Vliv složení surovin a technologického postupu na povrchové poměry a pěnivost piva

JAROSLAV HUMMEL, VÚPS Praha, pracoviště Plzeňské pivovary, n. p.

663.46

V současné době se stále provádějí zkoušky, jimiž se sledují účinky různého složení surovin i vlivy používání nových technologických postupů ve výrobě piva. Jde o šetření z hlediska ekonomického, o speciální požadavky pivovarů na složení extraktu piva a jakost výrobků. Tyto jevy, jakož i akce směřující k zavádění nových technologických postupů, se odrážejí zejména v požadavku, aby byly upřesňovány poznatky o možných výkyvech v jakosti během výroby a v hotových pivech. Požaduje se hlavně objektivní postižení některých změn, které použitím klasických nebo běžně zavedených analytických metod lze obvykle sledovat jen s obtížemi.

Sledování změny povrchově aktivních látek při výrobě piva je velmi složité. Studium enzymatických dějů, změn glycidů a dusíkatých látek při hvozdnění, vlivu různého složení surovin, účinku chmelovaru, vylučování koloidů za horka i za chladu, účinku kvasného procesu, umělé stabilizace i zásahů filtračních, vyžaduje speciálních analytických metod. K požadovanému hodnocení lze však využít i některých vysoce citlivých metod méně specifického charakteru a hodnotit pak úsekově souhrn jevů, např. ve vztahu k bílkovinám.

Cílem této práce bylo objektivně zhodnotit povrchovou aktivitu při výrobě piva, snažit se postihnout účinky změn ve složení surovin a umělé stabilizace a současně sledovat obsah bílkovin při výrobě piva. K hodnocení jevů bylo použito polarografické metody, která umožňuje citlivě, rychle a přesně hodnotit změny povrchové aktivity a určovat kvantitativní pohyb bílkovin.

Měření byla provedena na polarografu Heyrovský typ V 301 s galvanometrem o citlivosti $4,8 \cdot 10^{-9}$ A/mm na 1 m. Bylo použito Smolerovy kapiláry, jež při výšce $h = 65$ cm, měla průtokovou rychlost $m = 4,81$ mg/s a dobu kapky $t = 1,66$ s při 0,8 V.

Bílkovinné reakce a kyslíková maxima byla registrována vždy za přístupu vzduchu a jako referenční elektroda sloužila vrstva rtuti na dně nádoby na 10 ml. Pro oba druhy analýz bylo použito stejné kapiláry. Bylo pracováno s Brdičkovou solucí složení: 10^{-3} M chlorid hexamokobaltitý v 0,1 M- NH_4Cl a 1 M- NH_3 . K přípravě roztoků pro stanovení kyslíkových maxim bylo použito vždy téže destilované vody a pracováno stejnými pipetami. Roztok síranu draselného byl připravován vždy z koncentrace 0,01-N. Pokud jinak není uvedeno, výsledné roztoky obsahovaly vždy 0,0002 % zkoušených vzorků.

Povrchová aktivita a katalytické jevy v polarografii

Rozlišujeme zejména dva druhy polarografických maxim.

Vířivé maximum kyslíku [1] je doprovázeno vířivým pohybem elektrolytu kolem rtuťové elektrody.

Nevířivá maxima, k nimž řadíme maxima vznikající při katalytickém vylučování vodíku.

Pohybem elektrolytu se zvětšuje proud při vířivých maximech. Pohyb je vyvolán vznikem nestejnoměrného povrchového napětí, které je rozdílné na různých místech elektrody (krček — temeno kapky). Pohyb elektrolytu nedovoluje, aby se na elektrodě vytvořila vyčerpaná vrstva kyslíku a vznikl tak difúzní proud. Kyslík na rozhraní rtuť—roztok je vířením udržován ve stále stejné koncentraci. To umožňuje, že při zvětšování napětí proud vzrůstá podle Ohmova zákona. Podle obsahu a aktivity přítomné povrchově aktivní látky se rychlost proudění zpomalí a maximum je větší či menší měrou potlačováno.

Katalytické vylučování vodíku, jež se projevuje na polarografických křivkách, vzniká již v pouhých ústojných roztocích anebo v ústojných roztocích za přítomnosti solí kobaltu [2], popř. i niklu [3]. Kobalt účinně snižuje přepětí vodíku. Pro vznik této katalytické vlny se považuje za nutnou přítomnost sulfhydrilové nebo disulfidické skupiny v molekule bílkovin.

Kvantitativní změny bílkovin a povrchové aktivity při výrobě piva

Diagramy na obrázcích představují polarografické testy bílkovin a povrchové aktivity pomocí kyslíkových maxim s popisem provedení jednotlivých pokusů.

