

Pivovarství a sladařství

Furfural — indikátor skladování a stáří pasterovaného piva

Ing. JAN ŠAVEL, Ing. DANA ZDVIHALOVÁ,
Jihočeské pivovary, n. p., České Budějovice

683.41:543

Úvod

V posledních letech se stále více prací zabývá chemickým složením piva při stárnutí během skladování. Velká pozornost se věnovala zejména furfuralu jako indikátoru stárnutí a působení teploty na stočené pivo [1, 2, 3].

Ačkoliv literární údaje referují o značném vlivu teploty na stárnutí piva i tvorbu furfuralu, chybí dosud údaje o velikosti aktivační energie této reakce. Stanovením aktivační energie se zabývá naše sdělení.

Materiál a metody

V souboru vzorků 12% pasterovaného piva, odebraného v provozu se sledovaly tyto hodnoty: čírost (3 láhve), objem vzduchu v hrdlovém prostoru (3 láhve) a koncentrace furfuralu.

Vzorky se uložily do termostatů při 28, 37 a 46 °C a po vyjmutí v různých časových intervalech se stanovily čírost, koncentrace furfuralu a intenzita chuti po starém pivu.

Intenzita cizí chuti se vyjadřovala v pětibodové stupnici: 1 — velmi slabá, 2 — slabá, 3 — střední, 4 — silná, 5 — velmi silná, znakem 0 se označovala nepřítomnost cizí chuti.

Kromě tohoto souboru se z deponáže závodu (skladování při 20 °C) vybraly vzorky různého stáří (0 až 12 měsíců) a v těchto vzorcích se stanovil furfural a posoudila intenzita chuti po starém pivu.

Čírost se měřila přístrojem Haze meter a vyjadřovala v jednotkách EBC.

Furfural se stanovoval spektrofotometrickou metodou založenou na reakci furfuralu s anilinem v kyselém prostředí [3].

Výsledky a diskuse

Kinetika tvorby furfuralu

Koncentrace furfuralu v jednotlivých vzorcích se vynášela proti době uložení vzorků při různé teplotě. Podobně se vynášela koncentrace furfuralu proti stárnutí u vzorků skladovaných při 20 °C (obr. 1 a 2).

Závislost koncentrace furfuralu na čase uložení vzorků je přímka; tvorba furfuralu se tedy řídí v sledovaném rozmezí koncentrace (0 až 300 µg/l) kinetikou nultého řádu s těmito hodnotami rychlostních konstant:

$$k_{20^\circ} = 0,960 \text{ } \mu\text{g l}^{-1} \text{ den}^{-1}, \quad k_{28^\circ} = 4,118 \text{ } \mu\text{g l}^{-1} \text{ den}^{-1},$$

$$k_{37^\circ} = 12,308 \text{ } \mu\text{g l}^{-1} \text{ den}^{-1}$$

$$k_{46^\circ} = 29,722 \text{ } \mu\text{g l}^{-1} \text{ den}^{-1}.$$

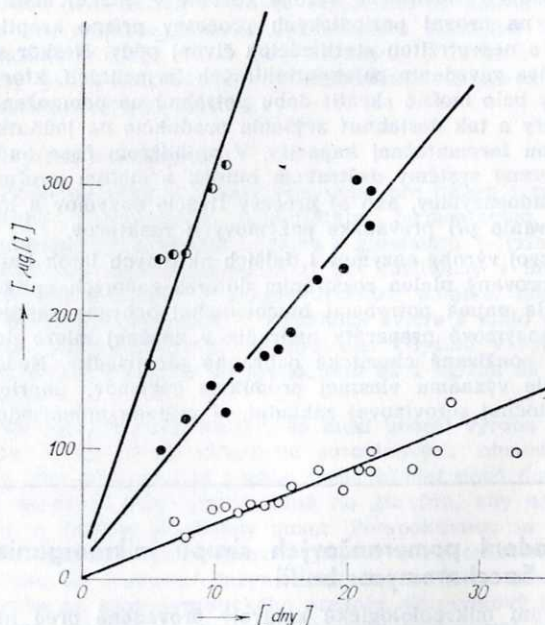
Tyto výsledky se shodují s prací Benarda et al. [3],

