

# Vliv technologie na tvorbu a využití sacharidických složek při výrobě mladiny a piva

663.44 663.444.45

Ing. STANISLAV ONDROUŠEK, CSc., Vysoká škola chemickotechnologická, katedra kvasné chemie a bioinženýrství, Praha

Ing. PAVEL DOSTÁLEK, Vysoká škola chemickotechnologická, katedra kvasné chemie a bioinženýrství, Praha

**Klíčová slova:** pivo, vřroba, rmutování, kvašení, sacharidy, mladina, regulace, porucha

Sacharidické látky tvoří největší část extraktu sladu, tj. asi 90 až 92 % celkových extraktivních látek. Ve zbytku jsou pak zastoupeny především dusíkaté látky, látky polyfenolového charakteru a množství dalších chemicky značně rozličných sloučenin.

Převážná část sacharidických složek extraktu pochází ze sladu. Protože však slad je konečným produktem sladovacího procesu, ovlivňuje sacharidický extrakt sladu již kvalita sladovaného ječmene. Ječné zrna obsahuje, kromě mnoha dalších látek, značné množství sacharidů. Převážnou část sacharidického podílu tvoří polysacharidy, z nichž nejdůležitější je škrob, který tvoří asi 60 až 65 % sušiny ječného zrna. Neškrobových cukernatých složek je v ječmenu 10 až 15 %, jsou to celulósa, hemi-celulósa, gumovité látky, které jsou tvořeny  $\beta$ -glukany, pentosany a ligniny. Z monosacharidů a nižších oligosacharidů jsou v ječmenu přítomny glukosa, fruktosa, sacharosa, maltosa a rafinosa.

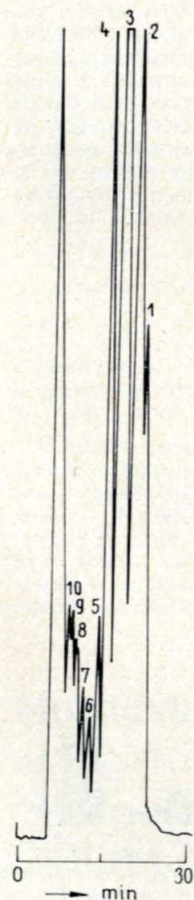
V průběhu klíčení ječného zrna se aktivují amyolytické enzymy  $\alpha$ -amylasa a  $\beta$ -amylasa, které se uplatňují ve varném procesu a štěpí polysacharidy na jednodušší cukry. Ale již v procesu sladování se nově syntetizuje disacharid sacharosa [1], a proto je i ve větším množství přítomen ve sladu. Jak již bylo uvedeno, sacharidy přecházejí jako extraktivní látky ze sladu do mladiny a tvoří asi 90 až 92 % celkových extraktivních látek. Za příznivých podmínek mohou amyolytické enzymy sladu převést až 80 % škrobu na maltosu, přičemž pátí asi toto schéma štěpení škrobu. Škrob nejprve přechází na amyloextriny, ty na erytroextriny, erytroextriny na achroodextriny a ty pak na isomaltosu a maltosu [2]. Toto štěpení škrobu se obecně v praxi nazývá zcukřením.

Škrob se barví roztokem jódu tmavomodře, první vzniklé produkty štěpení, amyloextriny se barví jódem modře až fialově, následující degradační produkty erytroextriny pak fialově až červenohnědé. Další produkty štěpení, achroodextriny, isomaltosa a maltosa s jódem nereagují. Právě tento fakt, že oligosacharidy a achroodextriny, které jsou tvořeny ještě poměrně velkými molekulami polysacharidického charakteru, se nebarví jódem, způsobuje značné rozdíly ve složení jednotlivých rmutů z hlediska obsahu sacharidů, a to zvláště sacharidů využitelných při kvašení.