Při výrobě piva se obsah bílkovinné A+B-frakce postupně vždy snižuje; rovněž se snižuje i celková povrchová aktivita. Zvyšování kyslíkového maxima při výrobě odpovídá úbytkům povrchové aktivity (obr. 1, křivka 1a, 2a, 3a).

V této práci bylo Brdičkovy polarografické reakce [4] na základě výsledků Hummelovy obsáhlejší studie [5] použito na Lundinovu chemickou frakcionaci. Hodnocení bílkovin A+B-frakce vyplývalo

Obr. 1. Polarografické hodnocení bílkovin a povrchové aktivity při výrobě

Kř. 1—sladina (předek upravený na 12% extr.). 2—studená mládkina. 3—hotové pivo. V Brdičkově kobaltitě soluci bylo obsaženo 8/9 % vzorku. Od 0,8 V, 200 mV/absc., citl. 1:100. Koncentrace vzorku pro potlačení kyslíkového maxima bylo 0,0001 % v 0,002 N- K_2SO_4 . Od 0 V 200 mV/absc., citl. 1:100.

Obr. 2. B-frakce bílkoviny při výrobě piva (normální výrobní postup)

Kř. 1—sladina (předek), 2—studená mladina, 3—hotové pivo.
V Brdičkově kobaltité soluci bylo obsaženo 20/9 % filtrátu ($\frac{2,5}{9}$ pův. vzorku). Od 0,8 V, 200 mV/absc., citl. 1 : 50.

z poznatku, že po sražení pivovarských meziproduktů nebo hotového piva molybdenanem sodným, se katalytická bílkovinná vlna neobjeví. B-frakce vyplývá z polarografické analýzy filtrátu po sražení taninem a po odstranění jeho přebytku cinchoninsulfátem [1. c. 5].

Z použití polarografie dále vyplývá zjištění, že obsah bílkoviny B-frakce je v hotovém pivě vyšší než ve studené mladině (obr. 2). B-frakce se zvýšila při kvasném procesu, nejen bylo-li pivo upraveno umělou stabilizací za použití enzymatického přípravku, ale též u piva, vyrobeného normálním postupem. Z toho lze usoudit, že zvýšení absolutní hodnoty B-frakce je způsobeno jen produkty metabolismu kvašení.

Kombinovaným použitím polarografie, chemické frakcionace a dialýzy byly o pohybu bílkovin, sledovaných ve sladinně (předku), studené mladině a v hotovém pivě, získány tyto poznatky:

1. Absolutní hodnota A-frakce se při výrobě piva značně mění a postupně se snižuje.
2. Absolutní hodnota B-frakce, sledovaná od počátku chmelovaru až po studenou mladinu, je z kvantitativního hlediska velmi málo pohyblivá.
3. Chmelovarem se celková povrchová aktivita vždy sníží. Při stejném varném postupu při celkové dávce chmele 200 g/hl anebo 400 g/hl studené mladiny, zjistíme povrchovou aktivitu mladiny vždy nižší než v původní sladinně téže stupňovitosti. Pro oba

Obr. 3. Katalytická bílkovinná reakce podílů z rozpěňovací analýzy piva

Kř. 1—z rozpěňovacího válce vypuštěné pivo do třetí minuty, 2—pivo vzniklé z pěny mezi třetí až desátou minutou, 3—pivo ze zbytkové pěny, 4—pivo původní. V Brdičkově kobaltité soluci bylo obsaženo 20/9 % vzorku. Od 0,8 V, 200 mV/absc., citl. 1 : 100.

případy jsou však naměřené hodnoty jen velmi málo odlišné. Zde se zřejmě vlivem denaturačních pochodů, za spoluúčasti chmelové třísliviny, povrchová aktivita snižuje větší měrou, než činí absolutní hodnota jejího zvýšení vlivem hořkých chmelových látek, vstupujících do roztoků.

4. Chmelovarem se obsah bílkovin A-frakce snižuje.
5. Kvasným procesem se zvýší absolutní hodnota B-frakce.

Je-li snížen obsah povrchově aktivních látek, typických pro slad, již v celkové surovině, snižuje se povrchová aktivita mladiny i piva. Tento jev pak souvisí s jakostí, popř. i pěnivostí výrobku.

Polarografické testy hotových pív

Je známo, že schopnost piva tvořit pěnu bývá někdy narušena vnějšími vlivy, např. jde-li o snížení stupně jeho nasycení kyslíčkem uhličitým. Často však jde i o nevhodné složení extraktu, jehož příčinou bývá změna složení surovin.

