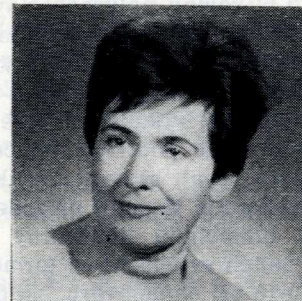


## Technologie varního postupu ve vztahu k jakosti piva

Ing. GABRIELA BASAŘOVÁ, CSc. — Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, Praha

663.444.3  
663.41



Varní postupy jsou v zásadě doposud značně empirické. Jsou známy fyzikálně chemické podmínky (teploty, prodlévky, pH) pro rychlost tvorby extraktu, ale o vlivu fyzikálně chemických faktorů na kvalitu extraktu není doposud zcela jasno. Tak např. některé zahraniční pivovary využívají skutečnosti, že snížením pH rmutů, které je obvykle v rozmezí 5,6 až 6,1, tzn. něco nad pH optimem pro enzymové pochody při rmutování, dosahují urychleného tvoření extraktu. Dosud však nebyla plně zodpovězena otázka optimálního pH při rmutování. Touto problematikou se např. zabýval Kolbach [2].

### Štěpení škrobu a tvorba sacharidů při rmutování a vaření mladiny

Složení extraktu mladiny a tím i další průběh technologie piva závisí na postupu enzymového štěpení v první řadě škrobu. Rozpuštění a štěpení sladového zrna není samostatný proces. Spolupůsobí dílčí procesy mechanické, chemické a především enzymové.

Samotný slad je bohatý na sacharidy, které vznikají štěpením škrobu při sladování. Hlavní podíl asi 50 % sacharidů sladu tvoří sacharóza, která vzniká při klíčení aktivní syntézou a tím se vysvětluje i značný podíl v zrně obsažené glukózy a fruktózy [3].

Produkty štěpení škrobu, jako oligosacharidy, maltotetraóza, maltotrióza a maltóza se ve sladu vyskytují jen v nepatrném množství.

Při rmutování nastává v podstatě

- rozplavení a nabobtnání škrobového zrna,
- zmazovatění škrobu,
- vlastní enzymové štěpení.

Původně nerozpustný sladový škrob se vyskytuje tedy na konci rmutovacího procesu ve formě rozpustné ve vodě, ale jen částečně zkvasitelné, částečně těžko zkvasitelné a částečně v nezskvasitelné podobě.

Sledovali jsme u řady sladových várek s dvou-rmutovým varním postupem hrubé rozdělení látek extraktu podle molekulových hmot. Odebrané vzorky jsme lyofilizovali za standardních podmínek, určili sušinu a dále jsme část sušiny dialyzovali opět za standardních podmínek. Výsledky jsou v tabulce 1.

Tabulka 1

Vzorek	pH	Lyofilizovaná sušina g/100 g vzorku	Dialyzovaná sušina g/100 g vzorku	Dialyzovaná sušina g/100 g sušiny
Vystírka	5,75	10,57	0,1215	1,15
I. rmut	5,55	15,12	1,0735	7,1
II. rmut	5,55	15,99	0,9595	6,0
Předek	5,55	13,91	0,5564	4,0
Horká mladina	5,22	11,67	0,5835	5,0
Studená mladina	5,48	11,90	0,5930	5,0
Pivo	4,4	4,9	0,2156	4,9

Z tabulky 1 vyplývá, že s postupujícími periodami varního procesu se roztok obohacuje rozpuštěnými extraktivními látkami. Vycházíme-li z předpokladu, že dialýzou se oddělí ze sušiny látky s nižší molekulovou hmotností než 10 000, lze z výsledků tabulky 1 udělat tyto závěry:

- hlavní podíl nedialyzovatelných látek sušiny přechází do roztoku v prvním rmutu,
- vlivem koagulace a pokračujícího enzymového štěpení (tyto pochody probíhají současně) v druhém rmutu nedialyzovatelné látky sušiny poklesnou,
- v obsahu nedialyzovatelné sušiny sladiny, mladiny a piva jsou minimální rozdíly. U mladiny zvyšují hodnoty komplexy chmelových látek, které se rozpouštějí během chmelovaru,
- hlavní podíl extraktu piva tvoří látky nezskvasitelné a těžko zkvasitelné. Jak je patrné z tabulky 1, pouze malý podíl sušiny — 4,9 % připadá na látky s molekulovou hmotností vyšší než 10 000. Celkově jsou nezskvasitelné a těžko zkvasitelné látky zod-



povědné za chlebnatost, viskozitu piva a tím i pěnovost piva a schopnost vázat kyslíčník uhlíčitý. Viskozita piva se zvýší tím více, čím méně jsou rozštěpeny dextriny.