Tabulka 1. Aktivační energie a frekvenční faktor tvorby furfuralu

Autor	Aktivační energie E [J mol ⁻¹]	Frekvenční faktor A [µg l ⁻¹ den ⁻¹]
Brenner et al. [1]	$1,122 \cdot 10^5$	$7,432 \cdot 10^{19}$
Bernstein et al. [2]	$0,683 \cdot 10^5$	$9,126 \cdot 10^{19}$
Bernard et al. [3]	$1,191 \cdot 10^5$	$1,878 \cdot 10^{21}$
vlastní měření	$1,018 \cdot 10^5$	$1,561 \cdot 10^{18}$

Tabulka 2. Relativní rychlost tvorby furfuralu [FU den⁻¹]

Teplota [°C]	1/T [°K ⁻¹]	Relativní rychlost L [FU den ⁻¹]
0	$3,661 \cdot 10^{-3}$	$4,697 \cdot 10^{-3}$
10	$3,532 \cdot 10^{-3}$	$2,288 \cdot 10^{-1}$
20	$3,411 \cdot 10^{-3}$	1,000
30	$3,299 \cdot 10^{-3}$	3,966



Obr. 1. Tvorba furfuralu v závislosti na čase a teplotě
osa x: čas dny, osa y: koncentrace furfuralu
(µg/l) ○—○ 28 °C, ●—● 37 °C, ◐—◐ 46 °C.

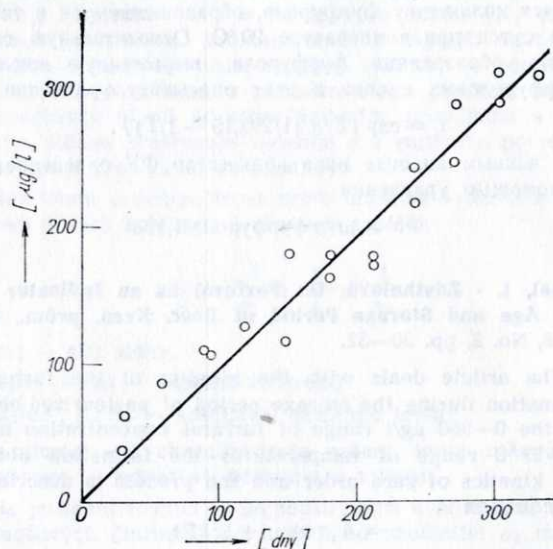
kteří rovněž zjistili lineární závislost mezi koncentrací furfuralu a časem skladování.

Lineární vztah koncentrace furfuralu a času zjistili rovněž Bernstein et al. [2]. Naproti tomu Brenner et al. pokládají tvorbu furfuralu za reakci s řádem závislým na teplotě.

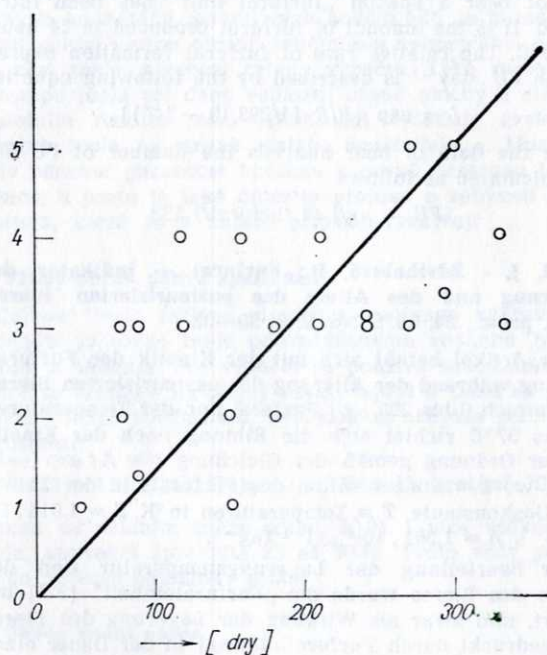
Z hodnot rychlostních konstant lze určit aktivační energii reakce a frekvenční faktor. Pro srovnání jsou uvedeny hodnoty vypočtené podle údajů v článkách [2, 3], údaje v [1] jsme vyrovnali rovněž podle kinetiky nultého řádu (tab. 1).

