

Redukce obsahu anthokyanogenů formaldehydem při výrobě piva

VERA TRBLJANIČ, vedoucí laboratoře pivovaru v Záhřebu

663.41 : 543
547.281.1

Pro pivovarského pracovníka patří dnes k nejdůležitějším problémům zabránit nebiologickým zákalům, které se tvoří v pivě chladem a zejména při skladování působením oxidace. Podle dnešních názorů spočívá náchylnost k zákalům piva na více nebo méně reversibilní rovnováze mezi polypeptidy a tříslovinami. K tomu přistupují úkazy oxidace a katalytické působení kovů.

Mc Farlane a jeho spolupracovníci [1], právě tak jako Bengough a Harris [2] uvedli zprávu o přítomnosti tříslovin v zácalech piva. Od té doby byl vydán značný objem literatury o souvislosti těchto sloučenin s tvorbou zákalů a též o různých postupech na zmírnění jejich nežádoucích jevů.

Na základě těchto četných zveřejnění přikláníme se dnes identifikovat tříslovinné komponenty s anthokyanogeny jako odpovědné za sklon k tvorbě zákalů. Anthokyanogeny jsou skupinou bezbarvých sloučenin, které vytvářejí při zahřívání ve zředěných kyselinách načervenalé fialové pigmenty. Tato chemická vlastnost slouží také k analytickému důkazu těchto látek.

Mc. Farlane [1] ukázal, že tyto pigmenty obsahují anthokyanidin — kyanidin a delfidin, kteréžto látky propůjčují barvu mnoha plodům a květům.

Je mnoho příznaků o souvislosti mezi náchylností k zákalům a obsahem anthokyanogenů v pivě.

Harris a Rickets [3] shledali, že piva přefiltrovaná na nylonu 66, který působí na anthokyanogeny silně absorpčně, zůstala déle čistá než piva neupravená. Dále uvádí výsledky s úpravou piva pomocí přípravků Agent AT 437 a polyvinylpyrrolidonu.

Kipphan a Birnbaum [4] uvádějí, že měla dobré výsledky bílkovinná stabilizace piva filtračními deskami Enzinger, které obsahují polyvinylpyrrolidon, s vlastností poutat třísloviny.

Vancraenenbrock a Lontie [5] použili k adsorpci anthokyanogenů v pivě přírodních bílkovin — keratinu, zeinu, kaseinu a obdrželi piva se zlepšenou fyzikálně chemickou trvanlivostí.

Schneider [6] uvádí, že enzymatické odbourání anthokyanogenů v pivě zvýšilo jeho stabilitu.

Bylo pozorováno, že stabilita piva je nevýhodně zkracována stupňovanými přídávky chmele, ze kterého pochází díl anthokyanogenů obsažených v pivě. Převážné množství anthokyanogenů piva pochází ze sladu a bylo dosaženo velké stability piva, když bylo použito sladů zbavených anthokyanogenů. Mimořádně je ječmen jediný mezi známým obilím jako kukuřicí, ovšem, žitem a pšenicí, který obsahuje anthokyanogeny. Podle údajů v literatuře byl vypěstován v SSSR druh ječmene, který neobsahoval anthokyanogeny.

Provozní opatření proti tvorbě zákalů spočívají dnes na ošetření piva. Zdá se žádoucí hledat ještě

cesty, které by event. jednodušším způsobem umožnily odstranění anthokyanogenů v dřívějším stadiu výroby piva.

Mnoho badatelů se zabývalo problémem odstranění anthokyanogenů při sladování, není mi však známa metoda, které by se používalo v praxi. Snad Macay a Stowell [7] učinili krok blíže ke konečnému cíli, neboť s úspěchem použili formaldehydu ke snížení obsahu anthokyanogenů v mladině a znatelně tím zlepšili fyzikálně chemickou trvanlivost piva.

Předkládaná práce se zabývá v provozním měřítku zkouškami s použitím formaldehydu ke zlepšení stability piva, a tím lze potvrdit výsledky Maceye a Stowella.