Je již velmi dlouho známo, že  $\alpha$ -amylasy štěpí rychle řetězce škrobu na dextriny, které nedávají s jódem barevnou reakci, kdežto disacharidmaltosa přitom vzniká pomalu.  $\beta$ -amylasa hydrolyzuje škrob na maltosu a dextriny reagující s jódem fialově a ty pak štěpí dále  $\alpha$ -amylasa na achroodextriny. Při zcukřování škrobu mizí tedy barevná reakce s jódem hlavně působením  $\alpha$ -amylasy. Jódová zkouška je vlastně mírou účinnosti  $\alpha$ -amylasy. Vžitý pojem zcukření tedy indikuje stadium enzymového štěpení škrobu, v němž zmizela barevná reakce s jódem, což ovšem nedokazuje, že vedle maltosy není přítomno ještě velké množství achroodextrinů. Jak již bylo uvedeno, z celkového množství sacharidů mladiny jsou pro průběh kvašení nejdůležitější sacharidy zkvasitelné. Podíl zkvasitelných sacharidů a celkového množství sacharidických látek nám dává představu o zkvasitelnosti mladiny. Toto číslo krát 100 je známo jako zkvasitelnost cukrů a obvykle bývá pro typické mladiny v rozmezí 70 až 80 %. Koncentrace zkvasitelných sacharidů má vliv i na rychlost kvašení a pomnožování kvasnic. V praxi je pozorováno, že mladiny o koncentraci 11 a 12 % prokva-



šují lépe než mladiny koncentrovanější nebo ředěnější. Narziss uvádí [3], že z hlediska distribuce zkvasitelných sacharidů v mladině je optimální následující složení, jež zajišťuje dobré prokvašení, kolem 67 %: hexosy 7–9 %, sacharosa 3–4 %, maltosa 43–45 %, maltotriosa 11 až 13 %. Tato známá fakta byla dříve zjišťována a sledována pomocí komplikované a časově velmi náročné papírové chromatografie. My jsme se v současné době pokusili ověřit a rozšířit platnost těchto poznatků pomocí HPLC na iontoměničích (obr. 1). Analyzovali jsme velké množství sladin a mladin a zjišťovali vliv rmutovacího procesu na tvorbu jednotlivých sacharidických složek.

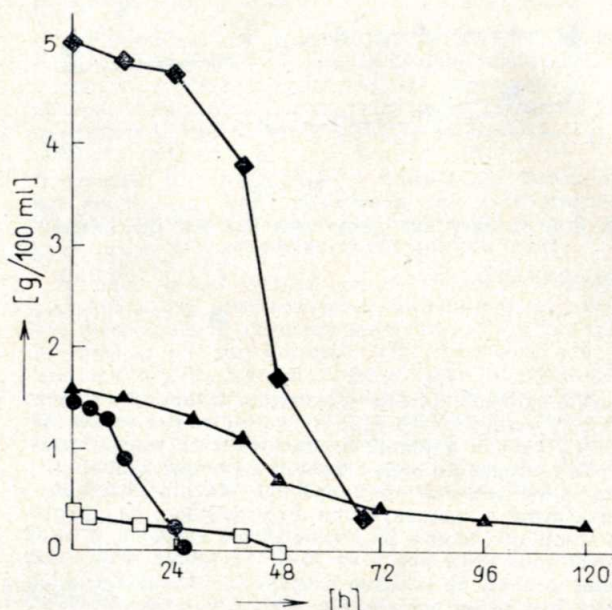


Obr. 1. Chromatogram analýzy sacharidických složek 12% mladiny. Kolona ocelová 25 X 0,8 cm OSTION LG KS 0403 v Ag<sup>+</sup> cyklu (75 %). Eluční činidlo redestilovaná voda, teplota 85 °C, detekce refraktometricky.  
Sacharidické složky: 1 — fruktosa, 2 — glukosa, 3 — maltosa, 4 — maltotriosa, 5 až 10 — maltotetraosa až maltonaosa

