

Možnost zkrácení posklizňového dozrávání ječmene

JIRÍ MAŠTOVSKÝ a VLADIMÍR KAREL, Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, Praha

663.421

Myšlenka zkrátit časové rozpětí mezi botanickou a fyziologickou zralostí ječmene, tj. doby od sklizně ječmene do doby, kdy zrna dosáhnou plné klíčivosti, zaměstnává mnoho výzkumných pracovníků. Názory na nízkou klíčivost ječmene po sklizni se často různí, a to podle toho, v čem je spatřována hlavní příčina tohoto zjevu.

V průběhu let byly sledovány děje, které probíhají v dozrávajících ječných zrnech. Byly sledovány závislosti mezi délkou dozrávání a vláhou zrna [1], obsahem enzymů [2, 3, 5], intenzitou dýchání [4] apod. Byly a jsou vyslovovány teorie o inhibitory klíčení [6]. Někteří autoři označují délku dozrávání jako odrůdovou vlastnost, jiní přičítají značný vliv povětrnostním a půdním podmínkám. Pollock a spol. [7] zavedli do studia této problematiky pojem nasákavosti. Nasákavost se projevuje tím, že zrna s touto vlastností se při provozním máčení utopí nebo pukají opožděně, takže hromady klíčí nerovnoměrně. Metoda na stanovení nasákavosti spočívá v tom, že se zkoušená zrna nechají klíčit jednak za normálních podmínek a jednak ve dvojnásobně vlhčím prostředí. Nasáková zrna ve vlhčím prostředí neklíčí. Nasákavost se posuzuje z rozdílu v počtu vyklíčených zrn při obou zkouškách.

Velmi zajímavý je názor, který vyslovil na základě své práce *Urion* [8]. Podle jeho teorie je nízká klíčivost čerstvě sklizených ječmenů podmíněna především hladinou kyslíku uvnitř zrna; přístup kyslíku zvenku je omezen a kyslík uvnitř zrna se spotřebovává na různé oxybiotické pochody, které probíhají bez přímé souvislosti s klíčením. Jakmile dosáhne hladina kyslíku určité optimální hodnoty začnou probíhat syntetické pochody, které vedou ke klíčení. Oxydativní rozklad některých látek, které jsou pokládány za inhibitory klíčení, nepovažuje *Urion* pro dokončení dozrávání za bezpodmínečně nutný.

Příznivý vliv kyslíku byl ostatně znám již dříve, stačí vzpomenout jen máčení ječných zrn v peroxidu vodíku [9], které umožňuje předpovídat klíčivost u nedozrálých ječmenů.

K jádru věci je zapotřebí připomenout ještě několik skutečností:

U marockých ječmenů je botanická zralost totožná s fyziologickou zralostí; k posklizňovému dozrávání nedochází, zrna jsou ihned po sklizni schopná klíčit [10].

U ječmenů severní části Evropy trvá dozrávání několik měsíců [10]. Zrna, jejichž obalové vrstvy byly porušeny nebo sloupnuty dosahují plné klíčivosti za 48 h [8].

Pro zvýšení klíčivosti dozrávajících zrn se provozně provádí zatím toliko sušení, popř. skladování [11] a v malé míře vymrazování. Oběma způsoby lze jen částečně zkrátit dozrávání, zvláště u některých druhů ječmenů.

Z uvedených poznatků jsme se pokusili vyvodit některé závěry:

Vycházíme z hlediska, že k dosažení plné klíčivosti potřebuje zrno ve svém vnitřku určité množství kyslíku. Bylo by tedy možno soudit, že ječmeny, zrající v teplých krajích (Maroko) mají výhodné podmínky pro přístup kyslíku do vnitřku zrn, zatímco ječmeny severských krajín mají tyto podmínky velmi nevýhodné. To lze vysvětlit rozdílností povětrnostních podmínek (teplota, vlhkost), při kterých ječmeny zrají. Důležitost teploty ve sledovaném smyslu potvrzuje vliv sušení a vymrazování ječmene. Snad by bylo možno vykládat vliv tepla jako stimulující některé pochody uvnitř zrna. I to je pravděpodobné, avšak vzhledem ke stanovisku, z něhož vycházíme, nutno připustit předpoklad, že současně nebo snad ještě dříve se uplatní vliv tepla na látky, které znesnadňují nebo zpočátku úplně znemožňují přístup kyslíku.