Materiál a metody

Použitý slad, kukuřičná krupice a chmel byly běžné provozní jakosti. Chmel pocházel z „Hme-zadu“ Žalec a formaldehyd (40%) z továrny „Chromos“ v Záhřebu.

Varní voda vykazovala celkovou tvrdost 727,0 mg CaCO_3/l , přitom tvrdost přechodná činila 409,9 mg CaCO_3/l a stálá 317,1 mg CaCO_3/l . Před použitím byla voda změkčena hydroxidem vápenatým.

Mladiny byly zakvašeny várečnými (*Sacharomyces carlsbergensis*) kmen B.

Pro obvyklý dvourmutový varní postup se použilo sypání o skladbě 4000 kg sladového šrotu a 2000 kg kukuřičné krupice. Na počátku rmutovacího procesu byla přidána potřebná dávka formaldehydu (2,5 l; 3,5 l). Po vyčerpání prvního rmutu byla teplota na kádi 61 °C, po vyčerpání druhého rmutu 75 °C. Po scezování byl dávkován chmel 56 kg. Celá várka trvala 11 hodin.

Mladiny byly za horka odstředěny a zchlazeny na deskovém chladiči na teplotu 5 °C.

Desetidenní kvašení probíhalo při teplotách 5,5 až 8 °C. Při zakvašení bylo použito 0,75 l hustých várečných na 1 hl mladiny.

Po 60denním dokvašování při teplotě 1 až 3 °C byla piva filtrována s použitím odstředivek a masového filtru. Stáčelo se do lahví. Původní stupňovitost byla zjištěna refraktometrem Zeiss Jena.

Koagulovatelný dusík byl určen metodou podle Kolbacha a Wilharma [8].

Bílkovinné frakce byly určeny metodou podle Lundina [9].

Obsah anthokyanogenů byl určen metodou podle Rickettse a Harrise [10] a optická hustota spektrofotometrem „Spekol“ fy Zeiss.

Formaldehyd byl určen metodou podle Granta [12], modifikovanou Maceyem a Stowelllem [7].

Pracovní postup:

250 ml piva bylo destilováno a 200 ml destilátu

bylo jímáno v odměrném válci. Zbytek po destilaci a destilát byly doplněny destilovanou vodou na 250 ml. Zbytek po destilaci byl redestilován a toto bylo tak dlouho opakováno, až již nebylo možno zjistit v destilátu přítomnost formaldehydu. 4 ml činidla A byly se 4 ml destilátu vloženy do vodní lázně a 30 min zahřívány při teplotě varu. Po vychlazení byla naměřena optická hustota 570 mμ ve srovnání se slepou zkouškou, při které byla použita čistá voda za stejných podmínek jako u destilátu.

Byla sestavena kalibrační křivka s roztoky počínaje čistým formaldehydem s 0,2; 0,4 ... 1,5 mg/l. Výsledky byly vyjádřeny na formaldehyd.

Příprava činidla A:

5 g kyseliny chromotropové se rozpustí v 100 ml dest. vody a uchovává v ledničce. 2 ml tohoto roztoku s 98 ml koncentrované kyseliny sírové se vychladí. Roztok k použití se připraví čerstvý.

Výsledky a diskuze

Při pokusech s použitím formaldehydu ke snížení obsahu anthokyanogenů v mladině a pivě byla přidána požadovaná dávka formaldehydu (2,5 l; 3,5 l) na počátku rmutovacího procesu, neboť Macey a Stowell [7] zjistili při laboratorních zkouškách, že nejúčinnějšího snížení anthokyanogenů přidávkou formaldehydu dosáhneme, přidá-li se do vody pro vystírku; účinnost klesá, čím později se přidá formaldehyd.

Dávka formaldehydu byla počítána na slad, neboť jak je známo, kukuřice nemá anthokyanogeny.

Při zkušebních várkách byly doby zcukření a scenzování stejné, jako při várkách srovnávacích. Kvašení se přidávkou formaldehydu nezpomalilo.

Analytická data zkoušených piv jsou uvedena v tabulce 1.