Obecně se nám potvrdilo, že vliv  $\alpha$ -amylasy je rozhodující z hlediska odbourávání vyšších dextrinů. Poměrně zajímavé však bylo zjištění velmi významného vlivu prodlevy při 60 až 65 °C na tvorbu monosacharidů. Monosacharidy jsou totiž na jedné straně velmi důležité při započatí hlavního kvašení, na druhé straně však mohou způsobit značné problémy, jestliže je jejich podíl nepřiměřeně vysoký. Přitom se zvláště uplatňuje vliv glukosy. Důvodem tohoto faktu jsou procesy, které probíhají při vlastním využití sacharidů kvasničnou buňkou. Počátečním krokem ve využití jakéhokoliv cukru kvasinkou je totiž obvykle jeho průchod buněčnou membránou bez změny, nebo v případě některých disacharidů, např. sacharosy, je prvním krokem hydrolyza vně buňky a následující vstup většiny nebo některých hydrolytických produktů do buňky. Transport sacharidů plasmatickou membránou může být uskutečněn třemi základními cestami: usnadněnou difuzí, aktivním transportem, při kterém se spotřebovává energie, a skupinovou translokací [4]. Poslední z těchto cest je pozorována hlavně u bakteriálních systémů, ve kterých je spojena s fosforylací sacharidů [5]. Usnadněná difuze probíhá podle koncentračního gradientu a je závislá jak na koncentraci vně buňky, tak i uvnitř. Koncentrace uvnitř buňky je neustále snižována dalším metabolismem prošých sacharidů [6]. Nicméně u cukrů, které vstupují do kvasin-

kových buněk aktivním transportem, je tendence k mnohem významnější akumulaci sacharidů uvnitř buňky.

Pro pivovarské kvasinky používané v našich podmínkách jsou základní zkvasitelné sacharidy glukosa, fruktosa, maltosa, sacharosa a maltotriosa. Ačkoli mladina obsahuje normálně třikrát více glukosy než fruktosy, pivovarské kvasinky metabolizují glukosu mnohem rychleji. Tato vlastnost byla pozorována nejen u pivovarských kvasinek, ale i u jiných kmenů *Saccharomyces*. Dá se tedy říci, že glukosa je první sacharid, který pivovarské kvasinky využívají při zkvašování mladiny. Podle Stewarta [7] přibližně do 24 hodin klesá hladina glukosy na velmi nízkou úroveň, do 48 hodin klesá zhruba na stejnou úroveň obsah fruktosy. Mezi 24. a 48. hodinou začíná výrazněji klesat obsah disacharidů a trisacharidů, tj. maltosy a maltotriosy (obr. 2). Pro podmínky našich pivovarů jsme našli průběh odbourávání sacharidů mladiny



Obr. 2. Úbytek sacharidů při hlavním kvašení podle Stewarta

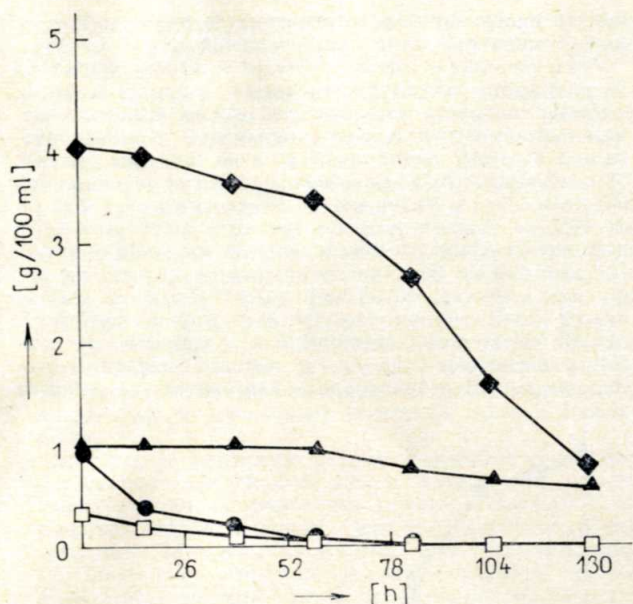
● — glukosa  
◆ — maltosa  
□ — fruktosa  
▲ — maltotriosa

poněkud rozdílný a jeho obvyklý průběh je znázorněn na obrázku 3.

Lze tedy obecně říci, že glukosa je jakýsi startující sacharid a teprve po jeho spotřebování nastává odbourávání nejvýznamnějšího sacharidu mladiny, maltosy.