Možnost přístupu kyslíku závisí především na obalových vrstvách zrna, jmenovitě na testě a pericarpu. Tkáň obalů jsou tvořeny celulózu, která je prostoupena četnými organickými i anorganickými inkrustáty, zejména tuky, vosky, gumovitými látkami, tříslovinami, ligninem apod. Aby měl kyslík dostatečný přístup dovnitř zrna, bylo by nutno některou z látek podílejících se na stavbě obalů buď

odstranit (extrahovat), anebo změnit tak, aby pleť byla propustnější. Je možno předpokládat, že k takové změně pravděpodobně dochází pozvolna i při přirozeném dozrávání, urychleně při sušení nebo vymrazování. Zdá se, že účinek tepla by se mohl z inkrustujících látek uplatnit nejlépe na látky gumovité. O gumovitých látkách je známo, že mají molekulovou váhu 20 000, že jedna jejich molekula se skládá asi z 1300 až 1400 monosacharidů a že jsou zde v přibližně stejném poměru zastoupeny xylóza, arabinóza a glukóza [12]. Ve vodním roztoku tvoří gumovité látky kulovité částice. Dále bylo zjištěno, že gumy ječmene jsou silně viskózní, hygroskopické, zatím co gumy sladů mají tyto vlastnosti v daleko menší míře [13]. Vliv tepla i vymrazování na urychlení posklizňového dozrávání by tedy bylo možno vykládat jako následek zmenšení objemu gumovitých látek neboli snížení jejich hygroskopičnosti, a tím umožnění přístupu kyslíku. Lepší klíčivost ječmene s vyšším obsahem cukru lze vidět v hlubším štěpení gumovitých látek nebo jiných polyglukozidanů, obsažených v obalech zrn, a tím opět umožnění přístupu kyslíku. Ječmeny s vyšším obsahem cukru se vyznačují obyčejně nízkým obsahem gumovitých látek [14].

S posklizňovým dozráváním je však spojena ještě další vlastnost ječných zrn, a to nasákavost. Pojem nasákavosti je značně mladší než pojem dozrávání [7]. Pokusy o urychlení dozrávání u nasákavých ječmenů se setkávají se značně menším úspěchem než u ječmenů nenasákavých.

Podle teorií, které jsou uváděny v současné literatuře se nasákavost vysvětluje výskytem mikrobiální flory na zrnech; tato flora vylučuje exotoxin, který inhibuje klíčení [6]. Vzhledem k tomu, co již bylo řečeno o posklizňovém dozrávání, lze však i zde hájit názor, že vysokou nasákavostí se asi vyznačují především ječmeny, které v porovnání s ječmeny nenasákavými, obsahují v obalových vrstvách větší množství určitých, více hygroskopických polyglukozidanů, nejpravděpodobněji gumovitých látek nebo obsahují polyglukozidany odlišných tvůr. Vysokou nasákavost jako odrůdovou vlastnost lze podle vyslovené hypotézy vysvětlit zvýšeným obsahem hygroskopických látek v obalových vrstvách těchto ječmenů.

Shiro Kudo a Tokuo Yoshida [15] zjistili, že antibiotika (tricomycin, polymyxin) nemají žádný účinek na snížení nasákavosti. Podle toho by se dalo soudit, že mikroflora není v tomto směru rozhodující.

