

Z výzkumu a praxe

ZMĚNY VÝZNAMNÝCH VLASTNOSTÍ PIVA OXIDACÍ PERSÍRANEM DRASELNÝM

Ing. JAN ŠAVEL, CSc., Ing. MARIE PROKOPOVÁ, Ing. DANA ZDVIHALOVÁ, B. Budvar, n. p.,
Č. Budějovice

Klíčová slova: pivo, vlastnosti, změny, oxidace, persíran draselný

1. ÚVOD

Důležitým znakem kvality piva je zachování všech kvalitativních parametrů po co nejdelší dobu beze změny. Kromě zkázy piva pomnožením mikroorganismů podléhají změnám zejména barva a koloidní stabilita, popř. pěnivost. Závažnější jsou změny vůně a chuti, které lze rozeznat již před porušením koloidní stability.

Koloidní stabilita se hodnotí teplotním šokováním [1]. Protože u stabilizovaných piv může šokovací zkouška trvat příliš dlouho, používají se rychlé metody, založené na stanovení jednotlivých složek piva, nebo jejich schopnosti tvořit zákaly s přidanými činidly [2].

Změny vůně a chuti se obvykle posuzují po umělém stárnutí piva při vyšších teplotách. Současně se hledají lehce stanovitelné látky, jejichž tvorba souvisí se stárnutím piva [3].

Pro analytické hodnocení stárnutí piva se používají různé testy, např. test s kyselinou thiobarbiturovou, stanovení acetaldehydu a nenasyčených aldehydů, nebo ethylenu v hrdle láhvi. V poslední době použili japonští autoři ke stejnému účelu měření chemiluminiscence a redukční aktivity piva [4].

Smyslové stárnutí piva je složitý komplex reakcí, zahrnující oxidaci mastných kyselin, nenasyčených aldehydů, radikálovou oxidaci vyšších alkoholů aj. K tomu přistupují oxidační změny hořkých látek.

Mnoho z těchto reakcí vyžaduje kyslík, jehož přítomnost výrazně urychluje stárnutí piva. Nežádoucí vliv kyslíku se může uplatnit již v počátečních fázích výroby [5].

Studium oxidačních změn piva je časově velmi náročné a vyžaduje pracné sledování rozpuštěného kyslíku i vzdušného kyslíku v hrdle láhvi. Jedním z možných řešení tohoto problému je oxidace piva vhodným oxidačním činidlem za standardních podmínek.

2. MATERIÁL A METODY

2.1 Chemikálie a roztoky

5% roztok oxidačního činidla se připravil roz-

pouštěním peroxodisíranu $K_2S_2O_8$ (persíranu) draselného p.a. (Lachema, n. p., Brno).

2.2 Dávkování roztoku persíranu draselného do piva

Do 0,5l láhvi s 10% nebo 12% pivem se po otevření pipetoval 5% roztok persíranu draselného v množství 1 až 5 ml (0,01 až 0,05 %). Do srovnávacích vzorků se dávkovalo stejné množství destilované vody a všechny láhve se uzavřely korunou. Pro každou sérii zkoušek se použila jiná partie piva.

2.3 Teplotní šokování

Láhve s pivem se zahřívaly v sušárně na požadovanou teplotu, nebo chladily ve vodní lázni. Po stanovené době ohřevu se láhve přemístily do šokovací jednotky ECCO mini (Dr. Thiemt, SRN) a chladily 24 h v ledové lázni při 0 °C. Vyloučený zákal se měřil v zákaloměru LTP 6B (Dr. Lange, SRN).

2.4 Intenzita oxidační vůně

Intenzita oxidační vůně se hodnotila podle empirické devítibodové stupnice: 1 — žádná, 2 — právě postřehnutelná, 3 — velmi slabá, 4 — slabá, 5 — střední, 6 — výrazná, 7 — silná, 8 — velmi silná, 9 — nadměrně silná.