Odchyšky mezi jednotlivými autory jsou pravděpodobně způsobeny i rozdílnými metodami stanovení, neboť [1, 2] stanovovali furfural reakcí s o-aminiothiolenem v 30% kyselině sírové zatímco [3] reakcí s anilinem v kyselém prostředí.

Hodnoty konstant se vzájemně dobře shodují (s výjimkou [2]), přihlédneme-li k rozdílnému složení našich a zahraničních piv.



Obr. 2. Tvorba furfuralu v závislosti na čase při teplotě 20°C osa x: čas (dny), osa y: koncentrace furfuralu (μg/l)



Obr. 3. Závislost intenzity chuti po starém pivu na době skladování při 20°C osa x: čas (dny), osa y: intenzita chuti po starém pivu

Závislost mezi stářím piva a chutí po starém pivu

Především práce uvádějí v souvislosti intenzitu pasterační chuti, chuti po kartónu nebo papíru s obsahem furfuralu, ačkoliv se furfural smyslově postřehne až v koncentraci 25–50 mg/l. Proto se furfural považoval za indikátor tvorby jiných těkavých sloučenin s nižší prahovou hodnotou chuti.

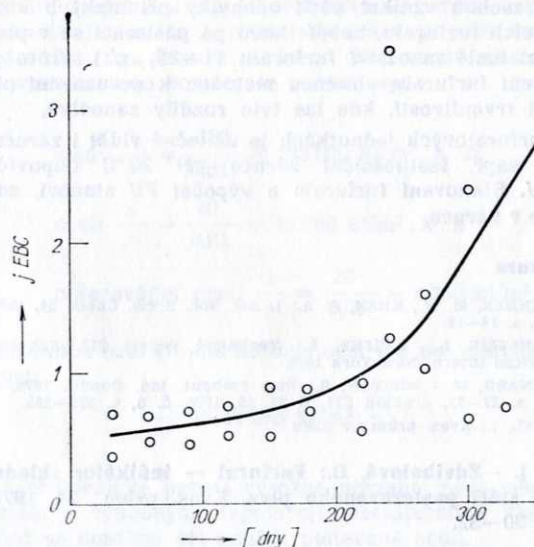
Vztah mezi intenzitou staré chuti a stářím piva (skladování při 20°C) znázorňuje obr. 3. Závislost je méně výrazná než závislost mezi obsahem furfuralu a stářím piva, což lze přičíst jak většímu rozptylu výsledků smyslového hodnocení proti analytickému stanovení furfuralu, tak vlivu dalších složek piva na vznik chuti po starém pivu.

Při smyslovém posuzování vzorků uložených při teplotách 28, 37 a 46 °C se přítomnost chuti po starém pivu obtížně identifikovala, neboť se spolu s ní vyskytovala pasterační příchutí různé intenzity. Zaznamenali jsme pouze všeobecné zhoršení chuti piva s dobou skladování a teplotou.

Z těchto důvodů lze podle obsahu furfuralu usuzovat na organoleptické vlastnosti piva pouze přibližně.

Závislost mezi stářím piva a číroostí

Číroost piva s dobou skladování při 20 °C klesala (obr. 4); podle číroosti se však může stáří piva posuzovat jen velmi přibližně. Při skladování mohou náhlé změny teploty způsobit podstatný pokles číroosti i u piva s krátkou dobou skladování. Podobně stabilizační zásahy ovlivní změny číroosti, ale nikoliv tvorbu furfuralu, který vzniká štěpením pentóz. Číroost vzorku tedy informuje o koloidní stálosti spíše než o stáří piva.



Obr. 4. Závislost číroosti piva na době skladování při 20°C osa x: čas (dny), osa y: číroost piva (j EBC)

Závislost tvorby furfuralu na obsahu vzduchu v hrdlovém prostoru

Ve shodě s [3] se neprokázala významná závislost mezi tvorbou furfuralu při skladování a obsahem vzduchu v hrdlovém prostoru při kolísání obsahu vzduchu v běžném provozu.

