

# Význam acidifikace vystírky pro extraktivou skladbu mladiny

663.444

Ing. JOSEF ŠKACH, CSc., Ing. ALEXANDR MIKYŠKA, Ing. IVANA ZIMOVÁ, Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, Praha

**Klíčová slova:** pivo, mladina, sladina, pH, varní výtěžek, kyselina mléčná, rmutování, sacharidy, dusíkaté látky, polyfenoly, isosloučeniny, senzorika

## ÚVOD

Ze sledování kvality sladů během posledních deseti let vyplývá poměrně výrazný trend ve zvyšování hodnoty pH sladů, které za dané období představuje přibližně nárůst o 0,2 j. [1]. Při zásadním významu pH pro enzymovou činnost je zřejmé, že tato skutečnost obrací pozornost na problematiku možnosti ovlivnění pH rmutu tak, aby se vytvořily podmínky pro optimální působení základních skupin enzymů při rmutování.

Používání různých způsobů acidifikace rmutů ke zvýšení varního výtěžku, podpoření enzymové aktivity, zachování barvy apod. je všeobecně známé. Jelikož se však publikované práce [2, 3, 4, 5] vztahují převážně k infúznímu způsobu přípravy mladiny, považovali jsme za účelné studovat danou problematiku za podmínek dekokčního dvourmutového způsobu, který je v našich podmínkách běžný. Pro úpravu pH se zvolilo okyselení vystírky kyselinou mléčnou vzhledem k tomu, že aplikace minerálních kyselin by při širším využití mohla být spojena s některými problémy (hygienické požadavky, korozivnost) a dávkování kyseliny mléčné do vystírky je prakticky modelovým případem používání tzv. kyselých sladů, eventuálně přímého okyselení pomocí kultivace vhodného bakteriálního kmene.

## EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### Použité analytické metody

Běžné analytické rozborů se prováděly podle Pivovarsko-sladařské analytiky [6] s výjimkou anthokyanogenů stanovených v modifikaci podle Mořtka [7], celkových polyfenolů podle Jerumani-se [8], pěnivosti [9], spektrofotometrického stanovení barvy [10], aminodusíku [11] a bílkovinného dusíku na principu reakce s barvivem Coomassie Brilliant Blue G 250 [12].

Pro hodnocení varního výtěžku se objem mladiny měřil po jejím ochlazení na 20 °C a v základním

vztahu pro varní výtěžek byl pak vypuštěn korekční faktor pro objemovou dilataci horké mladiny 0,96. Daný postup se zvolil vzhledem k nutnosti přesného stanovení relativně malého objemu získané mladiny.

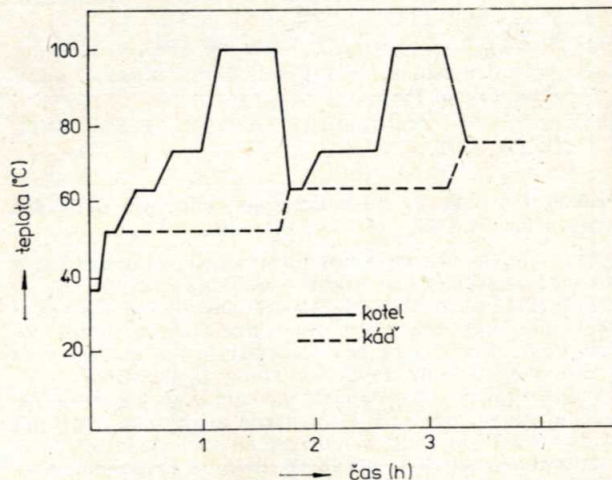
### Experimentální postup

Pokusy se prováděly ve čtvrtprovozní varní soupravě s čtyřnádobovým uspořádáním vyrobené z nerezavějící oceli při jmenovitém varu 30 l. Všechny nádoby s výjimkou scezovací kádě jsou bez tepelné izolace s přímým ohřevem plynovými hořáky.

Mladina se připravovala běžným dvourmutovým postupem podle diagramu na *obrázku 1*.