V naší dřívější práci [4, 5], ve které jsme hodnotili bílkoviny, polysacharidy a hořké látky na Sephadexových kolonách podle molekulové hmotnosti jsme zjistili, že složení nedialyzovatelných podílů sušiny (tzn. látek s molekulovou hmotností nad 10 000) je v sladidně, mladidně a pivě rozdílné. V sladidně připadá větší podíl na sloučeniny bílkovinné povahy, které dávají barevnou reakci s Folinovým činidlem. V mladidně je podíl připadající na vysokomolekulární bílkovinné sloučeniny poněkud nižší vzhledem k jejich vyloučení ve formě tříslobílkovinných komplexů při chmelovaru. Na druhé straně je však v porovnání se sladinou zaznamenán v mladidně a pivě značný vzestup na křivce absorbance při 280 nm v oblasti sloučenin s molekulovou hmotností okolo 10 000, způsobený uplatněním hořkých látek v roztoku během chmelovaru.

Hydrolytické štěpení škrobu v dextriny, maltózu a jiné sacharidy probíhá při rmutování výlučně působením komplexu amyláz, které vznikají hlavně při klíčení v ječmenu a aktivují se podle koncentrace a podle průběhu zcukření při rmutování.

Enzym  $\beta$ -amyláza odštěpuje z amylopektinu  $\beta$ -maltózu, což se projeví při jódové zkoušce velmi pomalou změnou zabarvení. Tento enzym je citlivý na vyšší teploty a snáší nižší hodnoty pH.  $\alpha$ -amyláza štěpí škrob uvnitř škrobového zrna za vzniku rozvětvených dextrinů, což se projeví zmizením reakce s jódem a snížením viskozity.  $\alpha$ -amyláza způsobuje tedy tzv. ztekucení škrobu, je odolná proti vyšším teplotám, působí prakticky až do prvních okamžiků varu, ale je citlivá na nízké pH.

Na základě špatné relace změn jódové reakce rmutů, sladiny a mladiny se skutečným obsahem cukrů doporučil Kolbach (loc. cit. 2) kontrolovat tvoření cukrů zdánlivým stupněm konečného prokvašení a postup zcukření starým způsobem jódovou reakcí.

Z výsledků novějších studií vyplývá (l. c. 3), že na počátku rmutování a při 50 °C působí pouze  $\beta$ -amyláza, optimum aktivity tohoto enzymu je při 63 °C a zpomaluje se až do 70 °C. Působení  $\alpha$ -amylázy začíná od 63 °C, je maximální při 72 °C a zmenšuje se při vyšší teplotě. Působení tzv. limitní dextrinázy je optimální mezi 50 až 63 °C a vysvětluje jím uvolnění většího množství glukózy. Podle prací Descrouseauxové (l. c. 3) je složení sacharidů ve rmutech definitivně určeno na konci určitých prodlev:

a) množství maltózy a glukózy je prakticky stanoveno na konci prodlevy 63 °C,

b) nad touto teplotou se tvoří hlavně glukózany (dextriny) nerozpustné v alkoholu. Vytváření dextrinů nerozpustných v alkoholu je provázáno doposud nevysvětlitelným poklesem obsahu sacharidů rozpustných v alkoholu.

c) dextriny rozpustné v alkoholu se tvoří hlavně při scezování, kdy se obnovuje činnost  $\alpha$ -amylázy,

d) sacharóza a fruktóza se objevují v roztoku stále při vaření mladiny obvykle ve směru vzájemně opačném, aniž by bylo možno tyto variace nějak interpretovat. Pro vysvětlení snížení obsahu sacharózy během určitých etap se počítá s chemickou nebo enzymovou hydrolýzou, a to s resyntézou cukru při 70 °C a štěpením při 80 °C,

e) při chmelovaru se ve vodě rozpustné cukry prakticky nemění, zvyšuje se podíl dextrinů rozpustných v alkoholu.