Původní stupňovitost, barva a pH měly jen nepatrné rozdíly.

Nebyl pozorován úbytek celkově rozpustného dusíku a frakce A a C (jak tomu bylo při laboratorních zkouškách u Maceye, což bylo údajně podmíněno použitím nerovnoměrně složeného sladového šrotu).

Obsah anthokyanogenů v pivě klesal při stoupačnické dávce formaldehydu (údaje Spekol 0,2; 0,17).

Tabulka 1

Přídavek formaldehydu při rmutování mg/kg sladu	Zkouška 1	Zkouška 2	Neupravené
	250	350	—
Pův. stupňovitost °S	12,2	12,1	12,0
Barva jednotek EBC	4,5	4,5	4,4
mg koagul. dusíku ve 100 cm ³ piva	0,80	0,80	
mg celkového dusíku ve 100 cm ³ piva	56,7	59,0	
Frakce A v % z celk. dusíku	18,24	16,97	
Frakce B v % z celk. dusíku	18,77	13,77	
Frakce C v % z celk. dusíku	62,99	69,26	
Obsah anthokyanogenů v pivě (údaje Spekol)	0,2	0,17	0,36

Tabulka 2

Výsledek testování zkoušeného piva

	Přídavek formaldehydu při rmutování mg/kg sladu		
	250	350	—
Stabilita bílkovin EBC jednotek zákalu			
24 h při 60 °C a			
24 h při 0 °C	4,0	0,6	6
24 h při 60 °C a			
24 h při 0 °C	5,5	1,4	—

Macey a Stowell [7] předpokládají, že formaldehyd vyvolává reakci mezi mladinou a vysokomolekulárními bílkovinami, a tím se vytvářejí nerozpustné komplexy, které vypadnou při rmutování a zůstanou v mlátě. Domnívají se, že vysokomolekulární bílkoviny jsou při rmutování částečně odbourány a proto je přídavek formaldehydu po rmutování méně účinný.

Zkoušená piva byla podrobena testování, jehož výsledky jsou v tabulce 2.

Lepších výsledků se dosáhlo (T 2/60 °C EBC jednotek zákalu 1,4) při dávce formaldehydu 350 mg v 1 kg sladu.

V tabulce 3 jsou sestaveny výsledky stupňů zákalu zkoušených piv v několikaměsíčním sledování při 15 °C. Zkoušená piva vykazala podstatné zvýšení nebiologické trvanlivosti.

Zkoušené pivo s přídávkou 350 mg formaldehydu na 1 kg sladu bylo čisté ještě po 10 měsících. S přídávkou 250 mg mělo po 10 měsících slabý zákal.

V tabulce 4 je vykázan zůstatek formaldehydu v pivě.

Pivo upravené dávkou 250 mg formaldehydu na 1 kg sladu vykazalo stejný zůstatek formaldehydu jako pivo neupravené. U piva s dávkou 350 mg for-

Tabulka 3

Stupeň zákalu zkoušených piv

Čas (měsíců) po stočení	Hodnoty zákalu (jed. EBC) s přídávkou formaldehydu při rmutování mg/kg sladu	
	250	350
0	0,5	0,5
4	0,5	0,5
5	0,5	0,5
6	0,5	0,6
7	1,0	0,6
10	2,3	0,6

Tabulka 4

Zůstatek formaldehydu v pivě

	Dávka formaldehydu při rmutování mg/kg sladu		
	250	350	—
Množství formaldehydu mg/l	0,2	0,3	0,2

maldehydu v 1 kg sladu bylo možno pozorovat nepatrné zvýšení zbytku formaldehydu.

Při laboratorním pokusu s použitím dávky 500 mg formaldehydu nalezl Macey a Stowell [7] v pivě zůstatek formaldehydu 1,5 mg/l.

Předběžné zkoušky stabilizace piva formaldehydem při rmutování ukázaly, že výsledná piva prokázala podstatné zvýšení nebiologické trvanlivosti. Stabilizace tímto způsobem by byla velmi jednoduchá a byla by spojena s nepatrnými náklady.