2.5 Barva piva

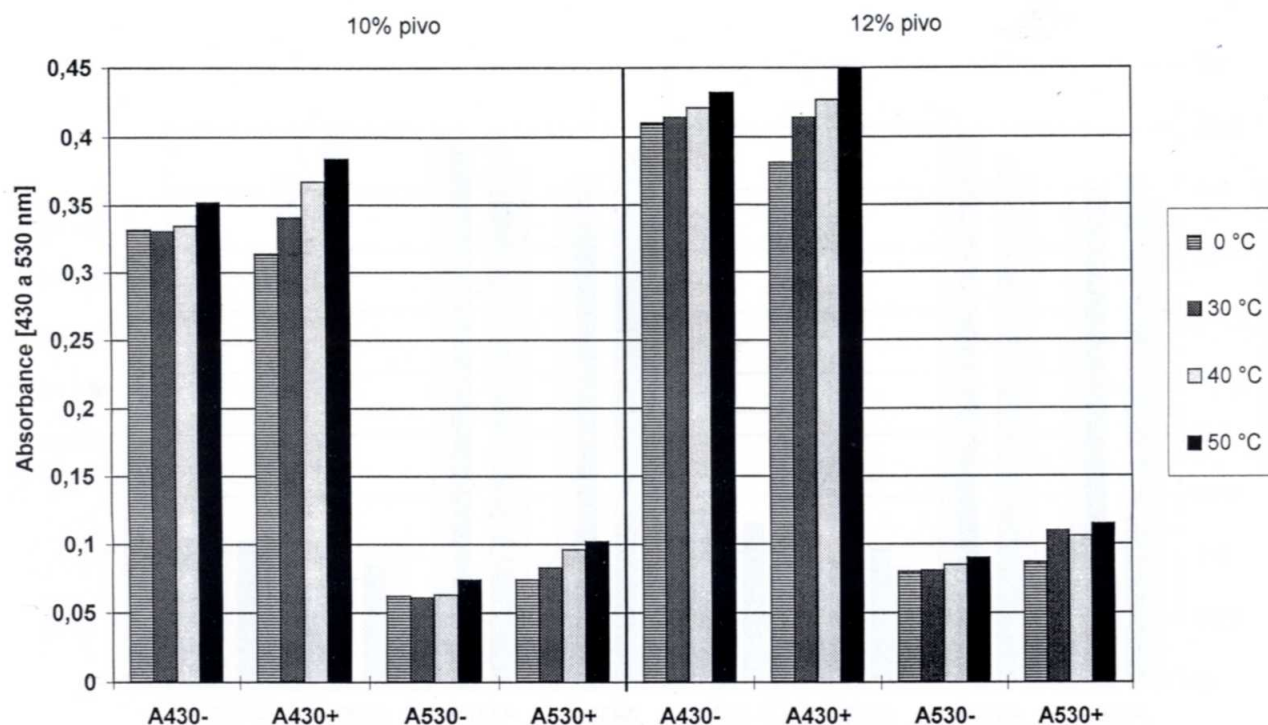
Barva piva se stanovila měřením absorbance piva při 20 °C v 1 cm skleněné kyvetě v spektrofotometru CADAS 100 (Dr. Lange, SRN). Zaznamenávaly se hodnoty absorbance při 430 a 530 nm proti destilované vodě.