Tyto závěry jsme aplikovali při hodnocení dvou-rmutového varního postupu s rozdílnými teplotami vystřek. V tabulkách 2 a 3 je zaznamenán rozdíl mezi jednotlivými vzorky při rmutování a vaření, a to v hodnotách redukujících látek vyjádřených v g maltózy na 100 g sušiny, v g bílkovin na 100 g sušiny a v % bezbílkovinného extraktu.

Tabulka 2

Vystírka 18 °C

Vzorek	pH	Lyofilizovaná sušina g/100 g vzorku	Redukující látky (maltóza) g/100 g sušiny	g N/100 g sušiny	g bílkovin/100 g sušiny	% bezbílkovinného extraktu v sušině
Vystírka 18 °C	6,17	2,92	46,67	2,517	15,73	84,27
I. rmut	5,72	14,82	67,88	0,708	4,42	95,58
II. rmut	5,65	19,72	62,01	0,667	4,168	95,83
Předek	5,68	17,14	62,64	0,680	4,25	95,75
Horká mladina	5,30	12,38	63,57	0,656	4,10	95,90
Studená mladina	5,27	12,49	63,25	0,642	4,01	95,99
Pivo	4,4	5,66	21,37	1,046	6,53	93,47

U várky se studenou vystírkou 18 °C je na počátku rmutování pomalá aktivace komplexu amyláz, projevující se nízkým obsahem redukujících látek (maltózy) a bezbílkovinného extraktu na 100 g sušiny. V prvním rmutu vzhledem k pomalému vzestupu teploty uplatní se především  $\beta$ -amyláza a extrakt se obohatí redukujícími látkami. Maximální aktivace  $\alpha$ -amylázy nastala v druhém rmutu. Ve složení extraktu v porovnání s prvním rmutem klesl podíl redukujících cukrů vlivem uvolňování dextrinů do roztoku při neustálém růstu bezbílkovinného extraktu (vzorky rmutů se odebíraly v kotli při varu rmutu).

U várky s teplou vystírkou 62 °C, tzn. s nástupem při optimální teplotě pro působení  $\beta$ -amylázy nastává hned na počátku rmutování značné uvolňování



redukujících cukrů do roztoku. V prvním rmutu várky s teplou vystírkou uplatní se již i silně činnost  $\alpha$ -amylázy a vzhledem k intenzivnímu přírůstku dextrinů klesne podíl redukujících látek (vyjádřeno na 100 g sušiny).

Tabulka 3

Vzorek	pH	Lyofilizovaná sušina g/100 g vzorku	Redukující látky (maltóza) g/100 g sušiny	g N/100 g sušiny	g bílkovin/100 g sušiny	% bezbílkovinného extraktu v sušině
Vystírka 62 °C	5,56	11,42	70,31	0,776	4 85	95,15
I. rmut	5,40	17,17	56,14	0,562	3,51	96,49
II. rmut	5,30	18,79	60,13	0,612	3,82	96,18
Předeck	5,30	16,51	61,47	0,639	3,99	96,01
Horká mladina	5,23	12,41	60,91	0,601	3,75	93,25
Studená mladina	5,17	12,49	61,16	0,582	3,63	96,37
Pivo	4,4	5,48	21,89	0,942	5,83	94,17

Sladiny obou várek mají složení sacharidických složek v extraktu vyrovnané a v mladinách se redukující látky a dextriny prakticky nemění. Také v hotových pivech hodnoty zbytkových redukujících látek (maltózy) jsou prakticky u obou várek vyrovnané. U diskutovaných modelových pokusů jsme volili varní postup tak, aby teplota ve vystírací kádi po vrácení prvního rmutu, tzn. výchozí teplota pro druhý rmut, byla v obou případech stejná. Várky se lišily dobou zahřívání prvního rmutu a objemem rmutu. Při studené vystírce celková doba vyhřívání prvního rmutu do varu byla 55 minut u rychlého prvního rmutu s teplou vystírkou byla pouze 24 minut. Tento rozdíl je jednou z příčin odlišné koncentrace vodíkových iontů rmutu obou várek, a to ve smyslu příznivějších hodnot u teplé vystírky.

Dá se předpokládat, že při rozdílných teplotách vystírek a vyrovnaní celkové doby vyhřívání prvního rmutu by prodloužení prodlev u první vystírky mělo značný vliv na složení extraktu, a to ve směru zvýšení sacharidických složek v roztoku.