Protože maltosa a maltotriosa jsou do kvasničné buňky transportovány aktivním transportem, je vcelku pochopitelné, že glukosa i fruktosa jsou využívány přednostně. Na tomto místě je třeba se zmínit ještě o dalším významném disacharidu, kterým je sacharosa. Normálně je v mladině přítomna v malém množství, přibližně 2 až 3 g.l<sup>-1</sup>. Tato sacharosa pochází ze sladu, kde vzniká v průběhu sladování. Sacharosa je před vstupem do buňky invertována na glukosu a fruktosu konstitutivním enzymem  $\beta$ -fruktofuranosidasou a tato hydrolyza sacharosy je velmi rychlá. Jestliže pak mladina obsahuje větší množství glukosy, které je posléze zvýšeno o glukosu vzniklou hydrolyzou sacharosy přidané např. jako surogát, může dojít k situaci, kdy poměr maltosy a glukosy se blíží jedné. V takovém případě bude odbourávání maltosy zdrženo o více než 24 hodin a během této doby může výrazně poklesnout množství asimilovatelného dusíku. To může mít za následek velmi pomalé prokvašování, popř. zastavení hlavního kvašení, protože mladina neobsahuje potřebné množství dusíkatých složek nutných pro optimální průběh hlavního kvašení. Tak mohou vznikat problémy při použití vyššího procenta surogace sacharosou, popř. zvýšením podílu ječného šrotu nad





Obr. 3. Obvyklý průběh odbourávání sacharidických složek v podmínkách čs. pivovarů

● — glukosa  
◆ — maltosa  
□ — fruktosa  
▲ — maltotriosa

obvyklé hodnoty. Dalším negativním jevem, který může způsobit vysoký obsah glukosy, je nadměrná tvorba některých vyšších alkoholů a odpovídajících esterů, zvláště pak n-propanolu, amylalkoholu a isoamylalkoholu [8]. Tyto látky jsou tvořeny v průběhu hlavního kvašení a dokvašování z aminokyselin. Bylo zjištěno, že glukosa má stimulující účinek na tvorbu těchto alkoholů, a to od koncentrace vyšší než 5 až 10 %. Prakticky pak může nastat situace, že mladina s vysokým obsahem glukosy prokvašuje nejen pomalu, ale navíc pivo obsahuje velké množství esterů a vyšších alkoholů, což se výrazně projevuje na jeho organoleptických vlastnostech.

Je tedy vhodné, aby obsah glukosy byl udržován v určitém konstantním poměru k obsahu maltosy a podle našich zjištění by tento poměr neměl klesnout pod jednu polovinu. Jestliže obsah glukosy stoupne do té míry, že překročí tento poměr, hrozí rizika, o kterých jsme se zmínili.

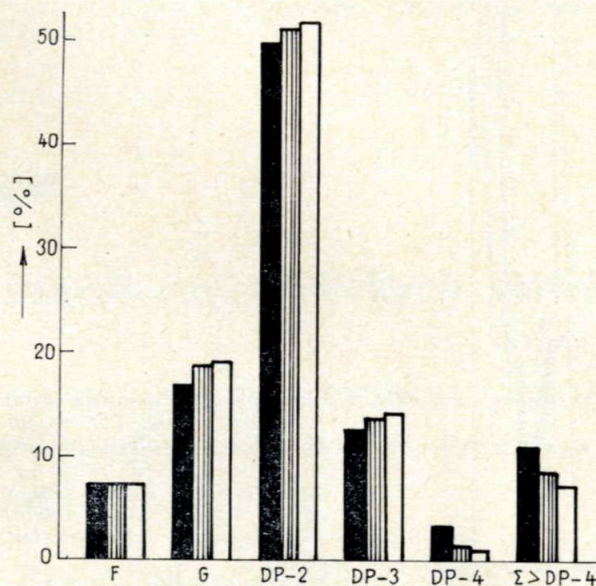
Z hlediska vlastní technologie rmutování jsme v našich pracích sledovali a porovnávali vliv dvou základních rmutovacích postupů, tj. infuzního a dekokčního. Dále jsme sledovali obsah sacharidů ve sladinách připravených dvourmutovým dekokčním způsobem při různých surogaci ječným šrotem. V případě infuzního rmutování jsme se zabývali zvláště sledováním a vlivem prodlev při 65 a 72 °C na tvorbu monosacharidů a oligosacharidů.