Pro všechny várky se použily jednotné suroviny — slad českého typu o pH 5,89 a chmelový granulat dávkovaný ve dvou stejných podílech na začátku chmelovaru a 60 minut před jeho koncem při celkové délce chmelovaru 120 minut.

Slad se mlel na laboratorním mlýnku Bühler-



Obr. 1. Diagram rmutování pokusných várek



-Miag GmbH (NSR) při seřizení na tzv. hrubé mletí odpovídající podílu 25 % moučky ve výsledném šrotu.

Varní voda se odebírala z pražské sítě.

pH vystírky se upravovalo pomocí kyseliny mléčné dodané firmou CCA (Biovinchem, Holandsko) o koncentraci 80 % určené pro použití v potravinářství.

Celkem se realizovalo 11 várek s tím, že 4 várky byly srovnávací (SR), 3 várky s mírnější úpravou pH vystírky odpovídající dávce 80 % kyseliny mléčné 843 mg na 1 kg sladu (dávka A) a 4 várky s aplikací 1 685 mg kyseliny mléčné na 1 kg sladu (dávka B).

Potřebné množství kyseliny mléčné se stanovilo na základě modelového pokusu s použitým sladem. Jelikož se pH vystírky vlivem postupného smáčení šrotu a přechodu jeho ústojných systémů do roztoku mění v závislosti na čase, měřilo se při odstupňovaných dávkách kyseliny mléčné pH po 10 minutách od rozmíchání šrotu ve vodě při 37 °C. Cílem bylo, aby se po okyselení vystírky pH rmutů v sacharolytických prodlevách blížilo optimu amylolytických enzymů, tedy hodnotě pH=5,5 až 5,6. Z našich dřívějších pokusů vyplynulo, že nejvyššího přírůstku extraktu se dosáhne při pH vystírky 5,2 [13].

## VÝSLEDKY A DISKUSE

Hodnoty uváděné v tabulkách 1 až 4 představují vždy průměry ze všech várek dané varianty. Pouze analytická charakteristika hotového piva (tab. 5) je uvedena jako příklad výsledků, neboť do stadia hotového piva se v pokusných várkách pokračovalo jen v několika případech.

Přehled vývoje pH během rmutování (tab. 1) ukazuje, že při aplikaci vyšší dávky kyseliny mléčné (B) se dosáhlo záměru upravit hodnoty pH rmutů na předem zvolené optimum základních sacharolytických enzymů působících při rmutování, tj. 5,5 až 5,6. Při použití poloviční dávky (A) se pH pohybovalo o 0,03 až 0,07 j. nad horní hranici optima a u neupravených várek se stanovilo pH přibližně o 0,25 j. nad zvoleným rozpětím.

Zjištěné difference pH rmutů korelují s průměrnými dobami potřebnými ke zcukření. Zejména při hodnocení II. rmutu je patrný trend rychlejšího zcukřování upravených várek. Uplatňuje se zde zřejmě vliv příznivější hodnoty pH v případě již částečně inaktivovaného enzymového systému po povaření I. rmutu.

Značný rozptyl výsledků z rozboru mlát (tab. 2)

Tabulka 1. Průměrné hodnoty pH a dob zcukření rmutů pokusných várek

	SR		A		B	
	pH	zcukření (min)	pH	zcukření (min)	pH	zcukření (min)
Vystírka	5,90	—	5,51	—	5,23	—
I. rmut	5,87	11,3	5,67	15,0	5,53	8,8
II. rmut	5,83	31,3	5,63	27,0	5,55	21,3

Tabulka 2. Průměrné hodnoty analytických parametrů mlát pokusných várek

Varianta	SR	A	B
Vlaha mokrého mláta (%)	81,83	78,9	81,7
Vyloužitelný extrakt v mokrého mlátě (%)	0,97	0,75	0,79
v sušině (%)	5,43	4,77	4,76
Celkový zbytkový extrakt předsušeného mláta v sušině (%)	11,12	11,59	9,96
Obsah nezucukřeného extraktu v sušině (%)	5,62	8,14	5,49

neumožňuje detailní rozbor. Nicméně nezávislost obsahu zbytkového extraktu v mlátě a prakticky i extraktu z nezucukřeného škrobu na přídavku kyseliny mléčné však naznačuje, že posunutí pH k optimu sacharolytických enzymů znamená především prohloubení stupně sacharolýzy. Vlastní převod substrátu do roztoku a tedy jeho zpřístupnění činnosti enzymů se významně nemění, neboť je podmíněno především mechanickým složením šrotu a s ním souvisejícím mazováním a rozvářením škrobových zrn.