V řadě pokusů, které byly v literatuře popsány a jimiž se podařilo zkrátit posklizňové dozrávání, respektive snížit nasákavost, bylo použito látek, kterým byly přiřítány různé účinky, především sterilační. Ve většině případů je však u těchto látek možno brát v úvahu vedle dezinfekčního účinku i jejich degradační nebo modifikační účinek na celulózu, popřípadě glukány (oxydace, slabá hydrolýza, slabá alkylace). Tím ovšem byla usnadněna difúze kyslíku do vnitřku zrn, tj. byly porušeny obaly zrna a dříve se dosáhlo plné klíčivosti. $HgCl_2$ a všechny kovové soli způsobují bobtnání a hydrolýzu celulózy. Na_2S má schopnost extrahovat nižší polysacharidy i bílkoviny, v alkalickém prostředí dochází k oxydaci polysacharidů vzdušným kyslíkem, a tím k depolymerizaci (alkalická destrukce). Rovněž chlorové vápno a chlor-

nany ($NaOCl$ aj.) působí oxydačně. Při použití Rindite [16] je možno brát v úvahu i hydrolýzu glukánů účinkem HCl , která vzniká z etylenchlorhydrinu a podobně působením acetaldehydu [17] (plynného) mohou vznikat z glukánů částečně alkylované deriváty. Při slabé alkylosti se může hydrofilita celulózy částečně zvýšit, protože vniknutím alkyly mezi řetězce celulózy se ruší vodíkové vazby. Tím se vlastně uvolní OH skupiny, tj. hydrofilita se zvětšuje; ovšem, zvyšuje-li se stupeň alkylace, respektive zavede se větší hydrofobní radikál, celulóza se stane hydrofobnější, protože převažuje hydrofobní účinek substituentu [19].

Pokusná část

Na základě uvedeného předpokladu, bylo provedeno několik pokusů o porušení obalů zrn chemickou cestou, a to oplýněním nebo přidáním některých látek do máčecí vody. Zvýšení permeability obalů zrn enzymově nebo mikrobiálně zatím zkoušeno nebylo.

Pro oplýnění byla volena směs Rindite [18], acetaldehyd [17] a formaldehyd. Rindite je směs 7 dílů etylenchlorhydrinu, 3 díly dichlorethanu, 1 díl tetrachloru. Acetaldehydu použil Niethammer proto, že zjistil, že na rozdíl od zrn schopných plně klíčit neobsahují dozrávající zrna acetaldehyd. Formaldehyd byl aplikován stejně jako acetaldehyd: 3 hodiny oplýnění s 0,06 % váh. formaldehydu, vyjádřeno na váhu ječmene. Pracováno bylo se 40% ním formaldehydem. K použití formaldehydu bylo přistoupeno po úvaze, že při eventuální částečné esterifikaci nebo eterifikaci celulózy dochází např. při tvorbě acetylcelulózy nebo nitrocelulózy uvnitř micel k chemické reakci, přičemž si deriváty celulózy podrží strukturu vláken a dávají stejně jako celulóza všechny reakce podmíněné strukturou vláken [19]. Takto modifikovaná celulóza (resp. glukány) má některé hydroxyly alkylované. Vniknutím relativně velkého radikálu mezi jednotlivé sousední řetězce celulózy, dochází mezi těmito k částečnému porušení vodíkových vazeb protože poměrně objemné radikály jsou pro existenci vodíkových vazeb sterickou zábranou. Nahrazením relativně pevných vodíkových vazeb slabšími Van der Waalsovými silami se uvolní mezimolekulární struktura celulózy.

Účinky použitých látek pro oplýnění jsou patrné z této tabulky:

	1. den	2. den	3. den	4. den	5. den
Rindite	21	30	61	61	62
acetaldehyd	15	30	50	50	50
formaldehyd	42	56	72	72	72
neoplýněno	5	16	27	28	28

Klíčivost byla stanovena vždy u tří paralelních vzorků, metodou podle Pollocka a spol. [11].