Furfural jako indikátor doby a teploty skladování

Tvorba furfuralu podstatně závisí na době a teplotě skladování. V současnosti vyrábí většina pivovarů lahvové pivo s údaji o dni stočení na etiketě. Stanovením

obsahu furfuralu ve vzorcích vrácených např. při reklamním řízení lze posoudit, zda bylo pivo skladováno při vyhovující teplotě.

„Furfuralová jednotka“

Tyto jednotky navrhl Brenner *et al.* [1], ve své práci však blíže nespecifikovali postup pro výpočet. Vycházíme-li z teorie pasteračních jednotek [4], můžeme furfuralovou jednotkou definovat např. jako účinek skladování piva (vyjádřený tvorbou furfuralu) po dobu 1 dne při 20 °C.

Relativní rychlost tvorby furfuralu L (FU den⁻¹) se rovná:

$$L = \exp [E/R (1/293,15 - 1/T)]$$

kde E je aktivační energie reakce, R plynová konstanta a T teplota ve °K.

Pro výpočet se použilo hodnot vlastního měření, pro jiná piva se hodnoty E poněkud liší (viz tab. 1). Pro vybrané teploty uvádí hodnoty L tabulka 2.

Počet FU se zjistí stanovením furfuralu:

$$FU = \frac{\mu\text{g/l furfuralu}}{k_{20^\circ\text{C}}} = \frac{\mu\text{g/l}}{1,133}$$

Např. analýzou reklamovaného piva se zjistil obsah furfuralu 105 μg/l. Počet furfuralových jednotek = 105/1,133 = 92,7 FU. Pivo bylo reklamováno po 1 měsíci skladování pro nevyhovující organoleptické vlastnosti.

Hodnotě 92,7 FU odpovídá průměrná relativní rychlost $L = 92,7/30 = 3,09$ FU den⁻¹ a té teplota 28 °C, což svědčí o nevyhovujících podmínkách skladování.

Poznámka: při výpočtu počtu FU podle stanovení furfuralu mohou vznikat větší odchylky při nízkých koncentracích furfuralu, neboť ihned po pasteraci se v pivu nachází malé množství furfuralu (1–25 μg/l). Proto je stanovení furfuralu vhodnou metodou k posuzování pív s delší trvanlivostí, kde lze tyto rozdíly zanedbat.

V furfuralových jednotkách je užitečné vidět i záruční lhůty; např. šestiměsíční záruce při 20 °C odpovídá 180 FU. Stanovení furfuralu a výpočet FU stanoví, zda pivo je v záruce.

Literatura

- [1] BRENNER, M. W., KHAN, A. A.: J. Am. Soc. Brew. Chem. 34, 1976, č. 1, s. 14–19.
- [2] BERNSTEIN, L. - LAUFER, L.: Technical report 213, Schwarz Services Intern. New York 1976.
- [3] BERNARD, M. - SCRIBAN, R.: Rev. Embout. Ind. Condit. 1975, č. 154, s. 27–32, překlad STI, G 33, 19, 1976, č. 6, s. 279–288.
- [4] ŠAVEL, J.: Kvas. prům., v tisku

Šavel, J. - Zdvihalová, D.: Furfural — indikátor skladování a stáří pasterovaného piva. Kvas. prům., 24, 1978, č. 2, s. 30–32.

Článek se zabývá kinetikou tvorby furfuralu při stárnutí pasterovaného piva. V rozmezí 0–300 μg/l furfuralu a teplot 20–37 °C se tvorba řídila kinetikou nultého řádu podle rovnice $c = A \cdot t \exp [-E/RT]$, kde c je koncentrace furfuralu v čase t , R plynová konstanta, T teplota ve °K, $E = 1,018 \cdot 10^5$ J mol⁻¹, $A = 1,561 \cdot 10^{18}$ μg . l⁻¹ . den⁻¹.