Tabulka 3. Částečná extraktová bilance pokusných várek

Varianta	SR	A	B
Extrakt mladiny (g)	2745,3	2781,8	2801,3
Extrakt patoku (g)	26,6	51,6	37,4
Celkový získaný extrakt (g)	2771,7	2833,6	2838,6
Varní výtěžek (%)	70,54	71,24	71,97

SR — srovnávací

A — dávka kyseliny mléčné 843 mg . kg<sup>-1</sup> sladu

B — dávka kyseliny mléčné 1 685 mg . kg<sup>-1</sup> sladu

Přes tuto skutečnost vyplývá ze sledování zisku extraktu (tab. 3) vzestupný trend ve varním výtěžku v závislosti na míře úpravy pH vystírky. Průměrný přírůstek činí při použití nižší dávky kyseliny mléčné 0,70 %, při vyšší dávce se varní výtěžek zvýšil o 1,43 %. Zdroj vyšších varních výtěžků naznačuje sledování hlavních extraktových složek v získaných mladinách (tab. 4).

Koncentrace extraktu v pokusných mladinách kolísala při dodržování konstantního objemu sladin ve stadiu pohromadě v intervalu přibližně 1 % v závislosti na varním výtěžku a velikosti odparu. Proto se pro lepší posouzení skladby extraktu mladiny v případě kritérií, u kterých je možno s určitým zjednodušením předpokládat v daném rozsahu přímou závislost na obsahu extraktu, přepočítaly výsledky na jednotnou bázi 100 g extraktu. Nekorigované hodnoty jsou vyjádřeny obvyklým způsobem.

Výsledky naznačují, že zmíněný zisk extraktu je dán zřejmě zvýšením rozpustnosti dusíkatých látek



Tabulka 4. Závislost průměrných hodnot analytických parametrů mladiny na úpravě pH vystírky

	SR	A	B	Diference SR-A		Diference SR-B	
					(%)		
pH mladiny	5,70	5,54	5,49	—0,16		—0,21	
Varní výtěžek (%)	70,54	71,24	71,97	+0,70		+1,43	
Barva (j. EBC)	13,2	12,6	10,9	—0,6		—2,3	
Dosažitelné prokvašení (%)	72,2	73,2	73,5	+1,0		+1,3	
Isosloučeniny (mg . l <sup>-1</sup> )	35,9	33,2	35,8	—2,7		—0,1	
Celkový dusík (mg v 100 g)	619,7	628,0	679,1	+8,3	+1,34	+59,4	+9,59
Bílkovinný dusík (mg v 100 g)	359	401	383	+42	+11,70	+24	+6,69
Aminodusík (mg v 100 g)	168,7	179,1	193,2	+10,4	+6,16	+24,5	+14,52
Redukující sacharidy (g v 100 g)	66,8	66,4	68,4	—0,4	—0,60	+1,9	+2,84
Dextriny (g v 100 g)	26,0	24,8	20,4	—1,2	—4,62	—5,6	—21,54
Celkové polyfenoly (mg v 100 g)	206	193	208	—13	—6,31	+2	+0,97
Anthokyanogeny (mg v 100 g)	49,7	58,3	58,5	+8,6	+17,30	+8,8	+17,71

sladu v důsledku intenzivnější proteolýzy při nižším pH. Z hlediska složení dusíkatých látek je významné, že se zvyšuje především koncentrace aminodusíku, zatímco nárůst „bílkovinného dusíku“ (použitou metodou se stanovuje dusík v látkách s relativní molekulovou hmotností nad 5 000) je podstatně méně výrazný.