Při rmutovací prodlevě 65 °C stoupá obsah monosacharidů po celou dobu této prodlevy, obsah maltosy se v prvních pěti minutách prakticky nemění, mezi 5. až 10. minutou dochází k největšímu nárůstu. Od desáté do dvacáté minuty množství maltosy ještě poměrně rychle stoupá. Trisacharidů nejvíce přibývá mezi 15. a 20. minutou. Množství vyšších oligosacharidů kolísá, jejich přírůstek však při teplotě 65 °C není nijak významný.

Při prodlevě 72 °C stoupá množství monosacharidů přibližně do páté minuty a poté jejich tvorba ustává. Obsah maltosy pozvolna vzrůstá, nejvíce se jí tvoří mezi 10. až 15. min. Množství trisacharidů se mění pouze nepatrně, obsah vyšších oligosacharidů do páté minuty slabě klesá a poté dochází k jejich rychlému nárůstu. Z naměřených údajů vyplývá, že nejvíce maltosy vzniká v teplotním rozmezí 60 až 65 °C během 15 minut, poté její obsah vzrůstá již pouze pozvolna. Domníváme se tedy, že pro dosažení dostatečného množství maltosy, a to zvláště u méně kvalitních sladů, by měla být zařazena

dostatečně dlouhá prodleva při 60 až 65 °C, trvající alespoň 15 minut. Prodleva při 72 °C vykazuje nárůst vyšších oligosacharidů. Delším držením této prodlevy na úkor 65 °C se dá upravovat vzájemný poměr zkvasitelných a nezkrasitelných sacharidů.

V dalších pracích jsme se zabývali vlivem typu dekokčního rmutování, tj. jednorumutového, dvourmutového a třírumutového postupu na vznik oligosacharidů, a to zvláště s ohledem na obsah zkrasitelných sacharidů (obr. 4). Zatímco obsah fruktosy je ve všech třech typech rmutovacího procesu prakticky shodný, je obsah glukosy u dvourmutového a třírumutového postupu vyšší. V případě disacharidů je obsah u jednotlivých rmutovacích postupů taktéž rozdílný, avšak k výraznějším rozdílům dochází u trisacharidů a tetrasacharidů. Tetrasacharidů vzniká při jednorumutovém procesu zhruba dvakrát více než u dvourmutového a třírumutového postupu a podobná situace nastává i u vyšších oligosacharidů. Zásadní rozdíl mezi dvourmutovým a třírumutovým postupem jsme nezjistili a lze tedy předpokládat, že dobře provedeným dvourmutovým postupem lze dosáhnout dostatečného využití extraktu sladu, zatímco v jednorumutovém postupu je využití extraktivních látek sladu podstatně nižší.



Obr. 4. Zastoupení zkrasitelných sacharidů v mladinách připravených jednorumutovým, dvourmutovým a třírumutovým postupem.

F — fruktosa, G — glukosa, DP-2 — maltosa, DP-3 — maltotriosa, DP-4 — maltotetraosa, Σ DP-4 — vyšší oligosacharidy

■ — jednorumutový postup  
▨ — dvourmutový postup  
□ — třírumutový postup

V posledních pracích jsme se zabývali sledováním obsahu sacharidů ve sladinách připravených dvourmutovým způsobem z rozdílných sladů při různých surogaci ječným šrotem. Z výsledků vyplynulo, že již při surogaci 15 % a zvláště 25 %, se zřetelně snížil obsah celkových zkrasitelných sacharidů, a to až o 26 %. Současně s tím jednoznačně kleslo zastoupení zkrasitelných sacharidů, tj. vlastní obsah fruktosy, glukosy, maltosy a maltotriosy. Potenciální poměr maltosy a glukosy zůstal zachován a pohyboval se v rozmezí 27 až 37 %. Z tohoto hlediska lze tedy konstatovat, že surogace 15 % ječmene je prakticky hraniční hodnota pro možnost dobrého využití extraktu sladu a ječmene.