3. VÝSLEDKY

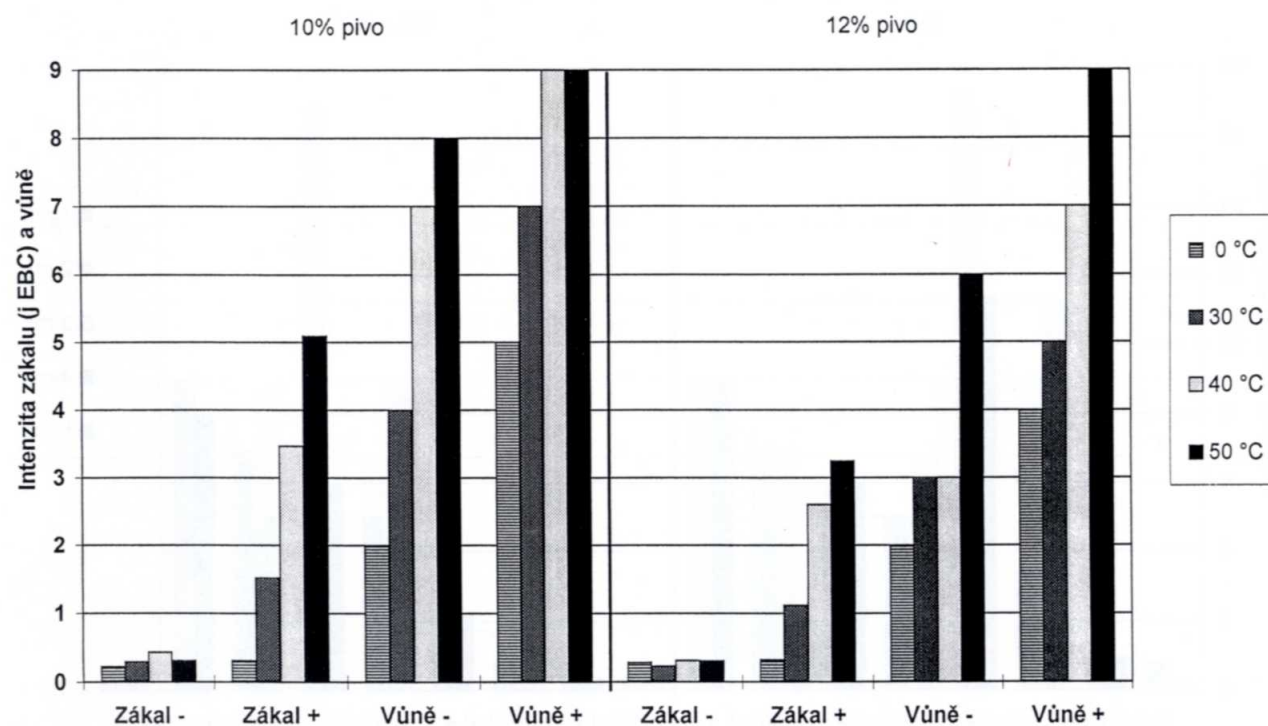
3.1 Vliv teploty na oxidaci piva

Láhve s přídavkem destilované vody a roztoku persíranu draselného (0,05%) se udržovaly tři dny při 30,40 a 50 °C. Po dalších 24 h v ledové lázni se měřily zákal, barva a posoudila vůně vzorků. Výsledky pokusů uvádějí obr. 1 a 2.

Obr. 1 Změna absorbance při oxidaci 10% a 12% piva persíranem draselným (0,05 %+, 0 %–), ohřev 3 dny při 0, 30, 40 a 50 °C



Obr. 2 Změna chladového zákalu a vůně při oxidaci 10% a 12% piva persíranem draselným (0,05 %+, 0 %–), ohřev 3 dny při 0, 30, 40 a 50 °C



3.2 Vliv koncentrace persíranu draselného na oxidaci piva

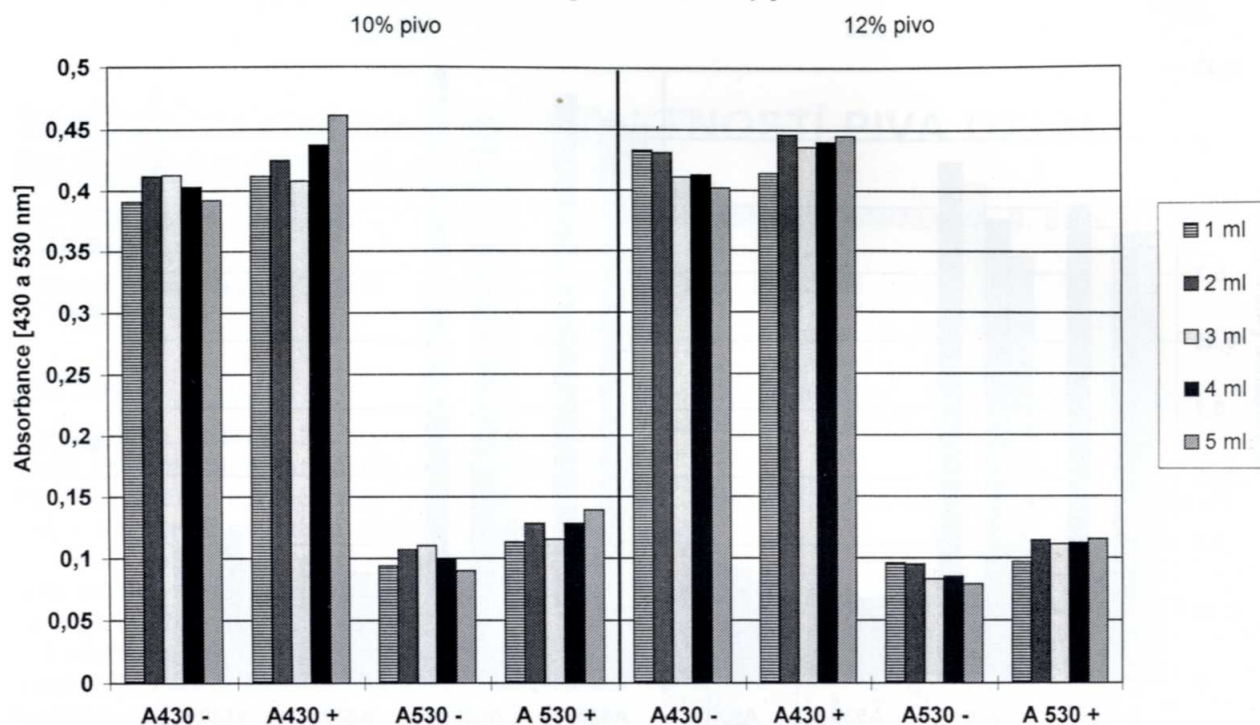
Láhve s přidavkem destilované vody a roztoku persíranu draselného (0,01 až 0,05 %) se udržovaly 3 dny při 50 °C. Po dalších 24 h v ledové lázni se

měřily zákal, barva a posoudila vůně vzorků. Výsledky pokusů uvádějí obr. 3 a 4.