Malý vzestup absolutního nárůstu redukujících látek v sušině po dosažení určitých teplot v prvním a druhém rmutu a minimální přírůstek po celý zbytek varního postupu si vysvětlujeme pozvolným snižováním účinnosti komplexu amyláz. Například Schuster (l. c. 1) u třímratového postupu uvádí tyto vztahy:

rmutování při 35 °C = 100 (účinnosti amyláz — hodnota podle Richta)

rmutování při 52,5 °C = 61,1 (ztráta 38,9 %),

rmutování při 62,5 °C = 26,8 (ztráta 73,2 %),

scezování při 75,0 °C = 70,3 (ztráta 92,7 %).

Z našich pokusů vyplynulo, že rychlý nástup  $\beta$ -amylázy u teplé vystírky je účinnější pro konečné obohacení extraktu redukujícími látkami (maltózou) než pomalý nástup teplot při zachování plné koncentrace amyláz u studené vystírky.

Na závěr kapitoly o štěpení škrobu lze shrnout základní zásady pro optimální složení sacharidů v mladině takto:

a) za určitou dobu rmutování se utvoří o to více cukrů a dextrinů, čím je větší koncentrace amyláz jako komplexu na počátku varního postupu ve rmutu a čím lepší naleznou podmínky ve rmutu pro své působení,

b) štěpení probíhá o to rychleji a dokonaleji, čím je škrob lehčeji přístupný celému komplexu amyláz. Při dobře rozluštěných sladech a jemném šrotu se vytvoří více sacharidů a méně dextrinů než při špatně rozluštěných sladech a hrubém šrotu,

c) neúčinnější podpora mechanického zmenšování je vaření dílčích rmutů, při kterém se uvolní buněčné blány endospermu, škrobové zrno se promočí, zmazová a tím je pro amylázu rychleji zasažitelné.

### Štěpení bílkovin

Mezi štěpením škrobu a bílkovin během rmutování jsou zásadní rozdíly. Zatímco škrob je strukturně jednodušší než dusíkaté látky, které přecházejí ze sladu do roztoku a jsou směsí vysokomolekulárních látek až po nejjednodušší částice bílkovin — aminokyseliny. Ve výzkumu struktury a změn dusíkatých látek piva přes obrovský pokrok posledních let je ještě mnoho nejasného.

Zásadní je skutečnost, že na složení dusíkatých látek v mladině nemají rozhodující vliv rmutovací teploty a způsoby rmutování, ale stupeň rozštěpení bílkovin ve sladu. Z toho vyplývá, že při rmutování není možné zásadně ovládat štěpení bílkovin, protože se neustále utváří rovnováha jednotlivých frakcí (l. c. 1).

Dále shrnutím poznatků o změnách bílkovin při výrobě piva vyplývá, že mají mnohostrannější význam pro vlastní kvalitu piva než pro proces výroby piva. Bílkoviny a jejich štěpné produkty se podílejí na chuťovém charakteru piva, na tvorbě pивní pěny, působí jako pufrovací a barvicí látky, jsou důležité pro růst kvasnic, ale na druhé straně v roli negativního významu jsou potenciálními látkami pro tvorbu bílkovinných zákalů, čili jinak řečeno, jsou zodpovědné za trvanlivost piva.

Proteolytický enzym sladu — sladová proteináza — se uplatní jen v počátku rmutování při nízkých teplotách, jinak v širokém rozsahu teplot od 40 do 70 °C působí proteináza. Štěpením bílkovin proteinázou vznikají vysokomolekulární až středně mole-