V případě sacharidů je rovněž zřejmé prohloubení sacharolýzy vyjádřené stoupající koncentrací redukujících sacharidů a markantním úbytkem dextrinů v závislosti na okyselení. Ovšem celkový podíl sacharidů v extraktu mladiny se nezvýšil a jeví naopak slabou tendenci k nižším hodnotám. O podpoře sacharolýzy při nižším pH rmutů svědčí i hodnoty dosažitelného stupně prokvašení, zjištěné pro jednotlivé varianty. Přírůstek tohoto parametru představoval při mírnějším okyselení 0,94 %, při vyšší dávce kyseliny mléčné pak 1,24 %.

Sledování barvy ukazuje, že zvýšení obsahu aminodusíku při současném nárůstu redukujících sacharidů nemusí znamenat zvýšení barvy mladiny. Naopak u okyselených várek se zaznamenal zřetelný pokles barvy jak u mladiny, tak u hotového piva.

Porovnání pH výchozích vystírek s odpovídajícími mladinami potvrzuje známou vysokou ústojnou kapacitu rmutů a mladiny, jejímž výsledkem je maximální diference v pH mezi srovnávacími a pokusnými mladinami pouze o 0,2j.

S hodnotou pH mladiny souvisí využití hořkých látek při chmelovaru, jehož sledování na základě obsahu isosloučenin v mladině neposkytlo jednoznačné výsledky. Při použití nižší dávky kyseliny se stanovil průměrný úbytek isosloučenin 2,7 mg.l<sup>-1</sup> ve srovnání s várkami bez úpravy, přičemž pro várky s vyšší dávkou kyseliny mléčné se průměrný úbytek pohyboval v rámci analytické chyby

stanovení (0,1 mg.l<sup>-1</sup>). Vzhledem k literárním údajům [14] o závislosti využití hořkých látek na pH je však nutno předpokládat možnost snížení hořkosti mladiny při námi zjištěném vývoji pH o 1 až 2 mezinárodní jednotky hořkosti.

Během zkoušek se sice nezaznamenal vztah koncentrace celkových polyfenolů k úpravě vystírky, ovšem v případě hodnocení obsahu anthokyanogenů se v obou variantách zkušebních várek podstatně zvýšila koncentrace těchto potenciálních prekurzorů koloidních zákalů piva. Jejich větší převod do roztoku může souviset s významnější aktivitou proteas, neboť úzký vztah mezi polyfenolovými a dusíkatými látkami ječmene je dobře znám [15, 16, 17], stejně jako skutečnost, že se stoupajícím rozluštěním sladu stoupá i rozpustnost polyfenolů a že polyfenoly z dobře rozluštěných sladů mají jednodušší strukturu než ze špatně rozluštěných [8].

Bližší charakteristika těchto flavanoidních polyfenolů je obtížná. Vzhledem k tomu, že přetrvávají v roztoku během chmelovaru, lze předpokládat, že se nepodílejí na tvorbě lomu a jejich tříslovinná síla je tedy malá. Mohou však představovat potenciální nebezpečí pro vytváření koloidních zákalů v případě aktivace po oxidaci.

Analýza získaných piv je v souladu s poznatky konstatovanými při hodnocení skladby extraktu mladiny (tab. 5). Ukázalo se, že pivo z mladiny získané po okyselení vystírky lépe prokvašovalo, mělo vyšší výslednou hodnotu dusíkatých látek, především celkového dusíku a aminodusíku, a vykazovalo světlejší barvu. V průběhu kvašení a zrání se prakticky vyrovnaly hodnoty pH, bílkovinného dusíku i anthokyanogenů. Diference v obsahu isosloučenin se zachovala.