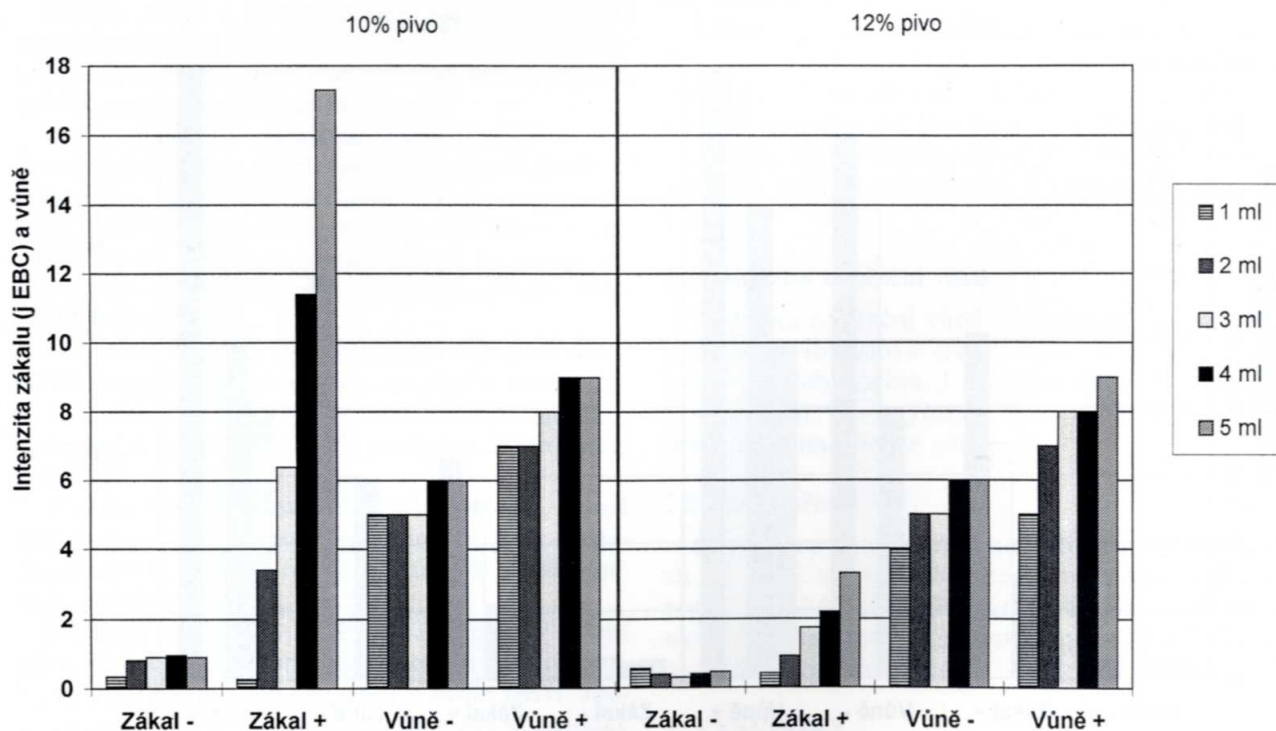
3.3 Vliv doby ohřevu na oxidaci piva

Láhve s přidavkem destilované vody a roztoku persíranu draselného (0,05 %) se ohřívaly 1 až 3

Obr. 3 Změna absorbance při oxidaci 10% a 12% piva po přidavku 1–5 ml 5% persíranu draselného (+), nebo vody (–) k 500 ml piva, Ohřev 3 dny při 50 °C



Obr. 4 Změna chladového zákalu a vůně při oxidaci 10% a 12% piva po přidavku 1–5 ml 5% persíranu draselného (+), nebo vody (–) k 500 ml piva. Ohřev 3 dny při 50 °C



dny při 50 °C). Po dalších 24 h v ledové lázni se měřily zákal, barva a posoudila vůně vzorků. Výsledky pokusů uvádějí obr. 5 a 6.