Podobných výsledků bylo dosaženo u mnohých vzorků. U ječmenů v druhé polovině dozrávání (po třech týdnech skladování) bylo dosaženo plné klíčivosti, ovšem pokud nešlo o ječmeny silně nasáklé.

Pro přípravu máčecích roztoků byly rovněž voleny chemikálie, u kterých bylo možno předpokládat působení na některý z typů polyglukozidanů, které jsou obsaženy v obalech zrn. Byl zkoušen informativně vliv sirovodíku, chlorového vápna, kyseliny octové, mravenčí, sulfitového louhu, kyselého

fluoridu amonného, acetaldehydu, formaldehydu a některých dalších látek. Jednotlivé chemikálie byly aplikovány v různých koncentracích a podle koncentrací byla hledána optimální doba jejich působení. Při nevhodném spojení koncentrace a doby účinku, např. silná koncentrace a dlouhá doba působení, docházelo k porušení embrya, popř. k inhibici enzymové činnosti a klíčivost se snížila, v opačném případě se účinek nemohl projevit. Při správné kombinaci doby i koncentrace se všechny tyto látky projeví stimulacně, u nasákavých ječmenů toliko NH_4HF_2 a chlorové vápno, pokud bylo u ostatních látek vyčerpáno dostatek kombinací doby působení a koncentrace.

U kyselého fluoridu amonného se osvědčila nejlépe 0,0025% ní koncentrace máčecího roztoku, u chlorového vápna 1% ní koncentrace. Doba působení byla v obou případech 6 hodin.

	1. den	2. den	3. den	4. den	5. den
NH_4HF_2	10	68	96	97	97
chlorové vápno	26	65	92	95	95
neoplyněno	5	35	54	54	54

Při testu nasákavosti [11] vyklíčilo u uvedeného vzorku toliko 8 zrn.

Účinky kyselého fluoridu amonného byly potvrzeny i pokusem v provozním měřítku. Působení kyselého fluoridu amonného i chlorového vápna by bylo zajisté možno vyložit dezinfekčními účinky, ale domníváme se, že v tomto případě jde spíše o hydrolýzu a oxidační štěpení polyglukozidů v obalových vrstvách.

Názory, které jsou v článku vysloveny, budou ještě podrobněji zkoumány sledováním změn, ke kterým dochází u jednotlivých obalových složek při použití již uvedených i dalších chemikálií. Rovněž bude sledován vztah endo- β -polyglukozidázy [20], k délce posklizňového dozrávání. Podle dosažených výsledků však lze očekávat, že vhodným umožněním přístupu kyslíku do vnitřku zrn porušením obalů, ať už mechanicky, chemicky nebo enzymově, lze dosáhnout zkrácení posklizňového dozrávání a podobně i vhodným působením na obalové vrstvy zrn látkami uvedeného charakteru, lze snížit nasákavost. V umožnění přístupu kyslíku lze spatřovat vytvoření podmínek k rychlejšímu průběhu pochodu, které se v zrně musí ode-

hrát, aby mohlo klíčit a které za omezeného přístupu kyslíku probíhají velmi zdlouhavě, a tím způsobují snížení klíčivosti ječmenů po sklizni.

Souhrn

Prvotní příčina nízké klíčivosti čerstvě sklizených ječmenů je spatřována ve snížené permeabilitě obalových vrstev ječných zrn pro kyslík, která je způsobena polyglukozidany v obalových vrstvách.

Nasákavost je vysvětlena obsahem určitých typů silně hygroskopických polyglukozidů, především v testě a pericarpu.

Urychlit dozrávání nebo snížit nasákavost je možno snížením hygroskopicity nebo rozrušením určitých složek obalů zrn, a tím zvýšit permeabilitu pro kyslík.

Pro zkrácení posklizňového dozrávání se osvědčilo nejlépe oplnění zrn formaldehydem nebo máčením zrn ve slabém roztoku kyselého fluoridu amonného.