V našem pivovaru byly prováděny četné zkoušky jak s dováženými, tak i tuzemskými stabilizačními prostředky. Byly vyzkoušeny různé adsorpční stabilizační přípravky, jako tanin a bentonit, z různých tuzemských továren, aby bylo možno určit, který z nich by byl nejvhodnější pro stabilizaci, a to pokud možno aby nemusilo být použito přípravků z dovozu.

СНИЖЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АНТОЦИАНОГЕНОВ В ПИВЕ С ПОМОЩЬЮ ФОРМАЛЬДЕГИДА

В статье приводятся результаты экспериментального изучения возможности снижения содержания антоцианогенов в пиве. При затирании в затор, приготавливаемый из солода и кукурузной крупы, добавлялся формальдегид в количестве 250 мг и 350 мг на 1 кг солода. Стабилизация сусла формальдегидом повысила коллоидную стойкость. Было установлено, что стабилизация добавкой формальдегида дает из всех применяемых в Чехословакии препаратов лучшие результаты.

REDUKTION DES ANTHOZYANO- GENGEHALTES DURCH FORMALDE- HYD BEI DER BIERERZEUGUNG

Es wird eine zusammenfassende Übersicht über die bisherigen Ergebnisse mit der Herabsetzung des Anthozyanogengehaltes in Bier gegeben. Die Autorin hat in eigenen Versuchen den Anthozyanogengehalt durch Formaldehyddosen von 250 mg/kg Malz und 350 mg/kg Malz beim Maischen korrigiert. Das Bier wurde aus Malz und Maisgries gebraut. Die Formaldehyd-Stabilisierung führte zu einer wesentlichen Erhöhung der kolloidalen Stabilität. Von den inländischen Stabilisierungsmitteln wies bisher die Formaldehydapplikation die besten Ergebnisse auf.

REDUCING THE CONTENT OF ANTHOCYANOGENS IN BEER WITH FORMALDEHYDE

Small quantities of formaldehyde, viz. 250 mg or 350 mg per 1 kg of malt were added to wort to reduce the content of anthocyanogens in beer. The wort used for experiments was prepared from malt and crushed maize. Formaldehyde improves the colloidal stability of final product. Of all the chemicals used in Czechoslovakia for stabilization formaldehyde is the most effective.



Stabilizace piva přidavkem formaldehydu (vyráběného v tuzemsku) měla až dosud z tuzemských stabilizačních přípravků nejlepší výsledky.

Literatura

- [1] McFarlane, W. D. - Wye, E. - Grant, H.: Proc. Eur. Brew. Conv., Baden-Baden 1955, S 298.
- [2] Bengough, W. I. - Harris, G.: „J. Inst. Brew.“, **61**, 1955: 134.
- [3] Harris, G. - Ricketts, R. W.: „J. Inst. Brew.“, **65**, 1959: 252.
- [4] Kipphan, H. - Birnbaum, R.: „Monatschrift f. Brauerei“, **17**, 1934: 251—255.
- [5] Vancraenenbroeck, R. - Lontie, R.: „Brass. Malt. Belg.“, **15**, 1965: 63—68.
- [6] Schneider, H. J.: Proc. Diom Jubille Conv. M. B. A. A. okt. 2—9.
- [7] Macey, A. - Stowell, K. C. - White, T. B.: „J. Inst. Brew.“, **72**, 1966: 29.
- [8] Kolbach, P. - Wilharm, G.: „Wochenschrift f. Brauerei“, **51**, 1943: 57.
- [9] Pawlowski - Schild: Die Brautechnischen Untersuchungsmethoden Nürnberg 1962, 174.
- [10] Harris, G. - Ricketts, R. W.: „J. Inst. Brew.“, **65**, 1959: 256.
- [11] Schild, E. - Weyh, H. - Zürcher, Ch.: „Brauwissenschaft“, **17**, 1954: 289—294.
- [12] Grant, W.: „Analyt. chem.“, **20**, 1948: 267.