K posouzení teploty skladování a stáří piva se definovala „furfuralová jednotka“ (FU) jako účinek skladování piva (vyjádřený tvorbou furfuralu) po dobu 1 dne při 20 °C. Relativní rychlost tvorby furfuralu v FU den⁻¹ $L = \exp [(E/R)(1/293,15 - 1/T)]$. Z analýzy piva se počet FU stanoví podle vztahu $FU = \mu\text{g/l furfuralu}/1,133$.

Шавел, Я. — Здвиголова, Д.: Фурфурол как показатель длительности выдерживания и складирования пива. Квас. прум., 24, 1978, № 2, стр. 30–32.

В статье рассматривается кинетика образования фурфурола в течение выдерживания пастеризованного пива. В пределах количества фурфурола от 0 до 300 μg/l и температур 20–27 °C процесс образования фурфурола подчиняется кинетике нулевого порядка и описывается уравнением

$$c = A \cdot t \exp [-E/RT],$$

где

c — концентрация фурфурола за время t , R — газовая постоянная, T — температура (°K) $E = 1,018 \cdot 10^5$ Дж моль⁻¹, $A = 1,561 \cdot 10^{18}$ μг . л . день⁻¹

Для оценки температуры и длительности складирования пива была введена «фурфуrolовая единица (ФУ)», показывающая влияние складирования пива и равняющаяся количеству фурфурола, образовавшемуся в течение суток при температуре 20 °C. Относительную скорость образования фурфурола, выраженную числом фурфуrolовых единиц в день описывает уравнение

$$L = \exp [E/R (1/293,15 - 1/T)]$$

По данным анализа пива количество ФУ определяется с помощью уравнения

$$\Phi Y = \mu\text{g/l furfuralu}/1,133$$

Šavel, J. - Zdvihalová, D.: Furfural as an Indicator of the Age and Storage Period of Beer. Kvas. prům., 24, 1978, No. 2, pp. 30–32.

The article deals with the kinetics of the furfural formation during the storage period of pasteurized beer. In the 0–300 μg/l range of furfural concentration and 20–37 °C range of temperatures the formation obeys the kinetics of zero order and the process is described by equation

$$c = A \cdot t \exp [-E/RT],$$

where

c — furfural concentration in time t , R — gas constant, T — temperature [°K], $E = 1,018 \cdot 10^5$ J mol⁻¹, $A = 1,561 \cdot 10^{18}$ μg . l⁻¹ . day⁻¹.

To express the influence of storage temperature and age of beer a special „furfural unit“ has been introduced. It is the amount of furfural produced in 24 hours at 20 °C. The relative rate of furfural formation expressed in FU . day⁻¹ is described by the following equation

$$L = \exp [E/R (1/293,15 - 1/T)]$$

From the data of beer analysis the number of FU can be calculated as follows

$$FU = \mu\text{g/l of furfural}/1,133$$

Šavel, J. - Zdvihalová, D.: Furfural — Indikator der Lagerung und des Alters des pasteurisierten Bieres. Kvas. prům., 24, 1978, No. 2, S. 30–32.

Der Artikel befaßt sich mit der Kinetik der Furfuralbildung während der Alterung des pasteurisierten Bieres. Im Bereich 0 bis 300 μg/l Furfural und der Temperaturen 20 bis 37 °C richtet sich die Bildung nach der Kinetik nullter Ordnung gemäß der Gleichung $c = A \cdot t \exp [-E/RT]$, wo c = Konzentration des Furfurals in der Zeit t , R = Gaskonstante, T = Temperaturen in °K, $E = 1,018 \cdot 10^5$ J mol⁻¹, $A = 1,561 \cdot 10^{18}$ μg l⁻¹ Tag⁻¹.

Zur Beurteilung der Lagerungstemperatur und des Alters des Bieres wurde die „Furfuraleinheit“ (FU) definiert, und zwar als Wirkung der Lagerung des Bieres (ausgedrückt durch Furfuralbildung) in der Dauer eines Tages bei 20 °C. Die relative Geschwindigkeit der Furfuralbildung in FU Tag⁻¹ $L = \exp [E/R (1/293,15 - 1/T)]$. Aus den Bieranalysen wird die Zahl der Furfuraleinheiten nach der Beziehung $FU = \mu\text{g/l Furfural}/1,133$ bestimmt.