Použitím polarografie byly prošetřeny vlivy různých adsorpčních prostředků na celkovou povrchovou aktivitu piva [4, 5]. Výsledky těchto zkoušek ukázaly, že umělé stabilizační prostředky, použité v běžných provozních dávkách, změny povrchovou aktivitu jen velmi nepatrně.

Piva náchylná na sníženou pěnivost, a to zejména na sníženou stálost pěny, měla v polarografii obvykle vysoké kyslíkové maximum a nízký obsah bílkovinné A+B-frakce.

Často se uvádí, že špatně rozluštěný slad dává v pivě lepší pěnivost než slad dobře rozluštěný pro souvislost se zvýšeným obsahem gumovitých látek [6]. Avšak pokusy Kolbacha [7] ukázaly, že přidávek 15 % naklíčeného sladu prodloužil trvanlivost pěny jen o 5 vteřin. K tomu autor této práce ještě doplňuje, že dobře rozluštěné slady skýtají ve sladinnách vyšší obsah bílkovinné A+B-frakce než špatně rozluštěné slady.

Význam bílkovin pro tvorbu a stálost pěny lze si objasnit tímto pokusem:

Na obr. 3 a 4 jsou zhodnoceny bílkoviny obsažené v jednotlivých frakcích pěny z rozpěňovací analýzy piva podle [8] a polarograficky registrovány změny povrchové aktivity.

Pěna přeměněná v pivo mezi třetí až desátou mi-

Obr. 4. Hodnocení povrchové aktivity podílů z rozpěňovací analýzy piva

Kř. 1—z rozpěňovacího válce vypuštěné pivo do třetí minuty, 2—pivo vzniklé z pěny mezi třetí až desátou minutou, 3—pivo ze zbytkové pěny, 4—pivo původní. Potlačovací schopnost měřena v 0,002 N — K₂SO₄. Od 0 V, 200 mV/absc., citl. 1 : 40.

Obr. 5. Katalytická bílkovinná reakce a kyslíkové maximum lahvoých piv v 0,002 N-K₂SO₄

12° piva Kř. 1—standardní, 2—závod S, 3—závod S speciál. V Brdičkově soluci bylo obsaženo 20/9 % vzorku. Od 0,8 V, 200 mV/absc., citl. 1 : 100. Kyslíková maxima od 0 V, 200 mV/absc., citl. 1 : 40.

nutou se vyznačovala zvýšenou hodnotou katalytické bílkovinné reakce [tj. A+B-frakce] proti pivo vypuštěnému z rozpěňovacího válce do třetí minuty. Nejvyšší obsah bílkovin měla zbytková pěna, která přecházela v pivo již velmi nesnadno.

V souhlase s koncentrováním bílkovin rozpěňovací metodou byly i změny povrchové aktivity; tyto změny nelze ovšem přisoudit specificky jen bílkovinám, nýbrž i projevu ostatních pěnnotvorných látek. Zde mělo opět zvýšenou povrchovou aktivitu pivo, získané z pěny mezi třetí až desátou minutou a nejvyšší aktivitu pivo ze zbytkové pěny.

Vyhovující objem a stálost pěny měla piva, jejichž povrchová aktivita, měřená při použití kyslíkových maxim, nebyla snížena více než o 10 %, proti standardu stejné stupňovitosti. Byl-li při tomto snížení povrchové aktivity zjištěn celkový úbytek bílkovin 25 až 28 % a činil-li podíl B-frakce minimálně jednu čtvrtinu obsahu celkové bílkoviny, nebyly při nasycení piva CO₂ + 0,47 ± 0,03 % váh. pozorovány závady pěnivosti. Praktický význam tohoto poznatku je třeba vidět v tom, že snižujeme-li umělou cestou při výrobě obsah bílkovin, je zapotřebí se snažit zachovat metodicky celkovou povrchovou aktivitu. Polarograficky bylo dokázáno [5], že na povrchové aktivitě piva se účastní největší měrou látky srazitelné etanolem (dextriny, vyšší glycidy, dusíkaté látky).

Polarografické testy tří druhů 12° světlých piv ze stabilizačních zkoušek jsou zaznamenány na obr. 5. Třetí druh piva (obr. 5, křivka 3, 3a) se vyznačuje nízkým obsahem bílkovin A+B-frakce a vysokou hodnotu kyslíkového maxima. Toto nestandardní pivo nevytvořilo v rozpěňovací analýze dostatečné množství pěny, přestože zde byl dostatečný stupeň nasycení kyslíkem uhlíčitým.