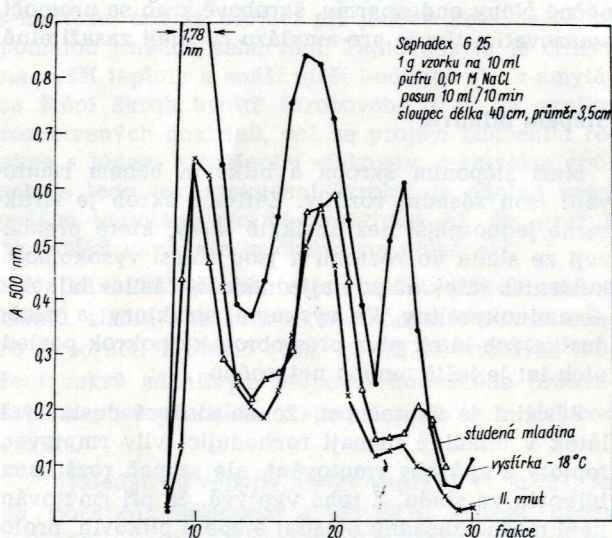


kulární sloučeniny a stoupá obsah trvale rozpustného dusíku. Měřítkem pro působení proteinázy při varním postupu je přírůstek trvale rozpustných bílkovin v roztoku, tzn. těch, které varem nekoaguluji [1. c. 2]. Z tabulek našich pokusů 2 a 3 je patrné, že při studené vystírce s pomalým vzestupem teplot se značně uplatnila sladová proteináza a podíl bílkovinného extraktu je vysoký v porovnání s vystírkou při 62 °C. Trvale rozpustná bílkovina zaznamenává přírůstek do 75 °C, pak nastává pokles. Vyrovnání podílu bílkovinného extraktu u obou druhů verek lze vysvětlit tím, že varem koagulovatelná bílkovina se snižuje při 50 °C, což souvisí více s tepelnou koagulací než s enzymovým štěpením. Tyto dva procesy probíhají při rmutování vždy současně.

Podle Kolbacha [6] intenzita štěpení bílkovin se hodnotí podle vzorce:

$$\frac{\text{dusík prov. mladiny v \% sladového dusíku}}{\text{dusík kongr. sladiny chmel. v \% slad. dusíku}} \cdot 100$$

Střední hodnota štěpení bílkovin odpovídá 105 %, nad 120 % je štěpení vysoké, mezi 100 a 110 % normální a pod 100 % nízké. Kvalita bílkovin je tím více nízkomolekulární, čím více trvale rozpustných bílkovin je obsaženo v mladině.

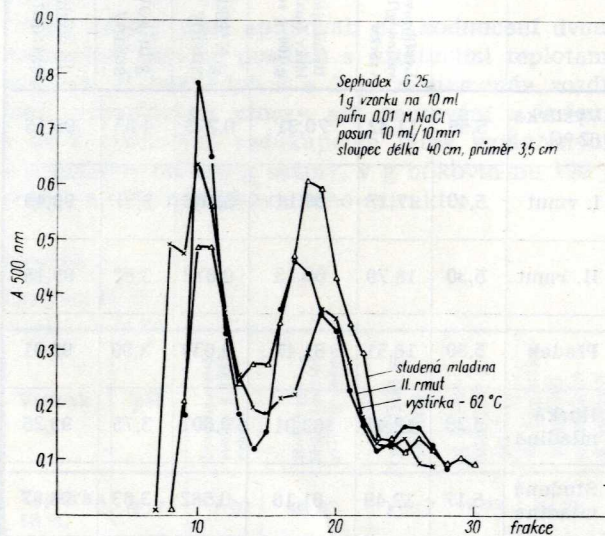


Obr. 1

Na obr. 1 a 2 jsou zaznamenány změny v obsahu sušiny, a to u látek, které reagují s Folinovým činidlem. Vzorky po 1 g sušiny se dělily na kolonách Sephadexu G 25.

U studené vystírky je vysoký obsah bílkovin s molekulovou hmotností nad 10 000 (první vrchol) a poměrně i vysoký podíl sušiny připadá na dusíkaté látky středněmolekulární (druhý vrchol) a nízkomolekulární (třetí vrchol). Ve vystírce převažují vysokomolekulární látky. U prvního rmutu nastává přesun do oblasti středněmolekulárních látek vzhledem k labilní rozpustnosti látek prvního vrcholu v roztoku při povařování prvního rmutu. U druhého rmutu se podstatně snižuje první vrchol vysoko-

molekulárních bílkovin a v roztoku se více uplatňují látky středněmolekulární. Značný pokles látek registrovaný prvním vrcholem byl zaznamenán u vzorků studené mladiny, kde v porovnání s rmuty a předkem vlivem koagulace uplatní se v sušině větším podílem látky středně molekulární než vysokomolekulární. V dřívější naší práci [1. c. 8] jsme dělením vzorků mladiny na různých typech Sephadexů odvolili, že koagulací při chmelovaru se z mladiny oddělí látky s molekulovou hmotností okolo 20 000.