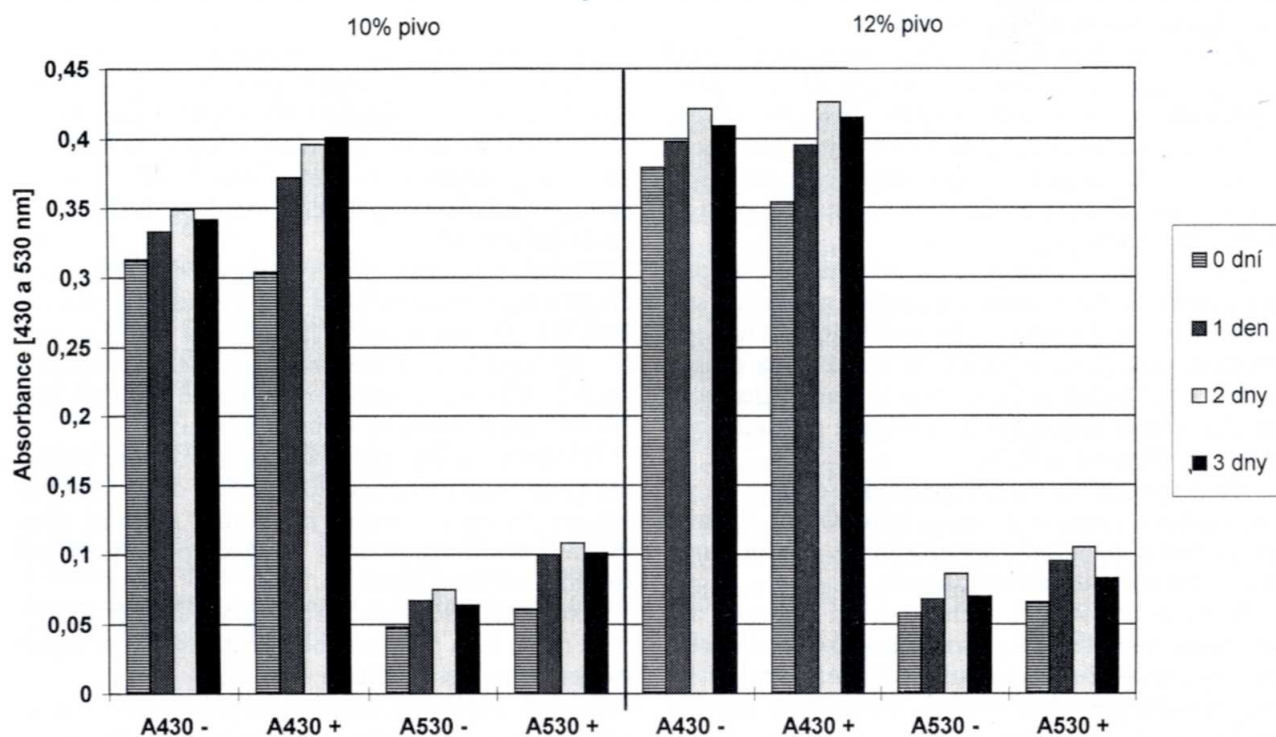
4. DISKUSE

Nepříznivý vliv oxidace piva na jeho vlastnosti

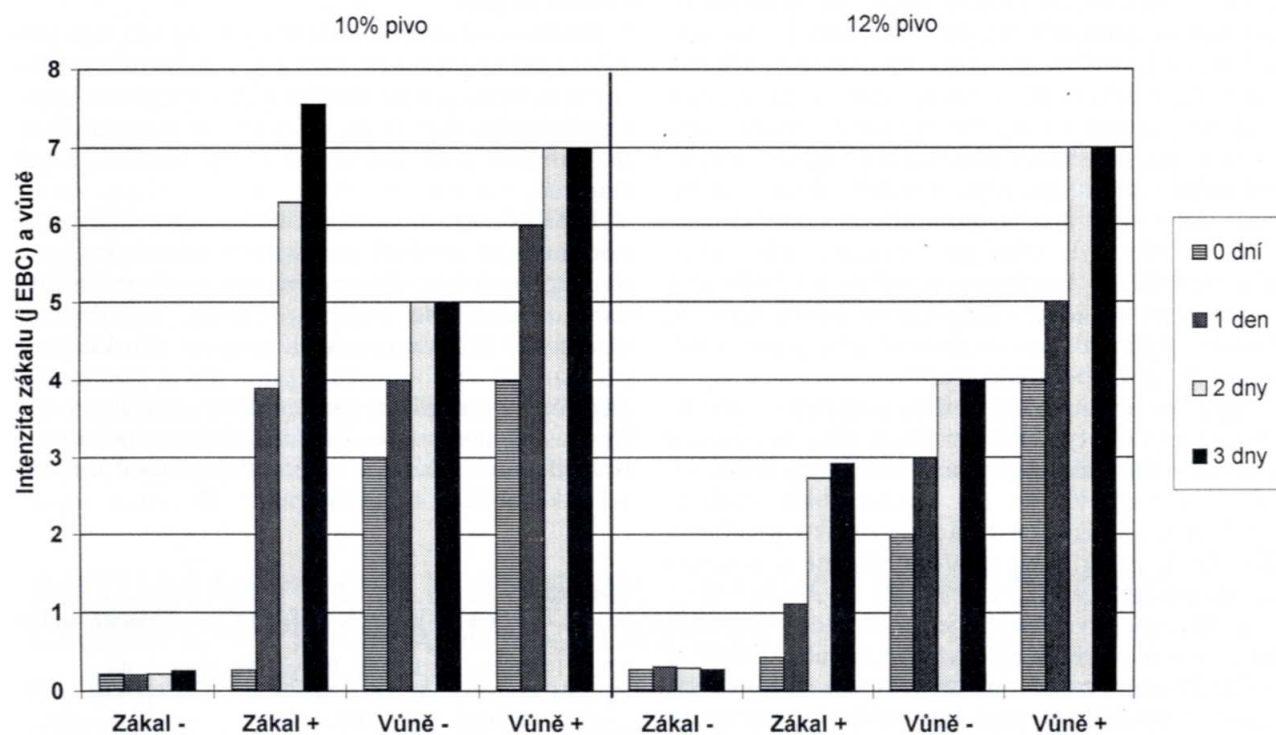
je všeobecně známý. Oxidací se narušuje koloidní i smyslová stabilita piva, vzrůstá intenzita barvy a mění se její odstín. Při studiu stárnutí se pivo obvykle uchovává při 30 až 50 °C, aby se tyto změny urychlily.

Stočené pivo obsahuje různé množství rozpuště-

Obr. 5 Změna absorbance při oxidaci 10% a 12% piva persíranem draselným (0,05 %+, 0 %-), ohřev 0 až 3 dny při 50 °C



Obr. 6 Změna chladového zákalu a vůně při oxidaci 10% a 12% piva persíranem draselným (0,05 %+, 0 %-), ohřev 0 až 3 dny při 50 °C



ného kyslíku a vzdušného kyslíku v hrdle láhvi, měnící se mezi jednotlivými láhvemi a stáčkami. Z těchto důvodů jsou výsledky pokusů obtížně srovnatelné a u pív s vysokou stabilitou nebo s nízkým celkovým obsahem kyslíku se mohou změny vlastností piva hodnotit až po delší době.

Studie změn vlastností piva při stárnutí jsou proto nepřesné, zdlouhavé a analýza vlivu jednotlivých složek piva na jeho stárnutí obtížná.

Proces stárnutí piva a stanovení jeho odolnosti se může urychlit působením oxidačního činidla. Oxidační činidlo musí být bezbarvé, dostatečně