Standardní pivo Plzeňský Prazdroj se vyznačuje vždy nejvyšším obsahem povrchově aktivních látek, o čemž se lze přesvědčit polarografickou analýzou. U nestandardních piv byly shledány obvykle nízké hodnoty povrchové aktivity.

Na obr. 6 jsou zaznamenány výsledky, z nichž jsou patrné změny povrchové aktivity piv z pokusných várek, kterými byl sledován vliv složení surovin při stejném technologickém postupu.

Snížení povrchové aktivity u nestandardních piv bylo zřejmé a jednotlivé druhy se v povrchové akti-

Obr. 6. Potlačovací schopnost 12° lahvoých piv v 0,002 N-K₂SO₄

Piva byla vyrobena s použitím kř. 1—11 % sacharózy a 5 % rýže, 2—11 % sacharózy a 9 % rýže, 3—16 % rýže, 4—standardní pivo srovnávací. Od 0 V, 200 mV/absc., citl. 1 : 40.

vitě lišily. Pivo vyrobené stejným technologickým postupem s použitím náhrady sladu 11 % sacharózy a 9 % rýže mělo nižší povrchovou aktivitu než pivo vyrobené s použitím 11 % sacharózy a 6 % rýže a než s použitím 16 % rýže bez přísady sacharózy. Z nestandardních piv mělo tudíž optimální aktivitu pivo registrované křivkou 3 (obr. 6), tj. pivo vyrobené s 16 % rýže bez přísady sacharózy.

V současné době se v pivovarství sledují, ke zvýšení stability a urychlení zrání piva, účinky některých speciálních druhů gelu kyseliny křemičité [9, 10, 11]. Raible [11] předpokládá, že různé gely jsou schopny buď vázat bílkoviny stejného druhu a k tomu z části ještě jiné látky, např. polyfenoly, anebo působí na různé druhy bílkovin.

Polarograficky je možno dokázat, že křemičitý gel zahraniční výroby [12] účinkuje specificky na A-frakci, což vyplývá ze sledování A+B-frakce (obr. 7) a B-frakce (obr. 8). Zatímco zvyšováním dávky gelu obsah bílkovin A+B-frakce se snižuje, obsah B-frakce se prakticky nemění.

Využití poznatků v praxi

Speciálními analytickými metodami dovoluje použití polarografie v exportních pivovarech objektivně sledovat kvantitativní změny bílkovin, a jak dokazuje práce, i změny jejich frakcí. Poprvé jsou také dokumentovány poznatky, získané objektivním studiem povrchové aktivity během výroby.

Povrchová aktivita exportních piv stejné stupňovitosti a různé provenience se obvykle značně liší.

Obr. 7. Účinek speciálního druhu gelu kys. křemičité na A+B-frakci bílkovin 12° piva v Brdičkově kobaltité soluci
Přidáno: kř. 1—0 g, 2—0,25 g, 3—0,50 g, 4—0,75 g gelu na 50 ml. Ve výsledném objemu bylo 6,5 % vzorku. Od 0,8 V, 200 mV/absc., citl. 1 : 50.

Obr. 8. Účinek speciálního druhu gelu kys. křemičité na B-frazi bílkovin 12° piva v Brdičkově kobaltité soluci
Přidáno: kf. 1—0 g, 2—0,25 g, 3—0,50 g, 4—0,75 g gelu na 50 ml. Ve výsledném objemu bylo 20/9 % upraveného vzorku ($\frac{6,5}{9}$ % pův. vzorku). Od 0,8 V, 200 mV/absc., citl. 1 : 50.

Vliv složení surovin se v ní význačně odráží. Ve srovnání s jinými druhy pív téže stupňovitosti, standardní pivo Plzeňský Prazdroj potlačuje kyslíkové maximum nejvíce, což odpovídá povaze piva vyrobeného z látek typických pro slad. Jestliže se u světých pív stejné stupňovitosti zjistí podstatné snížení povrchové aktivity, pak jde o piva nestandardní.

Většina druhů zahraničních exportních pív nejví v polarografických testech normální hodnoty; tak např. mají velmi nízkou hodnotu katalytické bílkovinné reakce a kromě toho proti plzeňskému standardu zvyšují výšku kyslíkového maxima až o 40 %. Piva toho druhu skýtají v rozpěňovací analýze obvykle pěnu nestabilní i při zvýšeném obsahu CO₂. Polarograficky bylo zjištěno, že obsah bílkovinné A-fraze může být snížen jen do určité míry, aby nebyla narušena stabilita pěny.