Podle analytických charakteristik by se pokus-



Tabulka 5. Analytické parametry piva

	SR	B
Koncentrace zdánlivého extraktu (%)	2,99	2,70
Koncentrace skutečného extraktu (%)	4,68	4,38
Koncentrace alkoholu (%)	3,72	3,68
Koncentrace původního extraktu (%)	11,90	11,53
Zdánlivé prokvašení (%)	74,9	76,6
Skutečné prokvašení (%)	60,7	62,0
Dosažitelné prokvašení (%)	75,2	76,7
pH	4,44	4,52
Barva (j. EBC)	10,2	8,9
Celkový dusík (mg v 100 ml)	48,43	56,83
Bílkovin. dusík (mg v 100 ml)	22,2	23,4
Celkové polyfenoly (mg . l <sup>-1</sup> )	263	253
Anthokyanogeny (mg . l <sup>-1</sup> )	46,0	49,0
Isosloučeniny (mg . l <sup>-1</sup> )	28,8	25,1
Redukující sacharidy (g v 100 ml)	1,03	0,96
Dextriny (g v 100 ml)	2,65	2,36
Pěnovost Σ	142	140

né pivo dalo charakterizovat oproti srovnávacímu jako „lehčí“. Při senzorickém hodnocení se však nestanovily vyhodnotitelné rozdíly a trojúhelníkový test byl neprůkazný.

#### Literatura

- [1] KOSAŘ, K., ŠIMEK, Z.: Vliv půdních podmínek na charakter ječmene a sladu (Výzkumná zpráva.) Brno, VÚPS, 1984.
- [2] KIENINGER, H.: Brauwelt, **111**, 1971, s. 1714.
- [3] NARZISS, L., HEIDEN, L.: Brauwelt, **111**, 1971, s. 435.
- [4] NARZISS, L., KIENINGER, H.: Brauwelt, **113**, 1973, s. 53.
- [5] NARZISS, L., REICHENEDER, E., HUNKEL, I.: Brauwelt, **113**, 1973, s. 68.
- [6] VANČURA, M. et al.: Pivovarsko-sladařská analytika, 1. vyd., Praha, 1966.
- [7] MOŠTEK, J.: Analytické metody ke cvičení z kvasné chemie a technologie, I. část, 1. vyd., Praha 1973, s. 182.
- [8] JERUMANIS, J.: Brauwiss., **25**, 1972, s. 313.
- [9] ROSS, S., CLARK, G. L.: Wallerstein Lab. Comm., **2**, 1939, s. 46.
- [10] STEIN, J., DROST, B. W.: J. Am. Soc. Brew. Chem., **37**, 1979, s. 84.
- [11] SATAKE, K. et al.: J. Biochemistry (Tokyo), **47**, 1960, s. 654.
- [12] ŠKACH, J., ZIMOVÁ, I., MIKYŠKA, A.: Modernizace analytické kontroly v pivovarském průmyslu. (Výzkumná zpráva.) Praha, VÚPS, 1985.
- [13] ŠKACH, J., ZIMOVÁ, I., MIKYŠKA, A.: Výzkum zvýšeného pH sladů na technologii výroby a kvalitu piva. (Výzkumná zpráva.) Praha, VÚPS, 1986.
- [14] KNORR, F., KREMKOW, G.: Chemie und Technologie des Hopfens, 1. vyd., Nürnberg, s. 124.
- [15] DOLEŽALOVÁ, A., VRTELOVÁ, H., TRKAN, M.: Kvas. prům., **19**, 1973, s. 3.
- [16] JACOBSEN, T., LIE, S.: Techn. Quart. MBAA, **11**, 1974, s. 155.
- [17] JACOBSEN, T., LIE, S.: Techn. Quart. MBAA, 1974, s. 255.

Škach, J. - Mikyška, A. - Zimová, I.: Význam acidifikace vstírky pro extraktovou skladbu mladiny. Kvas. prům. **33**, 1987, č. 8—9, s. 244—247.