Obr. 2

U várky s teplou vystírkou probíhaly obdobné změny dusíkatých látek s tím rozdílem, že se ve vystírce vlivem omezené činnosti sladové proteinázy vyšší teplotou podíl připadající na vysokomolekulární bílkoviny podstatně snížil a u studené mladiny je zřetelnější přesun látek reagujících s Folinovým činidlem do oblasti s molekulovou hmotností 2000 až 8000 (obr. 2 — druhý vrchol).

Z předcházejících výsledků vyplývá, že na složení dusíkatých látek mladiny v zásadě má vliv stupeň rozluštění bílkovin sladového zrna. Dále lze úpravou počátku teplotního režimu, tzn. zvýšením teploty vystírky zabránit pokračující činnosti sladové proteázy a tím zajistit celkově nižší obsah dusíkatých látek v mladině a pivu. Ustavení rovnováhy složení frakcí dusíkatých látek, jak se zdá z předcházejících výsledků, může pak ovlivnit do určité míry ještě průběh chmelovaru.

Z novějších poznatků o chmelovaru [7, 8] vyplývá, že v první řadě se při chmelovaru mění obsah koagulovatelných látek v sušině. Při tom pěnívost piva je tím lepší, čím více varem srazitelného dusíku pivo obsahuje. Vlivem zvýšeného podílu koagulovatelného dusíku se zvýší náchylnost piva k tvorbě chladového zákalu, ale ne v takové míře, jako při zvýšeném obsahu albumoz srazitelných  $\text{MgSO}_4$ .

Zvyšováním dávky chmele se nezjistil vliv na trvanlivost pívni pěny, ačkoliv se může při zvýšení dávky ze 120 na 480 g/hl hořkost piva zdvojnásobit.



Dalo by se očekávat, že zvýšením obsahu hořkých látek v roztoku se zvýší pěnivost, ale tento vliv je kompenzován intenzivnějším vysrážením varem koagulovatelného dusíku s chmelovou tříslovinou. Proto u pív s vyšší dávkou chmele se dá předpokládat zvýšená odolnost proti tvorbě chladového zákalu.

Doba chmelovaru nemá vliv na pěnivost piva, protože se vyrovnává povrchové napětí: prodlužováním chmelovaru přechází do roztoku sice více hořkých látek, ale současně koaguluje větší podíl bílkovin odpovídající časovému prodloužení chmelovaru. Odolnost vůči chladu se může prodloužením chmelovaru zlepšit. Závisí však na povaze vytvářených tříslobílkovinných komplexů, a to do jaké míry jsou schopné při chmelovaru koagulace nebo zda zůstanou v roztoku jako potenciální látky pro tvorbu koaloidních zákalů v pivě.

Zvýšením intenzity chmelovaru se zvýší koagulace, kterou lze ještě zintenzívnit pohybem mladiny, ovšem potom je nebezpečí snížené pěnivosti piva při dobré odolnosti piva proti tvorbě chladového zákalu.

## Souhrn

Autorka článku diskutuje enzymové změny štěpení sacharidů a bílkovin při rmutování a chmelovaru. Na modelových várkách dvourmutového varního postupu s rozdílnými teplotami vystírky komentuje zásadní změny v účinnosti amylolytických a proteolytických enzymů a hodnotí složení sušiny ve vztahu k složení piva na základě hrubého odhadu molekulových hmotností jednotlivých skupin látek. V závěru shrnuje základní poznatky o vlivu chmelovaru na kvalitu piva.

## Literatura:

- [1] SCHUSTER, K.: Die Technologie der Würzebereitung., Ferdinand Enke — Verlag, Stuttgart 1968.
- [2] KOLBACH, P.: Monatsschrift für Brauerei **15**, 1962: 132—137.
- [3] DESROUSSEAUX, G.: Echo de la Brasserie 1965: 510—517, 654—359, 673—680.
- [4] BASAROVÁ, G.: Symposiumsberichte II. Internationales Symposium der Gärungsindustrie, Leipzig 1968.
- [5] BASAROVÁ, G.: International Brewers Journal 1969: 48—50.
- [6] KOLBACH, P.: Wochenschrift für Brauerei **53**, 1936: 310, **58**, 1941: 249.
- [7] KOLBACH, P. — ESSER, K. D.: Brauerei: Wissenschaftliche Beilage, Monatsschrift für Brauerei **11**, 1958: 31—36, 91—96, 221—225.
- [8] HUDSON, J. R. — BIRTWISTLE, S. E.: Journal Institut of Brewing **72**, 1936: 46—50.