7	14,6	13,3	1,3	5,4	7,8	4,2	6,3
8	14,3	13,2	1,1	5,3	7,8	4,2	6,2
9	14,3	13,2	1,1	5,2	7,9	4,1	6,1
10	14,4	13,5	0,9	5,5	8,0	4,2	6,4

tomu se účinek použitých postřiků, zejména Systoxu, projevil příznivě na tvorbě chmelové třísloviny.

Mladiny z pokusných chmelů vykazovaly u vzorků č. 2–7 nedokonalý lom v pánvi, mladiny č. 3 a 5 kromě toho ještě značně zpomalenou aglutinaci kvasnic. Proto byly v odebraných vzorcích všech pokusných mladín stanoveny veškeré dusíkaté složky podle Lundinova třídění.

Tabulka 3

Rozbory mladín z pokusných várek připravených se chmely ošetřovanými fosforečnými insekticidy

Číslo vzorku chmele	Dusíkaté složky						
	veškeré mg 100 ml	frakce A		frakce B		frakce C	
		mg 100 ml	%	mg 100 ml	%	mg 100 ml	%
1	82,9	20,5	24,7	13,5	16,3	48,9	59,0
2	83,5	21,7	25,9	12,0	14,4	49,8	59,7
3	83,5	24,0	28,7	10,6	12,7	48,9	58,6
4	82,5	23,5	28,4	10,3	12,5	48,7	59,1
5	82,9	21,3	25,7	13,3	16,0	48,3	58,3
6	82,7	21,2	25,6	11,2	13,5	50,3	60,9
7	82,7	22,2	26,8	11,0	13,3	49,3	59,9
8	81,7	19,4	23,8	12,5	15,3	49,8	60,9
9	82,2	21,7	26,4	10,0	12,2	50,5	61,4
10	82,5	23,2	28,1	9,7	11,8	49,6	60,1

Z výsledků uvedených v *tabulce 3* je zajímavý celkem pravidelný pokles v množství středněmolekulární bílkovinné frakce B v každé trojici várek se chmelem stříkaným stejným insekticidem. Nejvyšší obsah středněmolekulární bílkovinné frakce byl nalezen u várek, při nichž bylo použito chmelů stříkaných fosforečným insekticidem samostatně (várky č. 2, 5 a 8); u várek, při nichž bylo použito chmelů stříkaných fosforečným insekticidem v kombinaci s Kuprikolem, se množství středněmolekulární bílkovinné frakce snížilo. Pokles byl vesměs vyrovnán odpovídajícím přírůstkem vysokomolekulární bílkovinné frakce A. Celkový obsah dusíkatých složek a množství nízkomolekulární bílkovinné frakce C byly u všech várek nalezeny stejné (v rámci chyby vzniklé při výrobě a v rámci přípustné analytické chyby).

Tabulka 4

Rozbory piv z pokusných várek připravených se
chmely ošetřovanými fosforečnými insekticidy

Číslo vzorku chmele	Hořké látky		Index hořkosti	Dusíkaté složky mg/100 ml	Pěnivost %	CO ₂ %	Povrchové napětí (relat.)
	koloid- ní	mole- kulární					
	mg/100 ml						
1	4,14	5,83	1,40	6,10	118,0	0,312	67,55
2	3,77	5,83	1,54	6,24	127,6	0,535	67,04
3	3,60	5,83	1,67	6,18	89,4	0,303	66,49
4	3,47	5,83	1,68	6,26	123,2	0,305	66,99
5	3,90	5,83	1,49	6,22	134,5	0,547	65,90
6	3,77	5,83	1,54	6,26	198,9	0,342	66,46
7	3,37	5,83	1,73	6,24	117,2	0,326	67,55
8	4,04	5,83	1,44	6,10	119,5	0,483	69,90
9	3,64	5,83	1,60	6,24	117,6	0,496	69,88
10	3,37	5,83	1,73	6,10	125,7	0,484	69,91

Z hodnot uvedených v tabulce 4 je patrné, že se snižené množství středněmolekulární bílkovinné frakce B projevilo v pivech odpovídajícím nepatrným, ale pravidelným snížením koloidně vázaného podílu hořkých chmelových látek u stejných trojic várek (u várek č. 3 a 4 ve srovnání s várkou č. 2, u várek č. 6 a 7 ve srovnání s várkou č. 5 a u várek č. 9 a 10 ve srovnání s várkou č. 8).

Příznivý vliv středněmolekulární bílkovinné frakce B na udržení lahodných koloidních forem hořkosti v pivě byl prokázán již dřívějšími pracemi [7] a není bez zajímavosti, že se projevil zřetelně i v pokusech, kde jsou tak nepatrné rozdíly. Protože část hořkých látek, která je v roztoku v molekulární (iso-) formě, zůstala u všech várek nezměněná, zvýšila se u várek s nižším množstvím koloidního podílu hořkých látek hodnota indexu hořkosti.

Podle tohoto pivovarsky celkem osvědčeného kritéria se tedy nejlépe projevíly chmely, u nichž byl postřík fosforečným insekticidem proveden v rámci komplexního ošetřování chmele samostatně. Chmely stříkané směsí organického fosforečnanu a mědnatého přípravku vykazaly horší pivovarskou hodnotu. Zhoršení bylo úměrné počtu postříků. Pravidelnost, která se projevila u všech tří sledovaných insekticidů, dovoluje vyslovit domněnku, že se při postříku směsí Kuprikolu a organického fosforečnanu vytvoří při hydrolytickém rozkladu pyrofosfátu komplex s Cu²⁺ soli. Stopová množství tohoto komplexu, ulpělá na chmelu, katalysují při chmelovaru vazbu hořkých chmelových látek v tříslo-hořko-bílkovinném komplexu a vedou ke snížení celkového množství hořkých látek na úkor koloidního podílu, který je zvlášť důležitý pro vytvoření vyrovnané hořké chuti. Při používané koncentraci a počtu postříků nemají zjištěné změny zásadní technologický význam, ale přesto ukazují směr pro volbu vhodného postupu při používání fosforečných insekticidů v ochraně chmele.