stálé, se snadnou a reprodukovatelnou přípravou. Těmto podmínkám vyhovují roztoky pevných látek, např. persíranu draselného.

Za těchto podmínek je vliv rozpuštěného kyslíku a vzduchu v hrdle láhvi výrazně nižší ve srovnání s vlivem oxidačního činidla. Oxidace se stává řídicí složkou stárnutí piva a za konstantních podmínek lze proto sledovat vliv ostatních složek piva na stárnutí. Tento postup je možné nazvat oxidačním šokováním piva.

Enzymová oxidace piva za přítomnosti peroxidu vodíku se v pivovarské analytice používá k stanovení tzv. oxidovatelných polyfenolů, které po oxidaci reagují se síranem cinchoninu za tvorby zákalu [6]. Je však obtížné zaručit standardní podmínky reakce vzhledem k nestálosti peroxidu vodíku i enzymové aktivity.

Dávkování roztoku persíranu draselného do piva vyvolalo typické projevy oxidačního stárnutí piva. Podle vizuálního posouzení se odstín barvy měnil od žluté do červenohnědé.

Je zajímavé, že při mírné oxidaci hodnoty absorpce v některých případech dokonce klesaly, ale při silnější oxidaci rostly, přičemž se relativně více měnila absorpce při 530 nm. Pivo pravděpodobně obsahuje látky, které se oxidací odbarvují, i látky, u nichž se intenzita barvy zvyšuje.