Literatura

- [1] Horák L.: Vědecké práce VÚO ČSAZV. Kroměříž 1959.
- [2] Bach, Oparin, Wähner: Biochemische Zeitschrift 180, 362 (1927), 1. cit. Lüers H.: Die wissenschaftlichen Grundlagen von Mälzerei und Brauerei, Nürnberg 1950.
- [3] Němec A., Duchoň F.: Zemědělský archiv, Praha 1921.
- [4] Urion E., Chapon L.: Proceedings of the EBC Congress, Baden Baden 1955.
- [5] Myrbäck K., Myrbäck S.: Wochenschrift für Brauerei 25 (1932), 1. cit. 2.
- [6] Blum P. H., Gilbert S. G.: Journal of the Institute of Brewing 64, 250 (1958).
- [7] Pollock I. R. A., Essery R. E., Kirsop B. H.: Journal of the Institute of Brewing 60, 473 (1954).
- [8] L. cit. 4.
- [9] H. Thunhäus, 1. cit. 2.
- [10] O. Heinisch, 1. cit. 2.
- [11] Essery R. E., Kirsop B. H., Pollock I. R. A.: Journal of the Institute of Brewing 61, 25, 301 (1955).
- [12] Djurtoff R., Kirsten Lavlund Raasmussen: Proceedings of the EBC Congress, Baden-Baden 1955.
- [13] W. O. S. Meredith: Wallerstein Laboratories Communications 21, 207-212 (1958).
- [14] Van Roey G., Huppé J.: EBC Congr. Baden-Baden 1955.
- [15] Siro Kudo a Tokio Yoshida: Report of the Research Lab. of Kirin Brew. Co., Ltd 1, (1958).
- [16] Denny F. E.: Contributions of the Boyce Thompson Inst. 14, 1 (1945).
- [17] Niethammer, 1. cit. 2.
- [18] Fischnich, Thielbein, Grahl: Die Naturwissenschaften 44, 4, 642 (1957).
- [19] Hükel H.: Theoretische Grundlagen der organischen Chemie II, Leipzig 1957.
- [20] Bass E. J., Bendelow V. M., Meredith W. O. S.: Cereal Chemistry 34, 219 (1957). Ref.: Journal of the Institute of Brewing 6, 63, 529 (1957).

Došlo do redakce 14. 5. 1960.

ВОЗМОЖНОСТЬ СОКРАЩЕНИЯ ПЕРИОДА ПОСЛЕУБОРОЧНОГО ДОЗРЕВАНИЯ ЯЧМЕНЯ

В статье рассматривается проблема, успешное решение которой бы принесло значительную пользу не только солодильной промышленности, но и целому народному хозяйству страны. Авторы приводят данные взятые из новейшей литературы по этому вопросу и сравнивают их с результатами собственных многочисленных экспериментов. Заключение выведенные из анализа результатов нельзя пока считать полностью проверенными, однако они показывают существующие в настоящее время взгляды и пути подхода к решению задачи.

MÖGLICHKEITEN DER KEIMRUHE VERKÜRZUNG BEI DER GERSTE

Der Artikel befasst sich mit einem Problem, dessen Lösung der Malzindustrie und der gesamten Volkswirtschaft Vorteile bringen würde. Die Autoren bringen neben einer Recherche aus der Fachliteratur auch einen Bericht über die Ergebnisse zahlreicher eigener Versuche. Obzwar die aus den Versuchsergebnissen deduzierten Voraussetzungen noch weiterer Proben bedürfen, bietet der Artikel eine gute Übersicht der Lösung des Problems.

POSSIBILITIES OF SHORTENING THE POSTHARVEST RIPENING PERIOD OF BARLEY

The article deals with a problem which is extremely important not only for malt industry but for the national economy as a whole, too. Besides information taken from foreign literature the authors analyse the results of their own large-scale tests. Though the conclusions are not so far fully verified, the article is valuable as a comprehensive survey showing the existing state of research work and recent progress in this specific field.