Polarografické hodnocení bílkovin v mladíně i v pivě je dostatečně rychlé a přesné. Podstatnou

součástí přímé Brdičkovy reakce jsou vždy bílkoviny A-fraze, protože B-fraze představuje v absolutní hodnotě vždy jen menší podíl.

Souhrn

Použitím polarografie byly hodnoceny změny koloidního stavu při výrobě piva. V práci byla věnována pozornost hlavně sledování významu povrchové aktivity sladů, mladín a pív a kvantitativního pohybu bílkovin při použití Brdičkovy polarografické reakce.

V pivovarství bylo poprvé využito polarografických kyslíkových maxim, jejichž změny výšek vedou ke zjištění povrchové aktivity. Bílkoviny A+B a B-fraze (Lundin) byly hodnoceny katalytickou Brdičkovou reakcí.

V hodnotách kyslíkových maxim se citlivě projevil úbytek látek typických pro slad, způsobený změnami ve složení surovin. Piva náchylná na sníženou stálost pěny měla v polarografii obvykle zvýšené kyslíkové maximum a nízký obsah bílkovinné A-fraze. B-fraze se během výroby mění jen málo.

Literatura

- [1] Heyrovský J., Kůta J.: Základy polarografie. ČSAV, Praha 1962.
- [2] Heyrovský J., Babička J.: Collection 2, 370 (1930).
- [3] Březina M., Zuman P.: Die Polarographie in der Medizin, Biochemie und Pharmazie. Lipsko 1956
- [4] Hummel J.: Kvasný průmysl 7, 145 (1961).
- [5] Hummel J.: Objektívni hodnocení účinku surogace a stabilizace na základě studia Brdičkovy reakce a adsorptivnosti piva; disertace, VŠCHT, Praha 1962.
- [6] Leberle H.: Die Technologie der Malzbereitung I, Stuttgart 1952.
- [7] Kolbach P.: Die Brauerei 11, 658 (1957).
- [8] Hummel J.: Průmysl potravin 3, 323 (1952).
- [9] Raible K.: Brauwelt 101, 938 (1961).
- [10] Raible K.: Brauwissenschaft 14, 263 (1961).
- [11] Raible K.: Monatschrift f. Brauerei 14, 80 (1961).
- [12] Raible K.: Brauwelt 102, 384 (1962)

Došlo do redakce 26. 1. 1963.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ИСХОДНОГО СЫРЬЯ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТНУЮ АКТИВНОСТЬ И ПЕНООБРАЗУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ ПИВА

В статье рассматриваются результаты изучения поверхностной активности сладкого сусла, сусла и пива и количественных изменений в них белковых веществ. При исследовательских работах применялась полярографическая реакция Брдижки и в первый раз вообще использовался метод полярографических кислородных максимумов, изменения которых отражают степень поверхностной активности. Белковые вещества фракций A+B и B (Лундин) оценивались по результатам каталитической реакции Брдижки. Пиво, обнаруживающее склонность к малой стойкости пены, отличается при полярографическом анализе повышенным кислородным максимумом и незначительным содержанием белковых веществ фракции A.

Einfluss der Zusammensetzung der Rohstoffe und des technologischen Verfahrens auf die oberflächenaktivität und Schaumhaltigkeit des Bieres

Bei Anwendung der polarographischen Reaktion nach Brdička wurde die Oberflächenaktivität der ungehopften und gehopften Würzen, des Bieres und die quantitativen Veränderungen der Eiweißstoffe verfolgt. Zum erstenmal wurden die polarographischen Sauerstoffmaxima benutzt, deren Höheänderungen zur Feststellung der Oberflächenaktivität führen. Die Eiweißstoffe der A+B und B-Fraktion (nach Lundin) wurden mittels der katalytischen Reaktion nach Brdička bewertet. Die Biere, die eine Neigung zu verminderter Haltbarkeit des Schaumes aufwiesen, zeigten bei der polarographischen Analyse überwiegend erhöhte Sauerstoffmaxima und einen niedrigen A-Eiweißfraktion-Gehalt.

EFFECT OF BREWING TECHNOLOGY AND COMPOSITION OF INGREDIENTS UPON THE SUPERFICIAL ACTIVITY AND FOAMING PROPERTIES OF BEER

Brdička's polarographic reaction has been used to study superficial activity of sweet wort, wort and beer as well as quantitative changes in albumins. It is the first case, in which the polarographic method of oxygen maxima has been applied for determining the character of superficial activity there being established interdependence between the two phenomena. Brdička's catalytic reaction has been employed for determining albumins of A+B and B-fractions (Lundin). Beer with insufficient stability of foam has consistantly higher oxygen maximum and low porportion of albumins of A-fraction.