Objektivní posouzení barvy předpokládá zpracování absorpčního spektra v celé viditelné oblasti. Ze vzájemných změn absorpce při 430 a 530 nm je zřejmé, že vizuálně hodnocená barva piva může velmi citlivě reagovat na oxidaci piva.

S postupující oxidací se výrazně měnila vůně piva. Charakter vůně odpovídal změnám při přirozeném stárnutí piva po dlouhou dobu a popisům změn vůně a chuti piva v literatuře [3].

Z počátku byla vůně piva ovocná nebo nasládlá, později po lepence, s konečným přechodem v ostrou až štiplavou vůni s karamelovou složkou. Pro jemnější rozlišení oxidačních vůní jsme zvolili jemnější, devítibodovou stupnici.

Opatrné ochutnání piva (bez polknutí), potvrdilo opět výskyt typické cizí chuti charakteristické pro staré pivo. Změny vůně a chuti byly velmi výrazné a projevy se po krátké době oxidace. Vzhledem k částečné toxicitě roztoku persíranu draselného však nelze chuťové vlastnosti podrobně zkoumat.

S oxidací piva klesla jeho koloidní stabilita, hodnocená tvorbou chladového zákalu. Zákal se po opětovném zahřátí na laboratorní teplotu vždy znovu rozpustil. U piva bez přídavku persíranu draselného se nezměnila během ohřevu jeho koloidní stabilita, zatímco oxidace vždy výrazně přispěla k tvorbě chladových zákalů. Tímto způsobem je proto možné hodnotit odolnost piva proti narušení koloidní stability oxidačními pochody.

Na stejném základě lze pravděpodobně v krátkém čase rozeznat rozdíly mezi pivy s různou ko-

loidní stabilitou. Je zajímavé, že mezi změnami barvy a koloidní stability existovala kladná korelace.

Ve všech zkouškách se porovnávaly vlastnosti piv s přídavkem roztoku persíranu draselného proti vzorkům s přídavkem destilované vody. Tímto způsobem se i do srovnávacích vzorků vnášelo malé množství rozpuštěného kyslíku z vody spolu s vzdušným kyslíkem, který do hrdla láhvi vnikl po otevření.

Změny vlastností piva s přídavkem oxidačního činidla byly výrazně větší než u vzorků s přídavkem destilované vody. V laboratorní praxi je proto při studiu oxidace možné zanedbat drobné změny způsobené přirozeným kolísáním celkového obsahu kyslíku ve stočeném pivu.

Oxidační změny piva závisely na teplotě oxidace, koncentraci oxidačního činidla i době jeho působení. Proto je možno při studiu stárnutí piva vybrat vhodné podmínky oxidace pro optimální řešení určitého problému.

Oxidační změny byly rovněž výraznější u 10% piva než u 12% piva, což odpovídá změnám těchto piv při jejich přirozeném stárnutí.

Roztok persíranu draselného je bezbarvý a jeho přídavkem se prakticky nemění obsah oxidu uhličitého v pivu. Proto je možno studovat oxidační změny piva při zachování ostatních typických vlastností piva.

Studie oxidačních změn mají velký význam pro zvyšování kvality piva, neboť se současnou stabilizační technikou není obtížné připravit piva s vysokou koloidní stabilitou, ale nelze se vyhnout dobře patrným změnám smyslových vlastností při stárnutí.

Typické změny vůně piva lze rychle a snadno hodnotit po oxidaci persíranem draselným, což může přispět k studiu mechanismu stárnutí a hledání zásahů pro zvýšení stability smyslových vlastností. Pro senzoryckou analýzu vzorků piva při stárnutí se doporučuje porovnávat hodnocení cizí vůně s kompletní senzoryckou analýzou v širším časovém odstupu. Zvýšení odolnosti piva proti oxidačním změnám se pravděpodobně uplatní v konkurenčním boji pivovarů.

Literatura

- [1] BATCHVAROV, V. V., CHAPON, L.: *Mschr. Brauwiss.*, **38**, 1985, s. 331.
- [2] CHAPON, L.: *J. Inst. Brew.*, **99**, 1993, s. 49.
- [3] MIEDANER, H., NARZISS, L., EICHHORN, P.: *Proc. EBC Congr.* 1991, s. 401.
- [4] KANEDA, H., a kol.: *MBAA Techn. Quart.*, **32**, 1995, s. 90.
- [5] BARMFORTH, C. W., CLARKSON, S. P., LARGE, P. J.: *Proc. EBC Congr.* 1991, s. 617.
- [6] THOMPSON, C. C., FORWARD, E.: *J. Inst. Brew.*, **75**, 1969, s. 37.