Průběh tvorby a využití sacharidických složek v průběhu výroby piva se stává opět aktuální z důvodu zavádění nových technologických zařízení do pivovarství, jakými jsou např. CKT. Podrobnější poznání procesů,



kteřé probíhají při rmutování, při hlavním kvašení a dokvašování by totiž mělo umožnit optimalizovat tyto procesy do té míry, aby kvalita finálního výrobku i průběh výroby nebyl narušen, nedocházelo k technologickým ztrátám a popř. aby mohla být do těchto procesů zaváděna výpočetní technika, řídicí technika a automatizace. V takovém případě je totiž nezbytné, aby byla stanovena kritéria, která budou rozhodující pro řízení vlastních výrobních procesů a zajistí tak bezchybný průběh výroby.

*Předneseno na XXIII. pivovarsko-sladařském semináři ve dnech 21. a 22. 11. 1986 v Plzni*

#### Literatura

- [1] BAČVAROV, V.: Disertační práce VŠCHT Praha, 1977.
- [2] ENEVOLDSEN, B. S., SCHMIDT, F.: J. Inst. Brew. **60**, 1974, s. 520.
- [3] NARZIŠ, L.: Petit J. Brass.: **60**, 1972, s. 348.
- [4] BARNETT, J. A.: Adv. Carb. Chem. Biochem.: **32**, 1976, s. 125.
- [5] ROSEMAN, S.: Metabolic Pathways, ed. by L. E. Hokin, Academic Press, New York, 1972, 3. vyd., s. 41.
- [6] ROSEMAN, S.: The Molecular Basis of Biological Transport, J. F. Woessner and F. Hnijing eds. Academic Press, New York 1972, s. 181.
- [7] STEWART, G. G., PANCHAL, C. J.: Brewers Digest **54**, 1979, č. 6, s. 36.
- [8] ENGAN, S.: J. Inst. Brew.: **76**, 1970, s. 254.

*Lektoroval Ing. Jiří Šrogl*

**Ondroušek, S. - Dostálék, P.: Vliv technologie na tvorbu a využití sacharidických složek při výrobě mladiny a piva.** Kvas. prům. **33**, 1987, č. 11, s. 322—325.

V článku jsou shrnuta fakta o tvorbě a odbourávání sacharidických složek v průběhu výroby piva, a to zvláště se zaměřením na rmutovací proces a hlavní kvašení. Uvádějí se údaje o možnostech regulace tvorby sacharidických složek v průběhu rmutování z hlediska různých rmutovacích postupů. Současně je diskutován vliv množství a zastoupení jednotlivých sacharidů na vznik poruch v průběhu hlavního kvašení.

**Ondroušek, S. - Dostálék, P.: Vliv technologie na образование сахаридных компонент при производстве охмеленного сусла и пива.** Квас. прум. **33**, 1987, № 11, стр. 322—325.

V статье подобраны факты об образовании и расщеплении сахаридных компонент в течение производства пива, и то особенно в отношении к процессу затирания и главному брожению. Приводятся данные о возможностях регулирования образования сахаридных компонент в продолжении затирания с точки зрения разных его способов. Одновременно обсуждается влияние количества и представления отдельных сахаридов на возникновение нарушений в процессе главного брожения.

**Ondroušek, S. - Dostálék, P.: Effect of Technology on Formation and Utilization of Saccharidic Compounds in Production of Wort and Beer.** Kvas. prům. **33**, 1987, No. 11, pp. 322—325.

The formation and degradation of saccharidic compounds during mashing and principal fermentation is described. A possible control of the formation of saccharidic compounds during mashing is discussed from the standpoint of different mashing procedures.

**Ondroušek, S. - Dostálék, P.: Einfluß der Technologie auf die Bildung und Ausnutzung der saccharidischen Bestandteile bei der Erzeugung von Würze und Bier.** Kvas. prům. **33**, 1987, Nr. 11, S. 322—325.

In dem Artikel werden die Tatsachen über Bildung und Abbau der saccharidischen Bestandteile im Verlauf der Biererzeugung zusammengefaßt, und zwar besonders in Hinsicht auf die Prozesse des Maischens und der Hauptgärung. Es werden Angaben über die Möglichkeiten der Regulierung der Bildung saccharidischer Bestandteile vom Standpunkt verschiedener Maischverfahren angeführt. Es wird auch der Einfluß der Menge und Vertretung der einzelnen Saccharide auf die Störungen im Verlauf der Hauptgärung diskutiert.