Chuťové ohodnocení uvedené v tabulce 5 souhlasí s uvedeným zjištěním. Nejlépe byla organolepticky oceněna piva, vyrobená ze chmelů ošetřovaných jednotlivými zkoušenými insekticidy samostatně. Za nimi teprve následují ostatní vzorky, ošetřované kombinovanými postříky. Největší pokles v chuti

Tabulka 5

Chuťová zkouška piv připravených se chmely
ošetřovanými fosforečnými insekticidy

Číslo vzorku chmele	Počet dosažených bodů				Pořadí
	chuť a vůně	hořkost	dojem po napití	celkem	
1	23,0	13,1	8,8	44,9	VI
2	23,3	13,6	9,1	46,0	III
3	22,5	13,6	8,5	44,6	VII
4	22,8	13,0	8,2	44,0	VIII
5	23,1	14,0	9,2	46,3	I
6	22,0	13,1	8,2	43,3	IX
7	21,8	12,9	8,3	43,0	X
8	23,1	13,6	9,5	46,2	II
9	22,6	13,8	9,2	45,6	V
10	23,2	13,2	9,4	45,8	IV

byl konstatován u piv, k jejichž výrobě bylo použito chmelů, ošetřovaných kombinovanými postříky systemických jedů a mědnatého přípravku. Při degustaci byla u pokusných piv sledována také pěnivost a vzhled a nebyly shledány žádné závady ani žádné rozdíly proti pivu vyrobenému ze standardního chmele. Hodnoty pěnivosti, množství CO₂ a velikost povrchového napětí nelze však zahrnout v tabulce 4 mezi kritéria hodnocení, neboť jsou skresleny technickými závadami, které se vyskytly při stáčení piv.

Závěr

Technologicky byly zhodnoceny chmely, ošetřované fosforečnými insekticidy (Systox, Metasystox a Ekatox) v různých kombinacích s Kuprikolem. Bylo zjištěno:

1. Chmely ošetřované fosforečnými insekticidy vykazaly ve zkušebním sklizňovém období v ročním průměru dobré bonitační znaky a uspokojivé chemické složení.

2. Použití fosforečných insekticidů v ochraně chmele se projevilo stimulačním účinkem na tvorbu chmelové třísloviny; na tvorbě hořkých chmelových látek se stimulační účinek těchto prostředků neprojevil. Zdá se, že organické pyrofosfáty, zejména Ekatox, způsobují spíše slabou inhibici tvorby hořkých chmelových látek.

3. Piva vyrobená z chmelů ošetřovaných zkoušenými látkami měla vesměs dobrou jakost, chuť a vzhled. Průběh výroby byl normální. Použití systemických insekticidů je s hlediska pivovarské technologie nezávadné.

4. Stopový účinek postříku organickými pyrofosfáty v kombinaci s Kuprikolem se v technologii chmelovaru a v procesu zrání piva projevilo na nižším stupni rozštěpení vysokomolekulárních bílkovinných podílů — nižším procentem frakce B a vyšším procentem frakce A. V souvislosti s tím byla u piv vyrobených z těchto chmelů nalezena vyšší hodnota indexu hořkosti.

5. Chmely, u nichž bylo systemického postříku použito samostatně, se projevíly pivovarsky lépe než chmely ošetřované směsí insekticidu a mědnatého přípravku. Domníváme se, že by to mohlo být

způsobeno nepříznivým katalytickým účinkem stopových množství Cu^{2+} pyrofosfátu.

6. Při použití fosforečných insekticidů v ochraně chmele jako samostatných postřiků jsou splněny požadavky, kladené na vyhovující ochranný prostředek. Použití kombinovaných postřiků organickými pyrofosfáty a měďnatými solemi snižuje pivovarskou upotřebitelnost chmelů.

Souhrn

Byly provedeny pokusné várky se chmely ošetřovanými fosforečnými insekticidy (Systox, Metasystox a Ekatox) v různých kombinacích s Kuprikolem. Zjistilo se, že všechny zkoušené pyrofosfáty mají slabý stimulační účinek na tvorbu chmelové třísl-

viny. Metasystox a Ekatox projevily současně slabý inhibiční účinek na tvorbu hořkých chmelových látek. S hlediska pivovarské technologie se lépe osvědčily chmely ošetřované samostatnými postřiky fosforečných insekticidů než chmely stříkané směsí pyrofosfátu a Kuprikolu.

Literatura

- [1] SALAČ V., KOTRLÁ-HAPALOVÁ., VANČURA M.: Průmysl potravin 5 (1954) 219
- [2] KOTRLÁ-HAPALOVÁ M.: Fermentatio (1956) 189
- [3] Jednotné analytické metody v potravinářském průmyslu — pivo, (dosud nevydáno)
- [4] METCALF R. L., MARCK R. B., FUKUTO T. R.: Calif. Agric. (1954), ref. Chem. Ztblt. 126 (1955) 4438
- [5] GUNTHER F. A., BLINN R. C.: J. Agric. Food Chem. (1953), ref. Chem. Ztblt. 126 (1955) 11081
- [6] JANOK J., KEMKA R.: Chem. zvesti 10 (1956) 177
- [7] SALAČ V., VANČURA M., KOTRLÁ-HAPALOVÁ M.: Le petit Journal du Brasseur 61 (1953) 725