Lektorovala prof. ing. G. Basařová, DrSc.
Do redakce došlo 20. srpna 1995

Šavel, J.—Prokopová, M.—Zdvihalová, D.: Změny významných vlastností piva oxidací persíranem draselným. Kvas. prům., 41, 1995, č. 12, s. 374—379.

Článek se zabývá změnami barvy, koloidní stability, chuťových vlastností a vůně piva po oxidaci persíranem draselným. Roztok persíranu draselného se dávkoval do lahví s pivem (0,01 až 0,05 %) a po uzavření korunkou se láhve ohřívaly při 30 až 50 °C po dobu 1 až 3 dny. Přídavek persíranu draselného výrazně zvyšoval barvu, intenzitu oxidační vůně a snižoval koloidní stabilitu. Barva piva se měnila od žluté po červenohnědou, vůně od nasládlé k lepenkové až po ostrou, štiplavou a karamelovou vůni starého piva. Popsaná metoda dovoluje rychle vyvolat typické znaky stárnutí piva, probíhající jinak po dlouhou dobu, což může přispět k studiu mechanismu stárnutí.

Šavel, J.—Prokopová, M.—Zdvihalová, D.: The Changes of Significant Beer Properties Through Potassium Peroxosulphate Oxidation. Kvas. prům. 41, 1995, č. 12, s. 374—379.

Changes in colour, colloidal stability, flavour properties and beer aroma after oxidation through potassium peroxosulphate are discussed. Potassium peroxosulphate solution was being dosed into bottles containing beer (0,01—0,05 %) and after their sealing the bottles were warmed up for 1 to 3 days at 30—50 °C. Potassium peroxosulphate admixture manifested itself through colour enhancement oxidation aroma intensity and colloidal stability decrease. Beer colour underwent changes from yellow to red-brownish, beer aroma from touch of sweetness to cardboard, pungent, bity and caramel aroma of old beer. The described method allows a rapid evoking of beer ageing typical features, which, otherwise are under progress for a long time period, offering thus contribution to beer ageing process investigation.

Šavel, J.—Prokopová, M.—Zdvihalová, D.: Veränderungen bedeutender Eigenschaften des Bieres durch Oxidation mittels Kalium-Peroxodisulfat. Kvas. prům., 41, 1995, Nr. 12, S. 374—379.

Die Autoren befassen sich in der Mitteilung mit den Veränderungen der Farbe, der kolloidalen Stabilität, der Geschmackseigenschaften und des Aromas beim Bier nach der Oxidation durch Kalium-Peroxodisulfat. Die Kalium-Peroxodisulfatlösung wurde in die Flaschen mit Bier dosiert (0,01 bis 0,05 %). Die Flaschen wurden nach dem Verschliessen mit Kronenkorken auf 30—50 °C in der Dauer von 1—3 Tagen erwärmt. Die Kaliumperoxodisulfat-Zugabe erhöhte in markanter Weise die Farbe und die Intensität des Oxidationsgeruchs und verminderte die kolloidale Stabilität. Die Farbe des Bieres ging von gelb zu rotbraun über, der Geruch von einem süsslichen Pappgeruch bis zu einem rauen, stechenden Karamelgeruch von altem Bier. Die beschriebene Methode ermöglicht es, schnell die typischen Merkmale der Alterung des Bieres hervorzurufen, die normalerweise sehr langsam verlaufen. Die Methode eignet sich deshalb zu dem Studium des Alterungs-Mechanismus.

Шавел, Я.—Проконова, М.—Здвигалова, Д.: Изменения значительных свойств пива при окислении персульфатом калия. Квас. прум., 41, 1995, № 12, стр. 374—379.

Статья занимается изменениями цвета, коллоидной стабильности, вкусовых свойств и аромата пива после окисления его персульфатом калия. Раствор персульфата дозировали в бутылки с пивом (0,01 до 0,05 %) и после закрытия кронен-коркой бутылки нагревались при 30—50 °C в течение 1—3 суток. Добавок персульфата калия выразительно повышал цвет, интенсивность окислительного аромата и понижал коллоидную стабильность. Цвет пива изменялся от желтого до бурого, аромат от сладковатого до толевого вплоть до острого, щипающего и карамельного аромата старого пива.

Описанный метод позволяет быстро вызывать типичные знаки старения пива, которое иначе протекает продолжительное время, что может содействовать исследованию механизма старения.