Za podmínek dekokčního způsobu rmutování se v čtvrtprovozním měřítku ověřoval vliv acidifikace vstírky kyselou mléčnou na varní výtěžek a skladbu extraktu mladiny a piva. Při posunutí pH rmutů do optimální oblasti pro hlavní sacharolytické enzymy působící při rmutování se zaznamenalo zvýšení varního výtěžku o 1,4 %. Snížení pH vstírky znamená intenzivnější sacharolýzu a proteolýzu vyjádřenou vyšším obsahem aminodusíku a celkového dusíku v mladinách a vyšším stupněm dosažitelného prokvašení. Zjistilo se snížení barvy a zvýšení koncentrace anthokyanogenů. Diference v pH srovnávacích a pokusných várek se během výroby vyrovnávají. Senzorické vlastnosti piva nebyly okyselením vstírky ovlivněny.

Шах, Я. - Микышка, А. - Зимов, И.: Значение ацидификации затора для экстракционного состава охмеленного сусла. Квас. прум. **33**, 1987, № 8—9, стр. 244—247.

Při podmínkách dekokčního zatiřání v mšštábe stendového proizvodstva issledovalos' vliyanie acidiřkacii zatiřania molochnoj kislotoy na vykhod varķi i sostav ekstrakta oħmelennogo susla i piva. Pri smeshenii pH zatora do optimal'noy oblasti dlya glavnykh saħaroliticheskikh enzimov, deystvuyushchikh pri zatiřanii, bylo otmečeno povyshenie vykhoda varķi na 1,4 %. Poniženie pH zatora vyzyvaet bolee intensivnyye saħaroliz i proteoliz, vyražennyye bolee vysokim soďeržaniem aminoozota i summarного азота v oħmelennom susle i bolee vysokoy stepenyu dostizhimoĝo sbroženiya. Bylo naideno poniženie cvetu i povyshenie koncentracii antociyanogenov. Raznicy v pH sopostavlyаемых i eksperimental'nykh varok v tečenie protsessu proizvodstva vyравниваются. Organolepticheskiye svoystva piva pri okislении zatora ne izmenilis'.

Škach, J. - Mikyška, A. - Zimová, I.: Significance of Mash Acidification for Composition of Hopped Wort Extract. Kvas. prům. **33**, 1987, No. 8—9, pp. 244—247.

The effect of mash acidification by lactic acid on the yield of boiling and the extract composition of hopped wort and beer was tested under conditions of decoction mashing on a pilot plant scale. The yield of boiling was increased by 1.4 % when the optimum pH of the mash for the main saccharolytic enzymes was used. Using a lower pH value of the mash better saccharolysis and proteolysis was achieved (i. e., the higher nitrogen content in the hopped wort and the higher grade of attenuation). It results in a lower colouring and an increase of anthocyanogens. The pH differences of standard and experimental batches are equalized during the procedure. Sensorial properties of beer are not affected by the mash acidification.

Škach, J. - Mikyška, A. - Zimová, I.: Einfluß der Azidifikation des Einmaischgutes auf die Extraktzusammensetzung der Würze. Kvas. prům. **33**, 1987, Nr. 8—9, S. 244—247.

Unter den Bedingungen des Dekoktions-Maischverfahrens wurde in Kleinbetriebsausmaß der Einfluß der Ansäuerung des Einmaischgutes durch Milchsäure auf die Sudhausausbeute und die Zusammensetzung des Extrakts der Würze und des Bieres verfolgt. Bei der Verschiebung des pH der Maischen in den optimalen Bereich für die hauptsächlich beim Maischen tätigen sacharolytischen Enzyme wurde eine Erhöhung der Sudhausausbeute um 1,4 % verzeichnet. Die Herabsetzung des pH des Einmaischgutes bedeutet eine intensivere Sacharolyse und Proteolyse, die durch einen höheren Gehalt an Amino-stickstoff und Gesamtstickstoff in den Würzen und durch einen höheren Grad der erreichbaren Vergärung gekennzeichnet ist. Es wurde weiter eine Herabsetzung der Farbe und Erhöhung der Konzentration der Anthocyanogene festgestellt. Die pH-Differenzen der Versuchs- und Vergleichsude gleichen sich im Verlauf des Produktionsprozesses aus. Die sensorischen Eigenschaften des Bieres wurden durch die Ansäuerung des Einmaischgutes nicht beeinflusst.